

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 211**

51 Int. Cl.:

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08864762 .3**

96 Fecha de presentación: **12.12.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2225315**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.09.2010**

54 Título: **Absorbedores de UV nanoestructurados**

30 Prioridad:
21.12.2007 EP 07150289

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.04.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 LUDWIGSHAFEN, DE

72 Inventor/es:
DESTRO, Mara;
CIMITAN, Samanta;
LORENZETTI, Cesare y
LAZZARI, Dario

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 379 211 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

Absorbedores de UV nanoestructurados

5 La presente invención se relaciona con una película plástica para uso agrícola o película para empaque que contiene una composición absorbente de la radiación UV que comprende (a1) un óxido metálico en forma de nanopartículas seleccionado de entre los óxidos de los grupos 4 y 12 de la tabla periódica, en donde el óxido metálico es dopado con un elemento dopante seleccionado de entre los grupos 13, 14 y 17 de la tabla periódica, preferiblemente seleccionado de entre In, Ga y/o Al, y (b1) una sustancia estabilizante de la luz UV que comprende una amina impedida estéricamente y/o una sustancia absorbente de la radiación UV que comprende una hidroxifenil triazina polimérica; o (a2) un óxido no dopado en forma de nanopartículas y (b2) una sustancia estabilizante de la luz UV que comprende una amina impedida estéricamente sustituida con N-oxígeno, en donde el tamaño promedio de partícula del óxido metálico en forma de nanopartículas (a1) o (a2) es de 10 nm a 120 nm.

15 El uso de absorbedores de radiación UV para la protección de los contenidos de botellas y dentro de películas es bien conocido. Sin embargo existe una tendencia hacia el uso de contenedores claros o ligeramente coloreados. Los contenedores más estéticamente agradables se pueden formar a partir de plásticos claros que también permiten observar los contenidos. Infortunadamente, los contenedores claros y ligeramente coloreados y las películas permiten el paso de porciones significativas de luz ultravioleta, es decir de luz en el rango de aproximadamente 280 hasta aproximadamente 400 nm. Además, existe una tendencia hacia contenedores más livianos y por lo tanto de paredes más delgadas. Los contenedores de paredes delgadas, en virtud a un paso de luz más corto, permitirán que pase más luz UV. Debido a estas tendencias en los empaques existe la necesidad por absorbentes más eficientes de luz UV para uso en esta área.

20 Se sabe sin embargo, por ejemplo a partir de WO 03/099911 que la capacidad de los absorbentes de UV en forma de nanopartículas está restringida ya que ellos no filtran el intervalo completo de la luz UV. Tanto el valor de banda prohibida del óxido metálico como el tamaño de partícula del material son fundamentales para el cubrimiento del rango completo de UV y para la eficiencia de la absorción respectivamente. Además, el tamaño de partícula y la composición exacta del material influye fuertemente sobre las propiedades de los absorbentes de UV en forma de nanopartículas.

30 Adicionalmente, las películas para uso agrícola en particular (por ejemplo películas para invernaderos) son una de las aplicaciones más críticas para los plásticos debido a las duras condiciones en términos de exposición a la radiación solar y los efectos negativos de los pesticidas utilizados para controlar las enfermedades de las plantas. Se han utilizado muchos sistemas de estabilización para proteger al plástico de la radiación ultravioleta en combinaciones con estabilizadores de aminas impedidas o inactivadores de níquel de oxígeno singlete, entre ellos se han utilizado ampliamente los derivados de benzofenonas como Chimassorb 81, benzotriazoles (Tinuvin 326, Tinuvin 327, Tinuvin 328), hidroxifenil triazinas (Cyasorb 1164).

35 Todos estos absorbentes de UV tienen límites en aplicaciones agrícolas: las benzofenonas y benzotriazoles son por ejemplo relativamente volátiles y se pierden rápidamente debido a evaporación o migración fuera de las películas plásticas.

40 Las hidroxifenil triazinas son mucho más persistentes en términos de volatilidad pero sufren de una baja resistencia química contra pesticidas. Por ejemplo, el azufre elemental es ampliamente utilizado en agricultura y tiende a interactuar con materiales plásticos disminuyendo significativamente su vida útil y las hidroxifenil triazinas en particular son rápidamente degradadas incluso en presencia de bajas cantidades de azufre. Se ha supuesto que el azufre puede atacar incluso las aminas impedidas en presencia de luz UV que las desactiva en períodos de tiempo muy cortos.

45 Con base en las anteriores consideraciones, es claro que se requiere de nuevas composiciones estabilizantes con mejor rapidez y absorción de la radiación UV. Recientemente, ha crecido la atención sobre las nanopartículas inorgánicas y se ha reportado el uso de absorbedores de UV en forma de nanopartículas. Los óxidos metálicos en forma de nanopartículas y los absorbedores orgánicos de la radiación UV son por ejemplo descritos en la patente de los Estados Unidos No. 6.337.362 y en WO 96/09348.

