

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 043**

51 Int. Cl.:
C08L 23/02 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08F 255/00 (2006.01)
C08F 2/50 (2006.01)
C08J 3/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09702670 .2**
96 Fecha de presentación: **07.01.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2235078**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.10.2010**

54 Título: **Polímeros modificados de olefina**

30 Prioridad:
17.01.2008 EP 08150365

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.03.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen , DE

72 Inventor/es:
KUKALEVA, Natalia;
STOLL, Klaus y
SANTI, Marcel

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 377 043 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

Polímeros modificados de olefina

5 La presente invención se relaciona en particular con una composición que comprende un polímero olefínico lineal, un fotoiniciador y un co-aditivo que contiene uno o más enlaces dobles, así como con la resina polimérica modificada de olefina que puede ser obtenida por medio de la reacción de los mismos. Utilizando la presente invención, es posible modificar, es decir, ramificar o entrelazar polipropileno (PP) y otros no entrecruzables por medio de polímeros promedio convencionales.

10 Los polímeros modificados de olefina de la presente invención tienen una Alta Resistencia a la Fusión (HMS por sus siglas en inglés) a través de una adición de fotoiniciadores y de co-aditivos que contienen uno o más enlaces dobles y a través de la acción de radiación UV. Se entiende por Resistencia a la Fusión como la "tensión" máxima que puede ser aplicada al fundido polimérico sin ruptura y esta "tensión" es proporcional a un producto de la máxima fuerza posible de estiramiento y la máxima velocidad posible de estiramiento del fundido. La fuerza de estiramiento se correlaciona con la rigidez del fundido y la velocidad de estiramiento correspondiente a la extensibilidad del fundido, o la dureza. Naturalmente, estas dos propiedades - rigidez y dureza ya sea en estado fundido o sólido -
15 tienden a ser inversamente proporcionales, es decir, la rigidez decae dramáticamente con el incremento dureza/extensibilidad.

La presente invención provee un método simple y económico para la fabricación de polímero modificado de olefina fundido que tiene un balance mejorado de rigidez y extensibilidad. En términos más generales, la invención se relaciona con el proceso de producir un fundido polimérico con cualquier balance deseado de rigidez - extensibilidad.

20 El polipropileno (PP) como un polímero versátil es sometido constantemente a desarrollos adicionales con el objetivo de incrementar los niveles de sus propiedades mecánicas. Sin embargo, su aplicación se limita en diferentes tecnologías de procesamiento, donde los fundidos poliméricos se estiran, por ejemplo, en termoformado, recubrimiento por extrusión, soplado de película, extrusión de espuma, moldeo por soplado e hilado de fibra/filamento. La estrecha ventana de procesamiento y/o la reducida velocidad de salida/operación resultan de la debilidad del fundido de polipropileno que fácilmente se rasga bajo tensión, mientras las moléculas lineales se deslizan entre sí sin mucha restricción. La presencia de ramificaciones de cadena larga en polímeros favorece el entrecruzamiento de las cadenas y conduce a un incremento en la rigidez y extensibilidad del fundido, como es evidente a partir de la comparación del comportamiento de los fundidos de "Polietileno de baja Densidad Lineal" (LLDPE) lineal y el "Polietileno de Baja Densidad " (LDPE) ramificado en el estiramiento. Hasta la fecha, las tecnologías existentes de catalizadores de Ziegler-Natta y metaloceno no tienen soluciones fáciles para síntesis de
25 PP ramificado de cadena larga (o LLDPE).

30 En principio sin embargo, durante el proceso de producción, es posible mejorar la resistencia del fundido del PP por medio de una ruta alternativa, por ejemplo, ampliando la Distribución de Peso Molecular (MWD por sus siglas en inglés). Esto se puede lograr por medio de la polimerización de propileno en los múltiples reactores conectados. Pero tales modificaciones pueden ser aplicadas únicamente por el productor durante el proceso de fabricación, y por lo tanto, permanece restringido a las plantas de producción.

35 En general, la ampliación de la MWD no produce como resultado una mejora de las propiedades del fundido de polímeros lineales, por ejemplo, adelgazamiento por corte, pero, a menudo, afecta adversamente las propiedades mecánicas en el estado sólido, especialmente, el módulo. Como una posible solución para gran parte de las aplicaciones de moldeo por inyección, se ha desarrollado el así llamado Polipropileno de Reología Controlada (CRPP por sus siglas en inglés). El CRPP se caracteriza por un alto Índice de Fluidez dl Fundido (MFI por sus siglas en inglés), bajo Peso Molecular (MW por sus siglas en inglés) y estrechando la Distribución de Peso Molecular (MWD). Este polímero se elabora por degradación, usualmente ayudado por peróxido, de grados regulares del reactor de PP. Sin embargo, en la mayoría de las aplicaciones (excepto para fibras), donde los polímeros se estiran por encima de sus temperaturas de fusión, el CRPP no es capaz de ofrecer un rendimiento deseable de procesamiento. Parece que para lograr un mejor balance de la capacidad de procesamiento del fundido polimérico y las propiedades finales del polímero en el estado sólido, una introducción de ramificaciones de cadena larga sobre la columna vertebral polimérica lineal es una mejor solución. Hasta la fecha, la ramificación del polipropileno está limitada a una modificación post-reactor.

40 Las tecnologías post-reactor existentes para la producción de polipropileno de HMS caen dentro de dos categorías principales:

a) irradiación de alta energía con o sin monómeros/oligómeros funcionales como se describe por ejemplo en US-A-4.916.198, USA-5.554.668 y US-A-2006/0.128.824;

b) procesamiento reactivo en los estados sólido o fundido que involucra peróxidos y/o monómeros/oligómeros funcionales como se describe por ejemplo en US-A-5.416.169, US-A-6.951.904, US-A-2007/0.004.861.

5 El proceso de radiación de alta energía implica (se basa en) el uso de aceleradores de haces de electrones o generadores de rayos gamma y requiere de medios costosos para control y protección de la radiación. Durante la irradiación, no se puede evitar alguna degradación del polímero; los grados irradiados tienen a menudo un color afectado extensibilidad reducida del fundido.

10 El procesamiento reactivo ayudado por peróxido en los estados sólido y fundido requiere desactivación posterior exhaustiva por peróxidos. Inevitablemente, quedan aún pequeños residuos de peróxido en el polímero después de la desactivación y pueden reaccionar con algunos co-aditivos y/o colorantes, que pueden ser introducidos en la formulación en etapas de procesamiento adicionales. También se sabe, que las morfologías finales de polímeros procesados en forma reactiva no son estables, lo cual, a su vez, afecta las propiedades de los artículos finales.

En forma más detallada, la presente invención se relaciona con una composición que comprende los Componentes

(A) al menos un polímero olefínico lineal,

15 (B) de 0,05 a 2 %, preferiblemente de 0,1 a 1 %, con relación al peso del Componente (A), de al menos un fotoiniciador, y

(C) de 0,05 a 5 %, preferiblemente de 0,5 a 2 %, con relación al peso del Componente (A), de al menos un co-aditivo que contienen uno o más enlaces dobles.

Ejemplos del Componente (A) son

20 1. Polímeros de monoolefinas y diolefinas, por ejemplo polipropileno, poliisobutileno, polibut-1-eno, poli-4-metilpent-1-eno, polivinilciclohexano, poliisopreno o polibutadieno, así como polímeros de cicloolefinas, por ejemplo de ciclopteno o norborneno, polietileno, por ejemplo polietileno de alta densidad (HDPE por sus siglas en inglés), polietileno de alto peso molecular y alta densidad (HDPE-HMW por sus siglas en inglés), polietileno de ultra alto peso molecular y alta densidad (HDPE-UHMW por sus siglas en inglés), polietileno de densidad media (MDPE por sus siglas en inglés), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE por sus siglas en inglés).

25 Las poliolefinas, es decir los polímeros de monoolefinas ejemplificados en el párrafo anterior, preferiblemente polietileno y polipropileno, pueden ser preparadas por medio de diferentes métodos, y especialmente por medio de los siguientes métodos:

30 polimerización catalítica utilizando un catalizador que normalmente contiene uno o más de un metal de los grupos IVb, Vb, Vlb o VIII de la Tabla Periódica. Estos metales usualmente tienen uno o más de un ligando, típicamente óxidos, haluros, alcoholatos, ésteres, aminas, alquilos, alquenos y/o arilos que pueden ser ya sea π - o σ -coordinados. Estos complejos metálicos pueden estar en forma libre o fijados sobre sustratos, típicamente sobre cloruro de magnesio activado, cloruro de titanio (III), alúmina u óxido de silicio. Estos catalizadores pueden ser solubles o insolubles en el medio de polimerización. Los catalizadores pueden ser utilizados por sí mismos en la polimerización o se pueden utilizar activadores adicionales, típicamente alquilos metálicos, hidruros metálicos, haluros de alquilo metálicos, óxidos de alquilo metálicos o alquioxanos metálicos, siendo dichos metales elementos de los grupos Ia, IIa y/o IIIa de la Tabla Periódica. Los activadores pueden ser modificados convenientemente con grupos éster, éter, amina o silil éter adicionales. Estos sistemas catalizadores son usualmente llamados catalizadores Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), metalloceno o de un solo sitio (SSC por sus siglas en inglés).

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

45 3. Copolímeros de monoolefinas y diolefinas entre sí o con otros vinil monómeros, por ejemplo copolímeros de etileno/propileno, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) and mezclas de los mismos con polietileno de baja densidad (LDPE), copolímeros de propileno/but-1-eno, copolímeros de propileno/isobutileno, copolímeros de etileno/but-1-eno, copolímeros de etileno/hexeno, copolímeros de etileno/metilpenteno, copolímeros de etileno/hepteno, copolímeros de etileno/octeno, copolímeros de etileno/vinilciclohexano, copolímeros de etileno/cicloolefina (por ejemplo COC del tipo etileno/norborneno), copolímeros de etileno/1-olefinas, donde la 1-olefina se genera *in situ*; copolímeros de propileno/butadieno, copolímeros de isobutileno/isopreno, copolímeros de etileno/vinilciclohexeno, copolímeros de etileno/alquil acrilato, copolímeros de etileno/alquil metacrilato, copolímeros de etileno/vinil acetato o copolímeros de etileno/ácido acrílico y sus sales (ionómeros) así como terpolímeros de

etileno con propileno y un dieno tal como hexadieno, dicitropentadieno o etiliden-norborneno; y mezclas de tales copolímeros entre sí y con los polímeros mencionados en 1) más arriba, por ejemplo copolímeros de polipropileno/etileno-propileno, LLDPE/EVA, LLDPE/EAA y copolímeros alternantes o aleatorios de polialquileo/monóxido de carbono y mezclas de los mismos con otros polímeros, por ejemplo poliamidas.

- 5 Los homopolímeros y copolímeros de 1.) - 3.) pueden tener cualquier estereoestructura incluyendo sindiotáctica, isotáctica, hemi-isotáctica o atáctica; donde se prefieren los polímeros isotáticos. También están incluidos los polímeros en estereobloque.

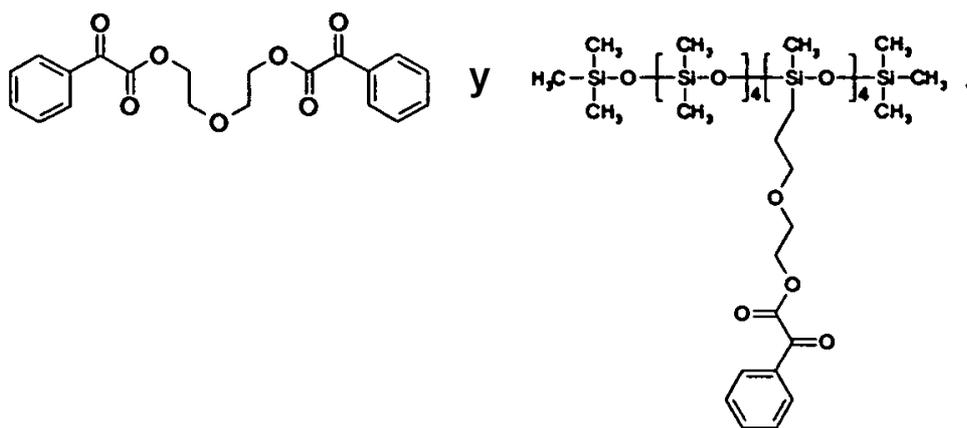
- 10 De acuerdo con una modalidad preferida, el Componente (A) es al menos un polímero olefínico lineal seleccionado de entre el grupo que consiste de homopolímero de polietileno, un homopolímero de polipropileno, un copolímero de polietileno y un copolímero de polipropileno.

El Componente (A) puede ser también una mezcla por ejemplo de dos polímeros lineales de olefina (tal como por ejemplo una mezcla de homopolímero de polipropileno y copolímero aleatorio de polipropileno) en una proporción en peso de por ejemplo 20:1 ó 1:20.

- 15 Los fotoiniciadores (el actual Componente (B)) pueden ser cualquiera de los derivados de benzoína y éter de benzoína; derivados de bencil cetal; derivados de α,α -dialquiloxiacetofenona; derivados de α -aminoalquifenona; derivados de α -hidroxialquifenona; α -sulfonilalquifenonas, óxidos de mono- o bis acilfosfina; sulfuros de acilfosfina; derivados de fenilgloxilato; derivados de O-acil-2-oximino cetona; benzofenona y sus derivados; cetona de Michler y sus derivados; tioxantona y sus derivados; canforquinona, antraquinona y sus derivados; 2-cetocumarina y sus derivados; derivados de trialometiltriazina, especialmente derivados de triclorometil triazina; derivados de α -bromocetona; mezclas de todos los compuestos anteriormente mencionados; y todos los compuestos enlazados a polímero del tipo mencionado anteriormente.

- 25 Los fotoiniciadores preferidos deben ser capaces de sustraer los átomos de hidrógeno propensos de polímeros lineales de olefina (el actual Componente (A)) y/o co-aditivos que contengan uno o más enlaces dobles (el actual Componente (C)) y, preferiblemente, además, proveer radicales libres necesarios para la iniciación de las reacciones de radicales.

En una modalidad preferida, el fotoiniciador es un fotoiniciador unimolecular bifuncional capaz de sustraer hidrógeno y de escindir en radicales libres. Los ejemplos de tales fotoiniciadores son los compuestos del tipo fenilgloxilato como se describe por ejemplo en WO-A-2004/108.799, WO-A-081040650 y US-A-6.048.660. Los siguientes dos compuestos son de interés:

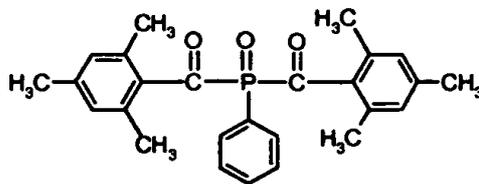


- 30 En otra modalidad preferida, el fotoiniciador es una mezcla de uno o más fotoiniciadores que experimentan una escisión α y uno o más fotoiniciadores que pertenecen al grupo de sustractores de hidrógeno bimolecular. Un ejemplo de tal sistema es una mezcla de benzofenona y un óxido de monoacilfosfina (MAPO por sus siglas en inglés) y/o un óxido de bisacilfosfina (BAPO por sus siglas en inglés).

- 35 Ejemplos de MAPO son óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfina, éster etílico del ácido 2,4,6-trimetilbenzoil-fenilfosfínico, sal potásica del ácido (2,4,6-trimetilbenzoil)-(2'-hidroxibifenil-2-il) fosfínico y un copolímero del óxido de 4-acriloloxi-2,6-dimetilbenzoil-difenilfosfina y n-butilacrilato.

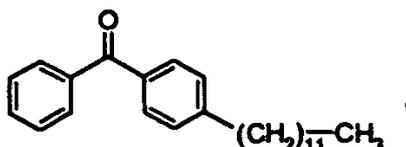
Ejemplos de BAPO son óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina y 1,10-bis[óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfina)]-decano.

Se prefiere el uso del óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina de la fórmula



que se encuentra comercialmente disponible como IRGACURE 819 (RTM), opcionalmente en combinación con una benzofenona sustituida o no sustituida. Una benzofenona particular preferida es 4-dodecilbenzoilbenceno de la fórmula

5



Otros ejemplos adecuado del tipo benzofenona son divulgados por ejemplo en US-A-2004/033.317.

Las mezclas de benzofenona y BAPO muestran un incremento sinérgico de la fuerza del fundido. Un exceso de benzofenona produce como resultado una ganancia rápida de rigidez del fundido, mientras que un exceso de derivados de óxido de acilfosfina conduce a un aumento tanto de la rigidez como de la extensibilidad del fundido. También es posible un incremento en la extensibilidad del fundido que ocurre únicamente sin ningún cambio significativo en la rigidez del fundido.

10

La relación entre benzofenona y BAPO varía dependiendo de la aplicación pretendida y puede ser por ejemplo de 1:10 a 10:1. Un balance conveniente de "rigidez/extensibilidad" de la resina polimérica final de olefina se logra cuando la relación de benzofenona con respecto a BAPO es por ejemplo de 1:1 a 1:5.

15

En otra modalidad preferida, el fotoiniciador es cualquier tipo de sustractor de hidrógeno bimolecular tal como benzofenona, cetona de Michler, tiioxantona o una mezcla de los mismos.

El siguiente listado general indica fotoiniciadores adecuados:

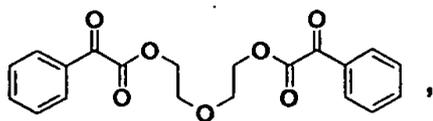
canfor quinona; benzofenona, derivados de benzofenona, tales como 2,4,6-trimetilbenzofenona, 2-metilbenzofenona, 3-metilbenzofenona, 4-metilbenzofenona, 2-metoxycarbonilbenzofenona 4,4'-bis(clorometil)benzofenona, 4-clorobenzofenona, 4-fenilbenzofenona, 3,3'-dimetil-4-metoxi-benzofenona, [4-(4-metilfeniltio)fenil]-fenilmetanona, metil-2-benzoilbenzoato, 3-metil-4'-fenilbenzofenona, 2,4,6-trimetil-4'-fenilbenzofenona, 4,4'-bis(dimetilamino)-benzofenona, 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona; compuestos cetal, como por ejemplo benzildimetilcetal; acetofenona, derivados de acetofenona, por ejemplo α -hidroxialquil fenil cetonas o α -hidroxialquil fenil cetonas, tales como por ejemplo 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propanona, 1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona, 1-(4-dodecilbenzoil)-1-hidroxi-1-metiletano, 1-(4-isopropilbenzoil)-1-hidroxi-1-metil-etano, 1-[4-(2-hidroxietoxi)-fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propan-1-ona; 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-benzil]-fenil}-2-metil-propan-1-ona; 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenoxi]-fenil}-2-metil-propan-1-ona; dialcoxiacetofenonas, α -hidroxi- o α -aminoacetofenonas, por ejemplo (4-metiltiobenzoil)-1-metil-1-morfolinoetano, (4-morfolinobenzoil)-1-benzil-1-dimetilaminopropano, (4-morfolinobenzoil)-1-(4-metilbencil)-1-dimetilaminopropano, (4-(2-hidroxietil)aminobenzoil)-1-bencil-1-dimetilaminopropano, (3,4-dimetoxibenzoil)-1-bencil-1-dimetilaminopropano; 4-aroil-1,3-dioxolanos, benzoil alquil éteres y bencil cetal, por ejemplo dimetil bencil cetal, ésteres fenilgloxálicos y derivados de los mismos, por ejemplo éster 2-(2-hidroxi-etoxi)-etilico del ácido oxo-fenil-acético, ésteres dimericos fenilgloxálicos, por ejemplo éster 1-metil-2-[2-(2-oxo-2-fenil-acetoxi)-propoxi]-etilico del ácido oxo-fenil-acético, ésteres de oxima, por ejemplo 1,2-octanodiona 1-[4-(feniltio)fenil]-2-(O-benzoiloxima), etanona 1-[9-etil-6-(2-metilbenzoil)-9H-carbazol-3-il]-1-(O-acetiloxima), 9H-tioxanten-2-carboxaldehído 9-oxo-2-(O-acetiloxima), per-ésteres, por ejemplo, per-ésteres benzofenona tetracarboxílicos como se describe por ejemplo en EP-A-126.541, óxidos de monoacil fosfina, por ejemplo óxido de (2,4,6-trimetilbenzoil)difenilfosfina, éster del ácido etil (2,4,6 trimetilbenzoil fenil) fosfínico; óxidos de bisacilfosfina, por ejemplo óxido de bis(2,6-dimetoxi-benzoil)(2,4,4-trimetilpentil)fosfina, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-2,4-dipentoxifenilfosfina, óxidos de trisacilfosfina, halometiltriazinas, por ejemplo 2-[2-(4-metoxi-fenil)-vinil]-4,6-bis-triclorometil-[1,3,5]triazina, 2-(4-metoxi-fenil)-4,6-bis-triclorometil-[1,3,5]triazina, 2-(3,4-dimetoxi-fenil)-4,6-bis-triclorometil-[1,3,5]triazina, 2-metil-4,6-bis-triclorometil-[1,3,5]triazina, sistemas hexaarilbisimidazol / coinciadores, por ejemplo ortoclorohexafenil-bisimidazol combinado

40

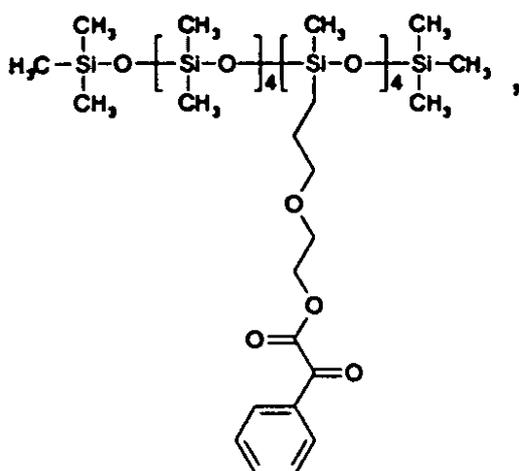
con 2-mercaptobenzotiazol, compuestos ferroceno, o titanocenos, por ejemplo bis(ciclopentadienil)-bis(2,6-difluoro-3-pirril-fenil)titanio.