50 Sin embargo, semiconductores inorgánicos tradicionales de banda ancha prohibida como el dióxido de titanio muestran un ensanchamiento pronunciado en la banda prohibida cuando las partículas son menores de aproximadamente 100 nm, lo cual significa que la absorción cambia a energías mayores. Infortunadamente este ensanchamiento de la banda prohibida conduce a una peor cobertura de la región de radiación UV del espectro solar. Además, dicho absorbedor de radiación UV no mostró suficiente resistencia contra el azufre, en particular contra los pesticidas que contienen azufre. Además, las películas poliméricas utilizadas en el estado del arte como materiales agrícolas a menudo no proporcionan suficiente protección para los cultivos contra ataques por virus y hongos. Por lo tanto, las composiciones que absorben radiación UV que comprenden óxido inorgánico en forma de

55

nanopartículas y absorbedores orgánicos de radiación UV divulgados en el estado del arte aún deben ser mejorados.

5 Por lo tanto, el objetivo de la presente invención fue el de proporcionar una composición, que pudiera ser convenientemente utilizada como un agente estabilizante de la radiación UV en polímeros inorgánicos. En particular, la composición debe poder mejorar el comportamiento de envejecimiento de un polímero en presencia de pesticidas, particularmente en presencia de pesticidas que contienen azufre. Además, la composición de la presente invención debe ser capaz de estabilizar polímeros, en particular LDPE, contra el envejecimiento con una exposición intensa y/o prolongada a la luz solar.

Además, un objetivo de la invención fue el de proporcionar polímeros, que tuvieran los siguientes beneficios:

- 10 - transparencia óptica;
- protección contra la luz UV en un rango de longitud de onda de 280 nm a 400 nm;
- esencialmente que no haya migración de aditivos;
- resistencia contra el azufre.

15 Los polímeros de la invención deben ser útiles para materiales agrícolas y deben proporcionar protección a los cultivos contra los ataques por virus y hongos. En consecuencia, un grupo preferido de polímeros son películas poliméricas termoplásticas.

Además, un objetivo de la presente invención era el de proporcionar un proceso eficiente para producir óxidos metálicos dopados en forma de nanopartículas.

20 Inesperadamente se encontró que los objetivos mencionados anteriormente pueden ser resueltos por medio de una composición que comprende ya sea un óxido metálico dopado en forma de nanopartículas y un estabilizador/absorbedor orgánico específico de luz UV seleccionado a partir de una amina impedida estéricamente y/o una hidroifeniltriazina polimérica o un óxido no dopado en forma de nanopartículas y un estabilizador orgánico específico de luz UV seleccionado de entre el grupo de aminas impedidas estéricamente sustituida con N-oxígeno.

25 Por consiguiente, la presente invención se relaciona con una películas plástica para uso agrícola o una película para empaquetamiento que comprende

(a1) un óxido metálico en forma de partículas seleccionado de entre los óxidos de los grupos 4 y 12 de la tabla periódica, en donde el óxido metálico se dopa con un elemento dopante seleccionado de entre los grupos 13, 14 y 17 de la tabla periódica, preferiblemente seleccionado de entre In, Ga y/o Al, y

30 (b1) una sustancia orgánica estabilizadora de luz UV que comprende una amina impedida estéricamente y/o una sustancia absorbente de radiación UV que comprende una hidroxifeniltriazina polimérica o

(a2) un óxido metálico en forma de partículas seleccionado de entre los óxidos de los grupos 4 y 12, y

(b2) una sustancia orgánica estabilizadora de luz UV que comprende una amina impedida estéricamente sustituida con N-oxígeno.

35 El óxido metálico en forma de nanopartículas (a1) o (a2) se selecciona de entre los óxidos de los grupos 4 (también conocidos como grupo IVA o grupo del titanio) y el grupo 12 (también conocidos como grupo IIB o grupo del zinc) de la tabla periódica, es decir escogido del grupo que comprende Ti, Zr y Hf y del grupo que comprende Zn, Cd y Hg. Además, la presente invención abarca también mezclas de estos óxidos metálicos en el componente (a1) o (a2).

40 En una modalidad preferida el óxido metálico en forma de nanopartículas (a1) o (a2) se selecciona de entre óxido de zinc u óxido de titanio. En particular, el óxido metálico en forma de nanopartículas (a1) o (a2) se selecciona de entre TiO₂ o ZnO.