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención el Componente (B) es al menos un fotoiniciador seleccionado de entre el grupo que consiste de derivados de fenilglioxalato, derivados de óxido de acilfosfina y derivados de benzofenona; en particular el derivado de fenilglioxilato de la fórmula

5



el derivado de fenilglioxilato de la fórmula



óxido de bis[2,4,6-trimetilbenzoil]-fenilfosfina y 4-dodecilbenzoilbenceno.

10 Los fotoiniciadores adecuados como el actual Componente (B) son conocidos y pueden ser preparados en analogía con métodos conocidos; algunos se encuentran comercialmente disponibles.

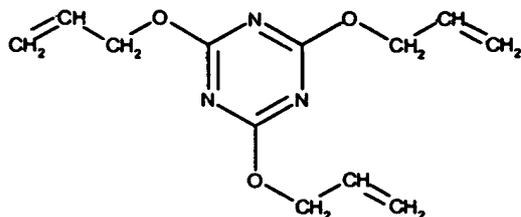
Sorprendentemente, se ha encontrado que la presencia de un co-aditivo que contiene uno o más enlaces dobles (Componente (C)) permite desplazar el balance entre degradación y reacciones para aumentar el peso molecular de polímeros lineales de olefina hacia la recombinación y, por lo tanto, hacia la ramificación de la poliolefina deseada, que se refleja eventualmente en un incremento en la resistencia del fundido.

15

Los ejemplos de co-aditivos adecuados que contienen uno o más enlaces dobles, preferiblemente 2 a 4 enlaces dobles, en particular 3 enlaces dobles, son derivados de eteno, derivados de propeno, derivados de ácido acrílico, derivados de ácido metacrílico y derivados dieno así como mezclas apropiadas de los mismos. Los ejemplos de co-aditivos incluyen en particular diacrilatos de etilén glicol, propilén glicol, neopentil glicol, hexametilén glicol o bisfenol-A, o los correspondientes dimetacrilatos; trimetilolpropano triacrilato, trimetilolpropano trimetacrilato, pentaeritritol triacrilato o el correspondiente tetraacrilato; 4,4'-bis(2-acrililoxietoxi)difenilpropano, vinil acrilato, divinil benceno, trialilcianurato, trialilisocianurato, dialil bisfenol-A así como hidrocarburos olefínicos tales como 1,7-octadieno, 1,9-decadieno y trivinilciclohexano (TVCH por sus siglas en inglés).

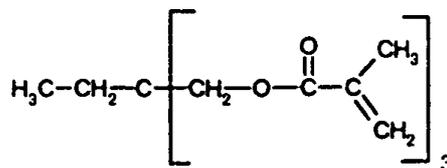
20

Se prefieren trialilcianurato de la fórmula



25

y trimetilolpropano trimetacrilato de la fórmula



- 5 Las composiciones o las resinas poliméricas de olefina de acuerdo con la presente invención pueden contener también por ejemplo 0,001 a 10 %, preferiblemente 0,01 a 5 %, con relación al peso del Componente (A), de al menos un aditivo convencional, en particular un estabilizador para protección contra la degradación durante la mezcla, la formación del compuesto, cualquier procesamiento adicional y el uso final pretendido de la aplicación.

Se pueden añadir aditivos convencionales antes y/o después de la irradiación.

Los ejemplos de aditivos convencionales adecuados se enlistan a continuación.

10 1. Antioxidantes

1.1. Monofenoles alquilados, por ejemplo 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol, 2-tert-butil-4,6-dimetilfenol, 2,6-di-tert-butil-4-etilfenol, 2,6-di-tert-butil-4-n-butilfenol, 2,6-di-tert-butil-4-isobutilfenol, 2,6-diciclopropil-4-metilfenol, 2-(α -metilciclohexil)-4,6-dimetilfenol, 2,6-dioctadecil-4-metilfenol, 2,4,6-triciclohexilfenol, 2,8-di-tert-butil-4-metoximetilfenol, nonilfenoles que son lineales o ramificados en las cadenas laterales, por ejemplo, 2,6-di-nonil-4-metilfenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metilundec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metilheptadec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metiltridec-1'-il)fenol y mezclas de los mismos.

- 15

1.2. Alquiltiometilfenoles, por ejemplo 2,4-dioctiltiometil-6-tert-butilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-metilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-etilfenol, 2,6-di-dodeciltiometil-4-nonilfenol.

20 1.3. Hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas, por ejemplo 2,6-di-tert-butil-4-metoxifenol, 2,5-di-tert-butilhidroquinona, 2,5-di-tert-amilhidroquinona, 2,6-difenil-4-octadeciloxifenol, 2,6-di-tert-butilhidroquinona, 2,5-di-tert-butil-4-hidroxianisol, 3,5-di-tert-butil-4-hidroxianisol, 3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil estearato, bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil) adipato.

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

25 1.5. Tiodifenil éteres hidroxilados, por ejemplo 2,2'-tiobis(6-tert-butil-4-metilfenol), 2,2'-tiobis(4-octilfenol), 4,4'-tiobis(6-tert-butil-3-metilfenol), 4,4'-tiobis(6-tert-butil-2-metilfenol), 4,4'-tiobis(3,6-di-secamifenol), 4,4'-bis(2,6-dimetil-4-hidroxifenil)-disulfuro.

30 1.6. Alquilidenbisfenoles, por ejemplo 2,2'-metilenbis(6-tert-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilenbis(6-tert-butil-4-etilfenol), 2,2'-metilenbis[4-metil-6-(α -metilciclohexil)-fenol], 2,2'-metilenbis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metilenbis(6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metilenbis(4,6-di-tert-butilfenol), 2,2'-etilidenbis(4,6-di-tert-butilfenol), 2,2'-etilidenbis(6-tert-butil-4-isobutilfenol), 2,2'-metilenbis[6-(α -metilbencil)-4-nonilfenol], 2,2'-metilenbis[6-(α,α -dimetilbencil)-4-nonilfenol], 4,4'-metilenbis(2,6-di-tert-butilfenol), 4,4'-metilenbis(6-tert-butil-2-metilfenol), 1,1-bis(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 2,6-bis(3-tert-butil-5-metil-2-hidroxibencil)-4-metilfenol, 1,1,3-tris(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 1,1-bis(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-3-n-dodecilmercaptobutano, etilén glicol bis[3,3-bis(3'-tert-butil-4'-hidroxifenil)butirato], bis(3-tert-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)diciclopentadieno, bis[2-(3'-tert-butil-2'-hidroxifenil)-5'-metilbencil]-6-tert-butil-4-metilfenil]tereftalato, 1,1-bis-(3,5-dimetil-2-hidroxifenil)butano, 2,2-bis(3,5-ditert-butil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-4-n-dodecilmercaptobutano, 1,1,5,5-tetra-(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)pentano.

40 1.7. Compuestos O-, N- y S-bencilo, por ejemplo éter 3,5,3',5'-tetra-tert-butil-4,4'-dihidroxidibencil éter, octadecil-4-hidroxi-3,5-dimetilbencilmercaptoacetato, tridecil-4-hidroxi-3,5-di-tert-butilbencilmercaptoacetato, tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)amina, bis(4-tert-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)ditiotereftalato, bis(3,5-ditert-butil-4-hidroxibencil)sulfuro, isoocetil-3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilmercaptoacetato.

- 1.8. Malonatos hidroxibencilados, por ejemplo dioctadecil-2,2-bis(3,5-di-tert-butil-2-hidroxibencil)malonato, di-octadecil-2-(3-tert-butil-4-hidroxi-5-metilbencil)malonato, di-dodecilmercaptoetil-2,2-bis(3,5-ditert-butil-4-hidroxibencil)malonato, bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]-2,2-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)malonato.
- 5 1.9. Compuestos hidroxibencil aromáticos, por ejemplo 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno, 1,4-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)-2,3,5,6-tetrametilbenceno, 2,4,6-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)fenol.
- 10 1.10. Compuestos triazina, por ejemplo 2,4-bis(octilmercapto)-6-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenoxi)-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenoxi)-1,2,3-triazina, 1,3,5-tris(3,5-ditert-butil-4-hidroxibencil)isocianurato, 1,3,5-tris(4-tert-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)isocianurato, 2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifeniletil)-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hexahidro-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-diciclohexil-4-hidroxibencil)isocianurato.
- 15 1.11. Bencilfosfonatos, por ejemplo dimetil-2,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilfosfonato, dietil-3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilfosfonato, dioctadecil-3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilfosfonato, dioctadecil-5-tert-butil-4-hidroxi-3-metilbencilfosfonato, la sal de calcio del monoetil éster del ácido 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilfosfónico.
- 1.12. Acilaminofenoles, por ejemplo 4-hidroxilauranilida, 4-hidroxistearanilida, octil N-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)carbamato.
- 20 1.13. Ésteres del ácido β -(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilén glicol, 1,2-propanodiol, neopentil glicol, tiodietilén glicol, dietilén glicol, trietilén glicol, pentaeritritol, tris(hidroxietyl)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietyl)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.
- 25 1.14. Ésteres del ácido β -(5-tert-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propiónico con alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilén glicol, 1,2-propanodiol, neopentil glicol, tiodietilén glicol, dietilén glicol, trietilén glicol, pentaeritritol, tris(hidroxietyl)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietyl)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano; 3,9-bis[2-{3-(3-tert-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propioniloxi}-1,1-dimetiletil]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]-undecano.
- 30 1.15. Ésteres del ácido β -(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilén glicol, 1,2-propanodiol, neopentil glicol, tiodietilén glicol, dietilén glicol, trietilén glicol, pentaeritritol, tris(hidroxietyl)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietyl)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.
- 35 1.16. Ésteres del ácido 3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil acético con alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilén glicol, 1,2-propanodiol, neopentil glicol, tiodietilén glicol, dietilén glicol, trietilén glicol, pentaeritritol, tris(hidroxietyl)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietyl)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.
- 40 1.17. Amidas del ácido β -(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propiónico por ejemplo N,N'-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil)hexametilendiamida, N,N'-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil)trimetilendiamida, N,N'-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidrazida, N,N'-bis[2-(3-[3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil]propioniloxi)etil]oxamida (Naugard®XL-1, suministrado por Uniroyal).
- 1.18. Ácido ascórbico (vitamina C)
- 45 1.19. Antioxidantes amínicos, por ejemplo N,N'-di-isopropil-p-fenilendiamina, N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-etil-3-metilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-metilheptil)-p-fenilendiamina, N,N'-diciclohexil-p-fenilendiamina, N,N'-difetil-p-fenilendiamina, N,N'-bis(2-naftil)-p-fenilendiamina, N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1-metilheptil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-ciclohexil-N'-fenil-p-fenilendiamina, 4-(p-toluensulfamoil)difenilamina, N,N'-dimetil-N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, difenilamina, N-alildifenilamina, 4-isopropoxidifenilamina, N-fenil-1-naftilamina, N-(4-tert-octilfenil)-1-naftilamina, N-fenil-2-naftilamina, difenilamina octilada, por ejemplo p,p'-di-tert-octildifenilamina, 4-n-
- 50

butilaminofenol, 4-butilaminofenol, 4-nonanoilaminofenol, 4-dodecanoilaminofenol, 4-octadecanoilaminofenol, bis(4-metoxifenil)amina, 2,6-di-tert-butil-4-dimetilaminometilfenol, 2,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilmetano, N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-diaminodifenilmetano, 1,2-bis[(2-metilfenil)amino]etano, 1,2-bis(fenilamino)propano, (o-tolil)biguanida, bis[4-(1',3'-dimetilbutil)fenil]amina, N-fenil-1-naftilamina tert-octilada, una mezcla de tert-butil/tert-octildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de nonildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de dodecildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de isopropil/isohehexildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de tert-butildifenilaminas mono- y dialquiladas, 2,3-dihidro-3,3-dimetil-4H-1,4-benzotiazina, fenotiazina, una mezcla de tert-butil/tert-octilfenotiazinas mono- y dialquiladas, una mezcla de tert-octil-fenotiazinas mono- y dialquiladas, N-alilfenotiazina, N,N,N',N'-tetrafenil-1,4-diaminobut-2-eno.

10 2. Estabilizadores livianos

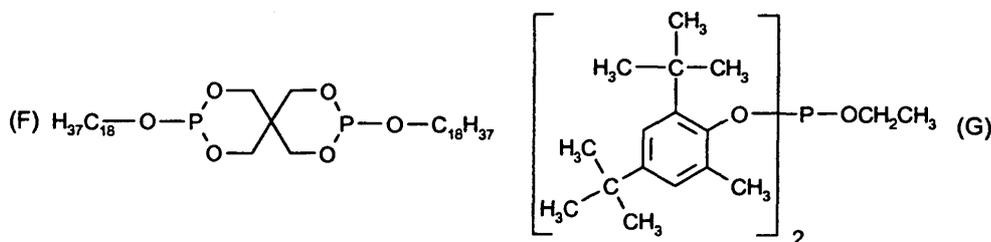
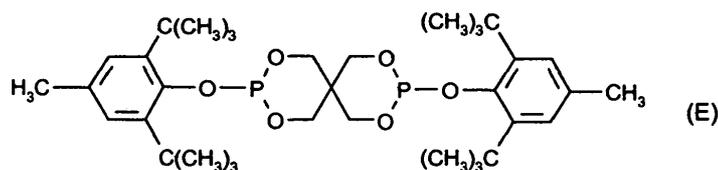
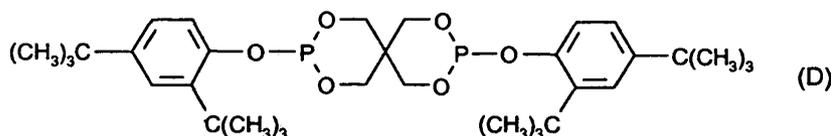
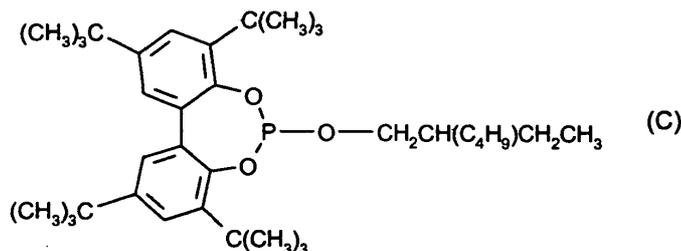
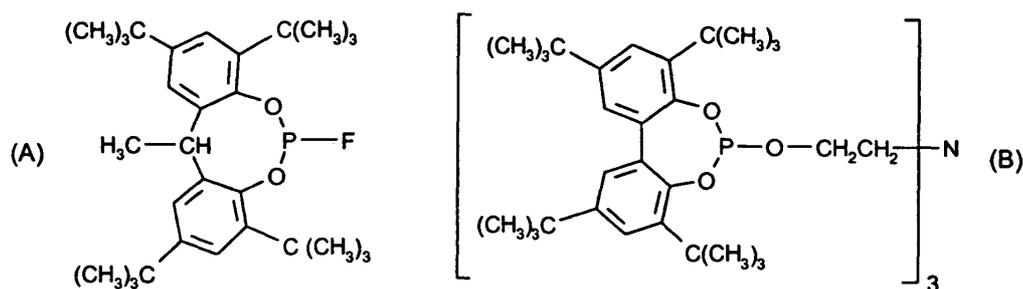
Aminas estéricamente impedidas, por ejemplo : éster del ácido bis(1-undeciloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)carbónico, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)succinato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato, bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil) n-butil-3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilmalonato, el condensado de 1-(2-hidroxietil)-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico, condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-tert-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)nitrotriacetato, tetrakis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butanotetracarboxilato, 1,1'-(1,2-etanodil)-bis(3,3,5,5-tetrametilpiperazinona), 4-benzoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-2-n-butil-2-(2-hidroxil-3,5-di-tert-butilbencil)-malonato, 3-n-octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaespiro[4.5]decano-2,4-diona, bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)sebacato, bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)succinato, condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, el condensado de 2-cloro-4,6-bis(4-n-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, el condensado de 2-cloro-4,6-di-(4-n-butilamino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, 8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaespiro[4.5]decano-2,4-diona, 3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)pirrolidin-2,5-diona, 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)pirrolidin-2,5-diona, una mezcla de 4-hexadeciloxi- y 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, un condensado de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-ciclohexilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, un condensado de 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina así como 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (CAS Reg. No. [136504-96-6]); un condensado de 1,6-hexanodiamina y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina así como N,N-dibutilamina y 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (CAS Reg. No. [192268-64-7]); N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimida, N-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimida, 2-undecil-7,7,9,9-tetrametil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-espiro-[4,5]decano, un producto de reacción de 7,7,9,9-tetrametil-2-cicoundecil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-espiro-[4,5]decano y epíclorohidrina, 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)oxicarbonil)-2-(4-metoxifenil)etano, N,N'-bis-formil-N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina, un diéster del ácido 4-metoximetilenoalónico con 1,2,2,6,6-pentametil-4-hidroxipiperidina, poli[metilpropil-3-oxi-4-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)]siloxano, un producto de reacción del copolímero de anhídrido de ácido maléico- α -olefina con 2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiperidina o 1,2,2,6,6-pentametil-4-aminopiperidina, 2,4-bis[N-(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-N-butilamino]-6-(2-hidroxietil)amino-1,3,5-triazina, 1-(2-hidroxil-2-metilpropoxi)-4-octadecanoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 5-(2-etilhexanoil)oximetil-3,3,5-trimetil-2-morfolinona, Sanduvor (Clariant; CAS Reg. No. 106917-31-1), 5-(2-etilhexanoil)oximetil-3,3,5-trimetil-2-morfolinona, el producto de reacción de 2,4-bis[(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-piperidin-4-il)butilamino]-6-cloro-s-triazina con N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina), 1,3,5-tris(N-ciclohexil-N-(2,2,6,6-tetrametilpiperazin-3-ona-4-il)amino)-s-triazina, 1,3,5-tris(N-ciclohexil-N-(1,2,2,6,6-pentametilpiperazin-3-one-4-il)-amino)-s-triazina.

3. Desactivadores metálicos, por ejemplo N,N'-difeniloxamida, N-salicilal-N'-saliciloil hidrazina, N,N'-bis(saliciloil)hidrazina, N,N'-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidrazina, 3-saliciloilamino-1,2,4-triazol, bis(benciliden)oxalil dihidrazida, oxanilida, isoftaloil dihidrazida, sebacoil bisfenilhidrazida, N,N'-diacetiladipoil dihidrazida, N,N'-bis(saliciloil)oxalil dihidrazida, N,N'-bis(saliciloil)tiopropionil dihidrazida.

4. Fosfitos y fosfonitos, por ejemplo trifenil fosfito, difenilalquil fosfitos, fenildialquil fosfitos, tris(nonilfenil) fosfito, trilaureil fosfito, trioctadecil fosfito, diestearilpentaeritritol difosfito, tris(2,4-di-tert-butilfenil) fosfito, diisododecil pentaeritritol difosfito, bis(2,4-di-tert-butilfenil)pentaeritritol difosfito, bis(2,4-di-cumilfenil)pentaeritritol difosfito, bis(2,6-di-tert-butil-4-metilfenil)pentaeritritol difosfito, diisodeciloxipentaeritritol difosfito, bis(2,4-di-tert-butil-6-metilfenil)-pentaeritritol difosfito, bis(2,4,6-tris(tert-butilfenil)pentaeritritol difosfito, triestearil sorbitol trifosfito, tetrakis(2,4-di-tert-butilfenil)4,4'-bifenil difosfonito, 6-isooctiloxi-2,4,8,10-tetra-tert-butil-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, bis(2,4-di-tert-butil-6-metilfenil)metil fosfito, bis(2,4-di-tert-butil-6-metilfenil)etil fosfito, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-tert-butil-12-metil-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, 2,2',2"-nitrido-[trietiltris(3,3',5,5'-tetra-tert-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfito], 2-etilhexil(3,3',5,5'-tetra-tert-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfito, 5-butil-5-etil-2-(2,4,6-tri-tert-butilfenoxi)-1,3,2-dioxafosfirano.

Se prefieren especialmente los siguientes fosfitos:

Tris(2,4-di-tert-butilfenil) fosfito (Irgafos®168, Ciba Specialty Chemicals Inc.), tris(nonilfenil) fosfito,



5

5. Hidroxilamines, por ejemplo N,N-dibencilhidroxilamina, N,N-dietilhidroxilamina, N,N-dioctilhidroxilamina, N,N-dilaurilhidroxilamina, N,N-ditetradecilhidroxilamina, N,N-dihexadecilhidroxilamina, N,N-dioctadecilhidroxilamina, N-hexadecil-N-octadecilhidroxilamina, N-heptadecil-N-octadecilhidroxilamina, N,N-dialquilhidroxilamina derivada de amina hidrogenada de sebo.

10 6. Nitronas, por ejemplo, N-bencil-alfa-fenilnitrona, N-etil-alfa-metilnitrona, N-octil-alfa-heptilnitrona, N-lauril-alfa-undecilnitrona, N-tetradecil-alfa-tridecilnitrona, N-hexadecil-alfa-pentadecilnitrona, N-octadecil-alfa-heptadecilnitrona, N-hexadecil-alfa-heptadecilnitrona, N-ocatadecil-alfa-pentadecilnitrona, N-heptadecil-alfa-heptadecilnitrona, N-octadecil-alfa-hexadecilnitrona, nitrona derivada de N,N-dialquilhidroxilamina derivada de amina hidrogenada de sebo.

15 7. Tiosinergistas, por ejemplo dilauril tiodipropionato, dimistil tiodipropionato, diestearil tiodipropionato o diestearil disulfuro.

8. Depuradores de peróxido, por ejemplo ésteres de ácido β-tiodipropiónico, por ejemplo los lauril, estearil, miristil o tridecil ésteres, mercaptobencimidazol o la sal de zinc de 2-mercaptobencimidazol, dibutilditiocarbamato de zinc, dioctadecil disulfuro, pentaeritritol tetrakis(β-dodecilmercapto)propionato.

5 9. Co-estabilizadores básicos, por ejemplo melamina, polivinilpirrolidona, dicianodiamida, trietil cianurato, derivados de urea, derivados de hidracina, aminas, poliamidas, poliuretanos, sales de metal alcalino y sales de metal alcalinotérreo de ácidos grasos superiores, por ejemplo estearato de calcio, estearato de zinc, behenato de magnesio, estearato de magnesio, ricinoleato de sodio y palmitato de potasio, pirocatecolato de antimonio o pirocatecolato de zinc.

10 10. Agentes de nucleación, por ejemplo sustancias inorgánicas, tales como talco, óxidos metálicos, tales como dióxido de titanio u óxido de magnesio, fosfatos, carbonatos o sulfatos, preferiblemente, de metales alcalinotérreos; compuestos orgánicos, tales como ácidos mono- o policarboxílicos y las sales de los mismos, por ejemplo ácido 4-tert-butilbenzóico, ácido adípico, ácido difenilacético, succinato de sodio o benzoato de sodio; compuestos poliméricos, tales como copolímeros iónicos (ionómeros). Se prefieren especialmente 1,3:2,4-bis(3',4'-dimetilbenciliden)sorbitol, 1,3:2,4-di(parametil-dibenciliden)sorbitol, y 1,3:2,4-di(benciliden)sorbitol.

11. Agentes de relleno y de refuerzo, por ejemplo carbonato de calcio, silicatos, fibras de vidrio, perlas de vidrio, asbestos, talco, caolín, mica, sulfato de bario, óxidos metálicos e hidróxidos, harina de madera y harinas o fibras de otros productos naturales, fibras sintéticas.

15 12. Otros aditivos, por ejemplo plastificantes, lubricantes, emulsificantes, pigmentos, aditivos reológicos, catalizadores, agentes de control de flujo, abrillantadores óptico, agentes ignífugos, agentes antiestáticos y agentes espumantes.

20 13. Benzofuranonas e indolinonas, por ejemplo aquellas divulgadas en la patente de los Estados Unidos No. 4.325.863; en la patente de los Estados Unidos No. 4.338.244; en la patente de los Estados Unidos No. 5.175.312; en la patente de los Estados Unidos No. 5.216.052; en la patente de los Estados Unidos No. 5.252.643; DE-A-4316611; DE-A-4316622; DE-A-4316876; EP-A-0589839, EP-A-0591102; EP-A-1291384 o 3-[4-(2-acetoxietoxi)fenil]-5,7-di-tert-butilbenzofuran-2-ona, 5,7-di-tert-butil-3-[4-(2-estearoiloxietoxi)fenil]benzofuran-2-ona, 3,3'-bis[5,7-di-tert-butil-3-(4-[2-hidroxietoxi]fenil)benzofuran-2-ona], 5,7-di-tert-butil-3-(4-etoxifenil)benzofuran-2-ona, 3-(4-acetoxi-3,5-dimetilfenil)-5,7-di-tert-butilbenzofuran-2-ona, 3-(3,5-dimetil-4-pivaloiloxifenil)-5,7-di-tert-butilbenzofuran-2-ona, 3-(3,4-dimetilfenil)-5,7-di-tert-butilbenzofuran-2-ona, 3-(2,3-dimetilfenil)-5,7-di-tert-butilbenzofuran-2-ona, 3-(2-acetil-5-isooctilfenil)-5-isooctil-benzofuran-2-ona.

De acuerdo con una modalidad preferida adicional de la presente invención, el polímero modificado de olefina contiene uno o más de los siguientes aditivos convencionales:

30 Auxiliares de procesamiento, agentes de nucleación, agentes antiestáticos, retardantes de llama, agentes espumantes químicos, colorantes, pigmentos, rellenos y combinaciones de los mismos.

Aditivos convencionales particularmente preferidos son fosfitos o fosfonitos como por ejemplo los definidos bajo el ítem 4 anterior, antioxidantes como por ejemplo los definidos bajo los ítems 1.1 a 1.19 anteriores, en particular antioxidantes fenólicos, y derivados de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina como por ejemplo los definidos bajo el ítem 2 más arriba.

35 En general, se pueden añadir aditivos convencionales al polímero de olefina antes o después de la modificación en cualquier etapa.

La invención también incluye todos los artículos moldeados o extruidos que contienen al polímero de olefina modificado de acuerdo con la invención.

40 Otra modalidad de la presente invención es un proceso para la preparación de una resina polimérica modificada de olefina, que comprende la preparación de un artículo polimérico sólido elaborado de una composición que contiene los Componentes (A), (B) y (C) como se definió anteriormente, y que tiene un espesor igual o menor a 3 mm, preferiblemente 10 µm a 3 mm, en particular 100 µm a 2 mm; exponer el artículo polimérico a una luz de 200 a 800 nm, preferiblemente 200 a 600 nm, con una dosis de radiación de 0,5 a 10 J/cm² y a una temperatura por debajo de la temperatura de fusión del artículo polimérico inicial.

45 El artículo polimérico del proceso anterior está preferiblemente en la forma de gránulos.

Los Componentes (A), (B) y (C) son preferiblemente elaborados en una extrusora de doble tornillo o de un solo tornillo a una temperatura de 170 a 250 °C y bajo un gas inerte.

Se prefiere el uso de una lámpara de descarga de gas dopada con Galio para la exposición a la luz.

La dosis de radiación es preferiblemente de 0,5 a 10 J/cm² y la distancia de la lámpara al artículo que va a ser irradiado es convenientemente de 5 a 150 cm.

Se hace preferiblemente la exposición a temperatura ambiente, por ejemplo de 20° a 25°C.

Se puede llevar a cabo la exposición en atmósfera de aire.

- 5 Los ejemplos que se presentan más adelante ilustran la invención con mayor detalle. Todos los porcentajes y las partes son en peso, a menos que se establezca otra cosa.

Materiales utilizados:

- 10 El copolímero de polipropileno utilizado en los siguientes ejemplos es Copolímero Aleatorio de Polipropileno con Etileno RB501 BF (MFR = 1,9 g/10 min de acuerdo con la norma ISO 1133/ ASTM D1238 (230°C/2,16 kg), disponible de Borealis).

El polietileno lineal de baja densidad utilizado en los siguientes ejemplos es Polietileno Lineal de Baja Densidad LL4004EL (MFR = 3,6 g/10 min de acuerdo con la norma ISO 1133/ ASTM D1238 (190°C/2,16 kg), disponible de Exxon-Mobil).

- 15 El homopolímero de polipropileno utilizado en los siguientes ejemplos es Homopolímero de Polipropileno A 10 TB (MFR = 3 g/10 min de acuerdo con la norma ISO 1133/ ASTM D1238 (230°C/2,16 kg) disponible de Polychim Industries).

Ejemplo 1:

- 20 Preparación de gránulos: Se hace una premezcla de copolímero aleatorio de polipropileno en un mezclador Henschel FM/A10 de alta velocidad con 0,25 % de óxido de bis[2,4,6-trimetilbenzoil]-fenilfosfina, 0,25 % de 4-dodecilbenzoil-benceno y 1 % de trialilcianurato y se elabora un compuesto en una extrusora de doble tornillo Berstorff ZE 25x32D bajo atmósfera de nitrógeno (velocidad de flujo: 25 ml/min). La temperatura del barril es de 180°C para todas las zonas y la temperatura medida del fundido es de 185°C. Se utiliza un tornillo tipo estándar; la velocidad del tornillo y la velocidad de la alimentación son de 180 revoluciones por minuto (RPM) y 6 kg/hora, respectivamente. Se enfría un solo estante extruido pasándolo a través de un baño de agua y se lo corta en gránulos
25 utilizando un granulador de tipo PRIMO 60E de Rieter Automatik.

Los gránulos resultantes tienen una forma cilíndrica con las siguientes dimensiones promedio:

el diámetro menor de ovalo base es de 1,8 mm, el diámetro mayor es de 2,5 mm y la altura del cilindro es de 1,8 mm.

- 30 Desde la mezcla hasta la exposición a la radiación UV, se mantiene el material ya sea en bolsas negras o/y en los contenedores de cartón cerrados para evitar la (des)activación prematura de los fotoiniciadores.

- 35 Procedimiento de exposición a la radiación UV: La exposición a la radiación UV se hace con un dopado estatutario de Galio (tipo "G"; una lámpara de descarga de gas UVASPOT 400/T; Dr. Höhle AG). Se diseñan lámparas especiales UVASPOT para exposición de grandes áreas. Se colocan aproximadamente 60 gramos de gránulos preparados como se describió anteriormente en un contenedor poco profundo de tamaño 23 cm x 30 cm x 2 cm elaborado de acero inoxidable pulido y se lo ubica directamente debajo de la lámpara sobre el plano de soporte paralelo al bulbo de la lámpara a una distancia de 30 cm. Se utilizan cuatro tiempos de exposición diferentes: 1, 2, 3 y 4 minutos.

Procedimientos del ensayo:

- 40 Las medidas de la velocidad de flujo del fundido (MFR por sus siglas en inglés) se hacen con un analizador Göttfert MF300 de acuerdo con la norma ISO 1133/ASTM D1238 (230°C/2,16 kg).

- 45 Las mediciones de resistencia del fundido se realizan a 200°C utilizando un analizador Goettfert Rheotens, modelo 71.97 y una extrusora Goettfert de un solo tornillo que opera con una salida de 0,35 kg/hora. En el análisis, se arrastra verticalmente hacia abajo un extruido a través de un dado de 30/2 mm, una hebra de polímero de 100 mm dentro de la zona de contacto entre dos rodillos que giran en dirección opuesta, rotando con una velocidad de aceleración constante de 5 mm/s². Debido a que la aceleración, la velocidad (v, mm/s) de arrastre de la hebra se incrementa continuamente, lo cual, a su vez, se refleja en el incremento en la fuerza de arrastre (F, cN), medida y graficada como curvas de F= f(v) por medio del programa del Rheotens. A cierta velocidad de arrastre

5 (descendente), la fuerza de resistencia en la hebra alcanza el máximo permitido para el polímero, y se presenta una resonancia de arrastre, seguido por el rompimiento de la hebra. Se define la Fuerza de corte del fundido, F_{corte} , comúnmente denominada como Resistencia del Fundido, y la correspondiente velocidad de arrastre hacia abajo, V_{corte} , como las coordenadas Y y X correspondientes al inicio de la resonancia de arrastre sobre lo graficado por las curvas de Fuerza del programa Goettfert.

Las mediciones de resistencia del fundido están descritas en forma análoga en US-A-2007/0004861, párrafos [0065] y [0070].

Los resultados de las mediciones de MFR y de la Resistencia del Fundido se resumen la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1:

Efecto del tiempo de exposición sobre copolímero aleatorio de polipropileno modificado con 0,25 % de óxido de bis[2,4,6-trimetilbenzoil]-fenilfosfina, 0,25 % de 4-dodecilbenzoil-benceno y 1 % de trialilcianurato.					
Parámetro	Tiempo de exposición en min				
	0	1	2	3	4
MFR, [g/10 min]	2,4	2,2	1,75	1,2	0,9
F_{corte} , [cN]	7,6	7,7	9,3	11,3	12,4
V_{corte} , [mm/s]	320	300	345	400	325

10

El Ejemplo 1 ilustra un incremento en F_{corte} que se correlaciona con la rigidez del fundido con un incremento en el tiempo de exposición/dosis de radiación. El incremento observado en F_{corte} se releja por una disminución en los valores de MFR. Además, el ejemplo demuestra que existe una cierta dosis de radiación a la cual F_{corte} y V_{corte} (correspondientes a la extensibilidad del fundido) aumentan al mismo tiempo. Después de que se excede esta dosis, la rigidez del fundido aumenta a expensas de la extensibilidad del fundido.

15

Ejemplo 2:

Se repite el Ejemplo 1 excepto porque se reducen a la mitad las cargas de óxido de bis[2,4,6-trimetilbenzoil]-fenilfosfina, 4-dodecilbenzoil-benceno y trialilcianurato y el tiempo de exposición a la radiación UV es de 2 y 4 minutos.

20

Tabla 2:

Efecto del tiempo de exposición sobre copolímero aleatorio de polipropileno modificado con 0,125 % de óxido de bis[2,4,6-trimetilbenzoil]-fenilfosfina, 0,125 % de 4-dodecilbenzoil-benceno y 0,5 % de trialilcianurato.			
Parámetro	Tiempo de exposición en min		
	0	2	4
MFR, [g/10min]	2,2	2,4	2,3
F_{corte} , [cN]	7,8	8,8	11,2
V_{corte} , [mm/s]	300	330	410

El Ejemplo 2 ilustra un incremento sorprendente en F_{corte} y V_{corte} con los valores no cambiados de MFR, comparado con los valores iniciales de MFR.

Ejemplo 3: Aplicación de espumado.

5 Espumado: Se amasan 40 g de copolímero aleatorio de polipropileno sin modificar o modificado como se describe en el **Ejemplo 1**, tiempo de exposición 4 min, en el Plastograma Brabender PL 2000 con 2 % de un agente espumante químico (Hydrocerol PEX 5008, disponible de Clariant) durante 10 min a 170 °C bajo atmósfera de nitrógeno. Después de amasar, se comprimen los polímeros consecutivamente en dos máquinas de moldeo por compresión, en la primera, a 170 °C con 50 bar durante 3 min, y, en la segunda, a 220°C con 100 bar durante otros 3 min. Después de eso, se libera rápidamente la presión y los gases, formados en el transcurso de la descomposición del Hydrocerol, espuma de las muestras

10 Caracterización microscópica de espumas elaboradas a partir del copolímero aleatorio de polipropileno original y modificado: Se examina la apariencia de las muestras espumadas en el plano de sección transversal por medio de un microscopio electrónico ESEM™ FEI QUANTA 200. Se sabe que los polímeros lineales son difíciles de espumar ya que sus cadenas tienen una capacidad reducida para mantener los vacíos que crecen en la matriz del polímero. De acuerdo con esto, el copolímero aleatorio de polipropileno original se espuma con dificultad. La muestra exhibe únicamente unos pocos agujeros que se forman como resultado del escape de los gases de descomposición. A diferencia del polímero original, el material modificado demuestra un “burbujeo”, que es en la jerga del espumado, una estructura de celda cerrada que es característica de los altos grados de resistencia del fundido al espumado.

15 Cálculo de la densidad de la espuma: Se cortan muestras rectangulares de 44 mm x 60 mm a partir de placas espumadas. El espesor de las placas se mide con un micrómetro. La densidad, ρ , se calcula de acuerdo con $\rho = m/V$, donde m es la masa y V es el volumen de las muestras que han sido cortadas. Los resultados de los cálculos se muestran en la Tabla 3 a continuación.

20 Tabla 3:

Efecto de la modificación sobre la densidad de la espuma.		
No.	Copolímero aleatorio de propileno	Densidad, [kg/m ³]
3-1.	Sin modificar	800
3-2.	Modificado de acuerdo al Ejemplo 1	390

Ejemplo 4:

25 Se repiten el **Ejemplo 1** y el **Ejemplo 2** excepto porque en vez de trialilcianurato, se utiliza trimetilolpropano trimetacrilato como el co-aditivo que contiene enlaces dobles y el tiempo de exposición es de 1 y 3 min. Los resultados se resumen las Tablas 4 y 5.

Tabla 4:

Parámetro	Tiempo de exposición en min		
	0	1	3
MFR, [g/10min]	2,2	0,9	0,7
F _{corte} , [cN]	8,7	10,0	12,0
V _{corte} , [mm/s]	330	370	210

Tabla 5:

Efecto del tiempo de exposición sobre las propiedades del copolímero aleatorio de polipropileno modificado con 0,125 % de óxido de bis[2,4,6-trimetilbenzoil]-fenilfosfina, 0,125 % de 4-dodecilbenzoil-benceno y 0,5 % de trimetilolpropano trimetacrilato.			
Parámetro	Tiempo de exposición en min		
	0	1	3
MFR, [g/10min]	2,1	1,4	1,3
F _{corte} , [cN]	8,5	10,0	11,7
V _{corte} , [mm/s]	310	340	380

5 El **Ejemplo 4** confirma la tendencia para F_{corte} y v_{corte} observada en los Ejemplos 1 y 2. También muestra que un derivado de ácido metacrílico (trimetilolpropano trimetacrilato) puede ser utilizado como un co-aditivo en vez de un derivado de etano (trialilcianurato) y que el anterior es más efectivo que el posterior ya que, con las mismas cargas, se requieren tiempos de exposición más cortos para las formulaciones que contienen trimetilolpropano trimetacrilato para alcanzar los mismo valores de F_{corte}.

Ejemplo 5:

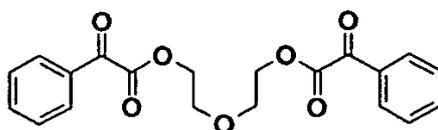
10 Se repite el **Ejemplo 1** excepto porque en vez de trialilcianurato, se utiliza trimetilolpropano trimetacrilato (TMPTMA) como el co-aditivo que contiene enlaces dobles y en vez de la combinación de "óxido de bis[2,4,6-trimetilbenzoil]-fenilfosfina y 4-dodecilbenzoil-benceno", se utiliza un derivado de fenilglioxilato (PG) como se indica en la Tabla 6 como el fotoiniciador. El tiempo de exposición es de 2 min. Los resultados de las mediciones se resumen en la Tabla 6 a continuación.

Tabla 6:

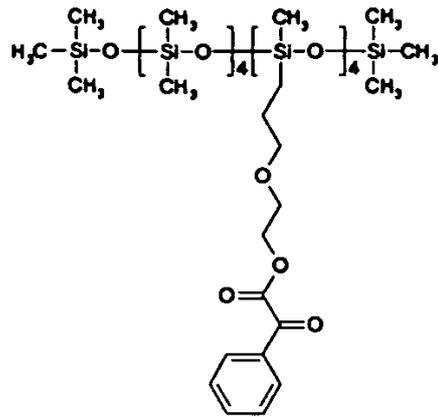
Efecto de la modificación de ésteres de fenilglioxilato sobre el copolímero aleatorio de polipropileno después de 2 min de exposición a la radiación UV				
Nº	Material/Formulación	MFI, [9/10 min]	F _{corte} , [cN]	V _{corte} , [mm/s]
6-1.	Copolímero aleatorio de polipropileno no modificado	1,9	7,0	275
6-2.	Copolímero aleatorio de polipropileno modificado con 1 % de TMPTMA	2,0	6,7	260
6-3.	Copolímero aleatorio de polipropileno modificado con 0,5 % de "PG 1" más 1 % de TMPTMA	0,5	11,5	325
6-4.	Copolímero aleatorio de polipropileno modificado con 1 % de "PG 2" más 1 % de TMPTMA	0,4	13,4	400

15

PG 1:



PG 2:



Los resultados mostrados en la Tabla 6 ilustran un efecto no real de TMPTMA solo sobre cualquier de los dos parámetros medidos.

Ejemplo 6:

5 Preparación de gránulos:

Se preparan gránulos de cinco formulaciones enlistadas más abajo y manipuladas como se describe en el **Ejemplo 1**, excepto porque no se utiliza copolímero aleatorio de polipropileno sino polietileno lineal de baja densidad como el polímero base y la velocidad del tornillo es de 100 - 120 revoluciones por minuto (RPM).

10 La exposición a la radiación UV se lleva a cabo como se describe en el **Ejemplo 1**. El tiempo de exposición es de 2 min.

Las mediciones del Índice de Flujo del Fundido (MFI) se realizan de acuerdo con la norma ISO 1133/ ASTM D1238 (190°C/2,16 kg).

Las mediciones de resistencia del fundido se hacen como se describe en el **Ejemplo 1**, Excepto porque la temperatura del fundido es de 150°C y la velocidad de aceleración de los rodillos del Rheotens es de 15 mm/s².

15 Tabla 7:

Influencia de la concentración de fotoiniciador sobre las propiedades del fundido del polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) antes y después de exposición a la radiación UV durante 2 min.					
Nº	LLDPE que contiene	Exposición	MFI, [g/10 min]	F _{corde} , [cN]	V _{corde} , [mm/s]
	-	No	4,1	5,3	525
	-	Sí	4,1	5,3	500
	1 % de TMPTMA	No	4,3	4,9	540
	1 % de TMPTMA	Sí	4,2	4,7	535
7-1 a.	0,25 % de PI-1, 0,25 % de BP y 1 % de TMPTMA	No	4,4	4,4	480

(continuación)

Influencia de la concentración de fotoiniciador sobre las propiedades del fundido del polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) antes y después de exposición a la radiación UV durante 2 min.					
Nº	LLDPE que contiene	Exposición	MFI, [g/10 min]	F _{corte} , [cN]	V _{corte} , [mm/s]
7-1 b.	0,25 % de PI-1, 0,25 % de BP y 1 % de TMPTMA	Sí	1,3	8,0	320
7-2 a.	0,125 % de PI- 1, 0,125 % de BP y 0,5 % de TMPTMA	No	4,3	4,3	410
7-2 b.	0,125 % de PI- 1, 0,125 % de BP y 0,5 % de TMPTMA	Sí	2,5	6,1	540

PI-1:

Óxido de bis[2,4,6-trimetilbenzoil]-fenilfosfina

5 BP:

4-Dodecilbenzoil-benceno

TMPTMA:

Trimetilolpropano trimetilacrilato

10 La Tabla 7 anterior ilustra un incremento pronunciado en F_{corte}, que se correlaciona con la rigidez del fundido, con una carga mayor de fotoiniciadores acompañada aunque en algunos casos disminuye en la extensibilidad del fundido (V_{corte}). Con una carga inferior, con la misma dosis de radiación, es posible un incremento simultaneo en ambos parámetros.

Ejemplo 7:

15 Se repite el **Ejemplo 1** sin óxido de bis[2,4,6-trimetilbenzoil]-fenilfosfina y estando opcionalmente presente trialilcianurato. Los resultados se resumen en las Tablas 8 y 9.

Tabla 8:

Efecto del tiempo de exposición sobre las propiedades del copolímero aleatorio de polipropileno modificado con 0,5 % de 4-dodecilbenzoil-benceno			
Parámetro	Tiempo de exposición en min		
	0	2	4
MFR, [g/10 min]	1,9	4,1	5,7
F _{corte} , [cN]	9,1	9,2	8,7
V _{corte} , [mm/s]	320	350	330

Tabla 9:

Efecto del tiempo de exposición sobre las propiedades del copolímero aleatorio de polipropileno modificado con 0,5% de 4-dodecilbenzoil-benceno y 1,0 % de trialilcianurato.			
Parámetro	Tiempo de exposición en min		
	0	2	4
MFR, [g/10 min]	2,2	3,5	2,3
F _{corte} , [cN]	8,8	10,9	13,7
V _{corte} , [mm/s]	320	425	180

- 5 Los resultados anteriores muestran que, después de una exposición de radiación UV, solo 4-dodecilbenzoil-benceno (Tabla 8) conduce a la degradación del polímero de la matriz que se refleja en un incremento de 3 veces de MFR después de 4 min de exposición. Por otro lado, una combinación de 4-dodecilbenzoil-benceno y trialilcianurato (Tabla 9) produce una tendencia positiva, ya observada en los **Ejemplos 1 - 6**.

Ejemplo 8:

- 10 Se repite el **Ejemplo 1** excepto porque se varía la relación de cargas de óxido de bis[2,4,8-trimetilbenzoil]-fenilfosfina y 4-dodecilbenzoil-benceno.

Tabla 10:

Efecto del % de exposición de y 1% del tiempo sobre las propiedades del óxido de bis[2,4,6-trimetilbenzoil]-fenilfosfina, trialilcianurato del copolímero aleatorio de polipropileno 0,5% modificado con 0,25 4-dodecilbenzoil-benceno			
Parámetro	Tiempo de exposición en min		
	0	2	4
MFR, [g/10min]	2,5	1,9	1,0
F _{corte} , [cN]	8,2	10,4	13,5
V _{corte} , [mm/s]	330	395	210

Tabla 11:

Efecto del tiempo de exposición sobre las propiedades del copolímero aleatorio de polipropileno modificado con 0,25% del óxido de bis[2,4,6-trimetilbenzoil]-fenilfosfina, 0,125% de 4-dodecilbenzoil-benceno y 1% de trialilcianurato.			
Parámetro	Tiempo de exposición en min		
	0	2	4
MFR, [g/10min]	2.5	1.8	1.0
F _{corte} , [cN]	8.1	9.4	11.9
V _{corte} , [mm/s]	340	350	440

Tabla 12:

Efecto del tiempo de exposición sobre las propiedades del copolímero aleatorio de polipropileno modificado con 0,1% del óxido de bis[2,4,6-trimetilbenzoil]-fenilfosfina, 0,5% de 4-dodecilbenzoil-benceno y 1% de trialilcianurato.			
Parámetro	Tiempo de exposición en min		
	0	2	4
MFR, [g/10min]	2,3	2,5	1,4
F _{corte} , [cN]	8,2	10,9	13,5
V _{corte} , [mm/s]	335	395	175

- 5 Los resultados anteriores muestran que un exceso de 4-dodecilbenzoil-benceno sobre el óxido del bis[2,4,6-trimetilbenzoil]-fenilfosfina (Tablas 10 y 12), cuando se compara con una relación 1:1 de estos fotoiniciadores (Tabla 1, Ejemplo 1), daría como resultado un incremento más rápido en la rigidez del fundido, lo cual significa que se pueden emplear tiempos de exposición más cortos para lograr el mismo valor de F_{corte}. Por otro lado, a través del uso de un exceso del óxido de bis[2,4,6-trimetilbenzoil]-fenilfosfina (Tabla 11), es posible un balance total mejor de la rigidez del fundido y la extensibilidad si se permite el tiempo suficiente de exposición.
- 10

Ejemplo 9:

- Se repite el **Ejemplo 1** excepto porque se utiliza homopolímero de polipropileno como material inicial para la modificación. Se elabora el compuesto a 200 - 210°C. La velocidad del tornillo y la tasa de alimentación son de 150 revoluciones por minuto (RPM) y 8 kg/hora, respectivamente. Las mediciones de resistencia del fundido se realizan a 220°C. Los resultados se resumen en la Tabla 13 a continuación junto con los resultados de MFR.
- 15

Tabla 13:

Efecto del tiempo de exposición sobre las propiedades del homopolímero de polipropileno modificado con 0,25% de óxido del bis[2,4,6-trimetilbenzoil]-fenilfosfina, 0,25% de 4-dodecilbenzoil-benceno y 1 % de trialilcianurato.			
Parámetro	Tiempo de exposición en min		
	0	2	4
MFR, [g/10min]	4,2	2,9	1,6

(continuación)

Efecto del tiempo de exposición sobre las propiedades del homopolímero de polipropileno modificado con 0,25% de óxido del bis[2,4,6-trimetilbenzoil]-fenilfosfina, 0,25% de 4-dodecilbenzoil-benceno y 1 % de trialilcianurato.			
Parámetro	Tiempo de exposición en min		
	0	2	4
F _{corte} , [cN]	5,4	6,7	8,1
V _{corte} , [mm/s]	350	390	480

5 Los resultados anteriores muestran que la modificación de los fotoiniciadores/exposición a la radiación UV, evidente en el incremento de la rigidez del fundido (F_{corte}) y la extensibilidad (v_{corte}), funciona también para el homopolímero de polipropileno.

Ejemplo 10:

Se repite el **Ejemplo 9** excepto porque se utiliza una mezcla 1:1 de homopolímero de polipropileno y de copolímero aleatorio de polipropileno como material inicial para la modificación. La Tabla 14 a continuación resume los resultados.

10

Tabla 14:

Efecto del tiempo de exposición sobre las propiedades de una mezcla 1:1 de homopolímero de polipropileno y de copolímero aleatorio de polipropileno modificada con 0,25% del óxido de bis[2,4,6-trimetilbenzoil]-fenilfosfina, 0,25% de 4-dodecilbenzoil-benceno y 1% de trialilcianurato.			
Parámetro	Tiempo de exposición en min		
	0	2	4
MFR, [g/10min]	3,3	2,5	1,3
F _{corte} , [cN]	6,3	7,4	9,1
V _{corte} , [mm/s]	370	430	500

Los anteriores resultados muestran que las mezclas de homopolímero y copolímero de polipropileno pueden ser modificadas en una forma similar a la de sus componentes.

Ejemplo 11:

15 Se mezcla previamente copolímero de polipropileno e un mezclador de alta velocidad Henschel FM/A10 con 0,25 % de óxido de bis[2,4,6-trimetilbenzoil]-fenilfosfina, 0,25 % de 4-dodecilbenzoil-benceno, 1 % de trialilcianurato y 0,25 % (uno de cada uno) HALS-1, HALS-2 o HALS-3. Se preparan los gránulos de estas formulaciones y se exponen como se describe en el **Ejemplo 1**, siendo el tiempo de exposición de 4 min.

20 Se realizan las m mediciones de Velocidad de Flujo del Fundido (MFR) de acuerdo con la norma ISO 1133/ ASTM D1238 (230°C/2,16 kg) y se resumen en la Tabla 15.

Tabla 15:

Efecto de la presencia de HALS-1, HALS-2 o HALS-3 sobre la MFR del copolímero de polipropileno modificado con 0,25 % de óxido del bis[2,4,6-trimetilbenzoil]-fenilfosfina, 0,25 % de 4-dodecilbenzoil-benceno y 1 % de trialilcianurato antes y después de la exposición a la luz UV.			
N°	Formulación	Exposición	MFR, [g/10 min]
15-1a.	0,25 % de PI-1, 0,25 % de BP, 1 % de TAC + 0,25 % de HALS-1	No	2,9
15-1b.	0,25 % de PI-1, 0,25 % de BP, 1 % de TAC + 0,25 % de HALS-1	Sí	0,8
15-2a.	0,25 % de PI-1, 0,25 % de BP, 1 % de TAC + 0,25 % de HALS-2	No	2,8
15-2b.	0,25 % de PI-1, 0,25 % de BP, 1 % de TAC + 0,25 % de HALS-2	Sí	0,9
15-3a.	0,25 % de PI-1, 0,25 % de BP, 1 % de TAC + 0,25 % de HALS-3	No	3,5
15-3b.	0,25 % de PI-1, 0,25 % de BP, 1 % de TAC + 0,25 % de HALS-3	Sí	1,0

PI-1:

Óxido del bis[2,4,6-trimetilbenzoil]-fenilfosfina

5 BP:

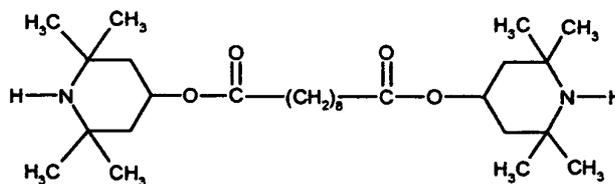
4-Dodecilbenzoil-benceno

TAC:

Triaililcianurato

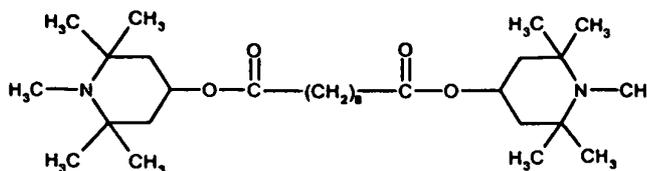
HALS-1:

(TINUVIN 770 (RTM))



HALS-2:

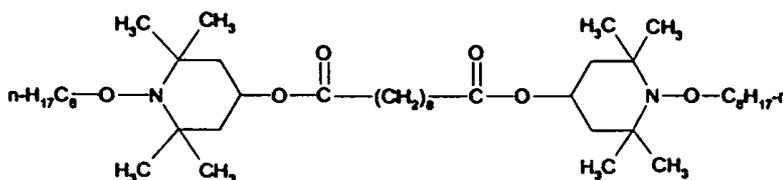
(TINUVIN 765 (RTM))



5

HALS-3:

(TINUVIN 123 (RTM))



10 La Tabla 15 ilustra que HALS-1, HALS-2 o HALS-3 no interfieren con las reacciones de modificación iniciadas por la luz UV.

15 Se comprimen láminas de un milímetro de espesor de los gránulos expuestos utilizando una máquina de moldeo por compresión Suter LP 322 operada a 200°C. Se lleva a cabo un desgaste artificial sobre las muestras moldeadas por compresión en el equipo para la prueba de desgaste de arco de xenón Ci65A de acuerdo con la norma ASTM G26 C. Se miden el Índice de Amarillamiento (YI), de acuerdo con la norma ASTM D 1925, y la diferencia de color, comparado con el valor a 0 horas (ΔE), de acuerdo con la norma ASTM D 2244, utilizando un instrumento Spectraflash SF 600 Plus después de (0), 1000, 2000 y 3000 horas de desgaste. Los resultados se reportan en la Tabla 16.

Tabla 16:

La resistencia al desgaste de las muestras moldeadas por compresión de copolímero de polipropileno irradiado con luz UV modificado con 0,25 % de óxido de bis[2,4,6-trimetilbenzoil]-fenilfosfina, 0,25 % de 4-dodecilbenzoil-benceno, 1 % de trialilcianurato y 0,25% de HALS-1, HALS-2 o HALS-3								
Nº.	Formulación	YI después de				ΔE después de		
		0 hrs	1000 hrs	2000 hrs	3000 hrs	1000 hrs	2000 hrs	3000 hrs
16-1.	0,25 % de PI-1, 0,25 % de BP, 1 % de TAC + 0,25 % de HALS-1	4,3	4,4	4,2	3,8	0,5	0,5	0,6

(continuación)

La resistencia al desgaste de las muestras moldeadas por compresión de copolímero de polipropileno irradiado con luz UV modificado con 0,25 % de óxido de bis[2,4,6-trimetilbenzoil]-fenilfosfina, 0,25 % de 4-dodecilbenzoil-benceno, 1 % de trialilcianurato y 0,25% de HALS-1, HALS-2 o HALS-3								
Nº.	Formulación	YI después de				ΔE después de		
		0 hrs	1000 hrs	2000 hrs	3000 hrs	1000 hrs	2000 hrs	3000 hrs
16-2.	0,25 % de PI-1, 0,25 % de BP, 1 % de TAC + 0,25 % de HALS-2	4,3	3,8	3,6	3,6	0,6	0,6	0,7
16-3.	0,25 % de PI-1, 0,25 % de BP, 1 % de TAC + 0,25 % de HALS-3	5,0	4,8	5,0	4,9	0,3	0,3	0,5

5 La Tabla 16 ilustra que la estabilidad de la luz del copolímero de polipropileno modificado con 0,25 % de óxido de bis[2,4,6-trimetilbenzoil]-fenilfosfina, 0,25 % de 4-dodecilbenzoil-benceno, 1 % de trialilcianurato y 0,25% de HALS-1, HALS-2 o HALS-3 es excelente.

Ejemplo 12:

10 Se repite el procedimiento del **Ejemplo 1** con cargas fijas de 0,25% de óxido de bis[2,4,6-trimetilbenzoil]-fenilfosfina y 0,125% de 4-dodecilbenzoil-benceno en presencia de 1% de los co-aditivos de TAC, 1% de TMPTMA o la mezcla de 0,5% de TAC y 0,5% de TMPTMA, respectivamente. El tiempo de exposición es de 4 min. Los resultados de las mediciones se resumen en las Tablas 17 y 18.

Co-aditivos:

TAC: Trialilcianurato

TMPTMA: Trimetilolpropano trimetilacrilato

Tabla 17:

Efecto de la composición de los co-aditivos sobre las propiedades del copolímero aleatorio de polipropileno modificado con 0,25% del óxido de bis[2,4,6-trimetilbenzoil]-fenilfosfina y 0,125% de 4-dodecilbenzoil-benceno después de 4 min de exposición a la luz UV.			
Nº	Material/Formulación	MFR, [g/10 min]	F _{corte} , [cN]
17-0.	Copolímero aleatorio de polipropileno no modificado	1,9	7,0
17-1.	Copolímero aleatorio de polipropileno modificado que contiene 1 % de TAC	1,0	11,9
17-2.	Copolímero aleatorio de polipropileno modificado que contiene 1 % de TMPTMA	0,7	12,3
17-3.	Copolímero aleatorio de polipropileno modificado que contiene 0,5% de TAC y 0,5% de TMPTMA	0,4	14,4

15

Tabla 18:

Efecto de la composición de los co-aditivos sobre las propiedades del homopolímero de polipropileno modificado con 0,25% del óxido de bis[2,4,6-trimetilbenzoil]-fenilfosfina y 0,125% de 4-dodecilbenzoil-benceno después de 4 min de exposición a la luz UV.			
Nº	Material/Formulación	MFR, [g/10 min]	F _{corte} , [cN]
18-0.	Homopolímero de polipropileno no modificado	3,3	5,6
18-1.	Homopolímero de polipropileno modificado que contiene 1 % de TAC	2,3	6,0
18-2.	Homopolímero de polipropileno modificado que contiene 1 % de TMPTMA	1,4	6,5
18-3.	Homopolímero de polipropileno modificado que contiene 0,5% de TAC y 0,5% de TMPTMA	0,5	12,7

5 Los resultados en las Tablas 17 y 18 muestran que la combinación de tipos alílicos (TAC) y acrílicos (TMPTMA) de co-aditivos tiene un efecto más fuerte sobre la reducción de la MFR que los respectivos co-aditivos individuales alílicos y acrílicos. Se encuentran los mismos resultados para la rigidez del fundido, es decir, F_{corte}.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende los componentes

(A) al menos un polímero olefínico lineal;

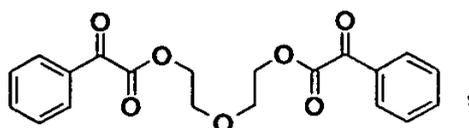
(B) 0,05 a 2 %, con relación al peso del Componente (A), de al menos un fotoiniciador; y

5 (C) 0,05 a 5 %, con relación al peso del Componente (A), de al menos un co-aditivo que contienen uno o más enlaces dobles.

2. La composición de acuerdo a la reivindicación 1, en donde el componente (A) es al menos un polímero olefínico lineal seleccionado de entre el grupo que consiste de un homopolímero de polietileno, un homopolímero de polipropileno, un copolímero de polietileno y un copolímero de polipropileno.

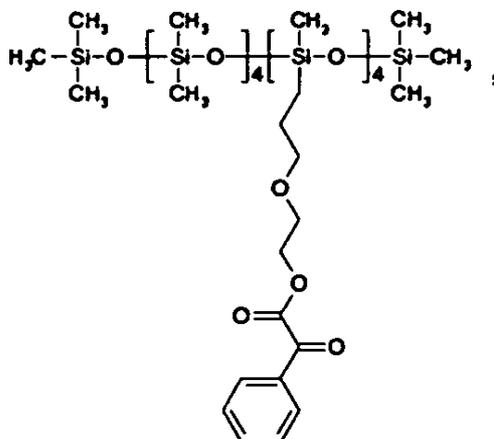
10 3. La composición de acuerdo a la reivindicación 1 ó 2, en donde el componente (B) es al menos un fotoiniciador seleccionado de entre el grupo que consiste de derivados de fenilgloxilato, derivados de óxido de acilfosfina y derivados de benzofenona.

4. La composición de acuerdo a la reivindicación 1, en donde el componente (B) es al menos un fotoiniciador seleccionado de entre el grupo que consiste del derivado de fenilgloxilato de la fórmula



15

el derivado de fenilgloxilato de la fórmula



óxido de bis[2,4,6-trimetilbenzoil]-fenilfosfina y 4-dodecilbenzoilbenceno.

20 5. La composición de acuerdo a la reivindicación 1, en donde el componente (C) es al menos un co-aditivo seleccionado de entre el grupo que consiste de derivados de eteno, derivados de propeno, derivados de ácido acrílico, derivados de ácido metacrílico y derivados de dieno.

6. La composición de acuerdo a la reivindicación 1 ó 4, en donde el componente (C) es al menos un co-aditivo seleccionado de entre el grupo que consiste de trialilcianurato y trimetilolpropano trimetacrilato.

25 7. La composición de acuerdo a la reivindicación 1, que contiene además un aditivo convencional seleccionado de entre el grupo que consiste de fosfitos, fosfonitos, antioxidantes fenólicos y derivados de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

8. Una resina polimérica olefínica modificada obtenible por reacción de los componentes (A), (B) y (C) como la definida en la reivindicación 1.

9. Una resina polimérica olefínica modificada de acuerdo a la reivindicación 8, en donde la reacción se inicia por medio de radiación con luz UV.
10. Un artículo extruido o moldeado que contiene la resina polimérica olefínica modificada de acuerdo a la reivindicación 8.
- 5 11. Un artículo termoformado de espuma, película soplada, artículo moldeado por soplado, fibra, filamento o recubrimiento por extrusión que contiene la resina polimérica olefínica modificada de acuerdo a la reivindicación 8.
12. Una resina polimérica olefínica modificada de acuerdo a la reivindicación 8, que contiene además un aditivo convencional seleccionado de entre el grupo que consiste de fosfitos, fosfonitos, antioxidantes fenólicos y derivados de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina.
- 10 13. Un proceso para la preparación de una resina polimérica olefínica modificada, que comprende la preparación de un artículo polimérico sólido elaborada a partir de una composición que contiene al componente (A), (B) y (C) como se define en la reivindicación 1, y que tiene un espesor igual o menor a 3 mm; la exposición del artículo polimérico a una luz de 200 a 800 nm, con una dosis de radiación de 0,5 a 10 J/cm² y a una temperatura por debajo de la temperatura de fusión del artículo polimérico inicial.
- 15 14. Un proceso polimérico de acuerdo a la reivindicación 13, en donde el artículo polimérico es en forma de gránulo.
15. Un proceso polimérico de acuerdo a la reivindicación 13, en donde la luz tiene una longitud de onda de 200 a 600 nm.
16. Un proceso polimérico de acuerdo a la reivindicación 13, en donde la dosis de radiación es de 0,5 a 10 J/cm².
- 20 17. El uso de una mezcla que contiene los Componentes (B) y (C) como se define en la reivindicación 1 para mejorar la rigidez del fundido y/o la extensibilidad del fundido de un polímero olefínico lineal.