45 El óxido metálico en forma de nanopartículas se utiliza en la presente invención en dos modalidades diferentes. En la primera modalidad el óxido metálico en forma de nanopartículas se dopa con el elemento de dopaje anteriormente mencionado, preferiblemente con indio (de ahora en adelante denominado como In), galio (de ahora en adelante denominado como Ga) y/o aluminio (de ahora en adelante denominado como Al). El óxido metálico de esta modalidad se denomina como el compuesto (a1). En la segunda modalidad el óxido metálico en forma de

nanopartículas es no dopado. El óxido metálico de esta modalidad se denomina como el compuesto (a2). A menos que se establezca otra cosa el término "óxido metálico en forma de nanopartículas" se refiere a ambas modalidades, es decir al componente (a1) o (a2).

5 En el componente (a1) el óxido metálico en forma de nanopartículas se dopa con un elemento dopante seleccionado del grupo 13 (también conocido como el grupo IIIB o grupo del boro), el grupo 14 (también conocido como el grupo IVB o grupo del carbono) y el grupo 17 (también conocido como el grupo VIIB o grupo halogenuro) de la tabla periódica. Los elementos de dopaje adecuados son por ejemplo boro, aluminio, galio, indio, talio, carbono, silicio, germanio, estaño, plomo, flúor y/o yodo. También es posible el silicio. En una modalidad preferida el elemento de dopaje es preferiblemente seleccionado de entre indio, galio y/o aluminio, en donde el indio y el galio son particularmente preferidos. Además, también son posibles mezclas de los elementos de dopaje anteriormente mencionados.

En general el término "en forma de nanopartículas" significa que el óxido metálico está presente en forma de las así llamadas nanopartículas. En la presente invención nanopartículas puede entenderse como partículas que tienen un tamaño de partícula de menos de 1000 nm.

15 El tamaño promedio de partícula del óxido metálico en forma de nanopartículas (a1) o (a2) es de 10 nm a 120 nm, más preferiblemente de 20 a 110 nm. En otra modalidad se prefiere un tamaño promedio de partícula de 80 a 120 nm y es particularmente preferido un tamaño promedio de partícula de 90 nm a 110 nm. Esta modalidad es particularmente adecuada cuando TiO_2 se utiliza como óxido metálico. En otra modalidad se prefiere un tamaño promedio de partícula de 10 a 50 nm y se prefiere particularmente un tamaño promedio de partícula de 20 nm a 40 nm. Esta modalidad es particularmente adecuada cuando se utiliza ZnO como óxido metálico.

20 En general, los tamaños de partícula de óxidos metálicos se determinan en esta solicitud por medio de Dispersión Dinámica de Luz (DLS) utilizando un Malvern Zeta Nano Sizer. Para el análisis del tamaño de partícula se preparan los óxidos metálicos como soles. Los soles se diluyen en metoxietanol y se sonicán en un baño de ultrasonido durante 10 minutos a una potencia de 1600 watt antes del análisis. La medición del diámetro hidrodinámico dada por el valor promedio z y el índice de polidispersidad se toman como resultados indicativos para el tamaño de las partículas.

Por lo tanto, todos los tamaños de partícula dados en esta solicitud se refieren al tamaño promedio de partícula z determinado por el método de Dispersión Dinámica de la Luz (DLS).

30 En una modalidad preferida el óxido metálico en forma de nanopartículas tiene un índice de polidispersidad (PI) de 0,01 a 0,2, más preferiblemente de 0,05 a 0,15.

35 En una modalidad preferida el óxido metálico dopado en forma de nanopartículas (componente (a1)) comprende un contenido del elemento de dopaje de 0,1 a 15% en peso, preferiblemente de 1 a 14% en peso, más preferiblemente de 3 a 12% en peso, y lo más preferible de 4 a 10% en peso, con base en el peso total del óxido metálico dopado en forma de nanopartículas. Preferiblemente, el óxido metálico dopado en forma de nanopartículas (componente (a1)) comprende un contenido de metal de In, Ga y/o Al del 0,01 al 15% en peso, preferiblemente de 1 a 14 % en peso, más preferiblemente de 3 a 12 % en peso, por ejemplo de 4 a 10 % en peso, con base en el peso total del óxido metálico dopado en forma de nanopartículas.

40 En la primera modalidad de la composición de la presente invención, en donde el componente (a1) se utiliza como óxido metálico dopado en forma de nanopartículas, la composición de la presente invención comprende además una sustancia orgánica de estabilización/absorción de la radiación UV seleccionada entre una amina impedida estéricamente y/o una hidroxifeniltriazina polimérica. En la primera modalidad dicha sustancia orgánica de estabilización/absorción de la radiación UV es denominada como componente (b1).

45 En la segunda modalidad de la composición de la presente invención, en donde se usa el componente (a2) como óxido metálico en forma de nanopartículas, la composición de la presente invención comprende además una sustancia orgánica estabilizante de la radiación UV de una amina impedida estéricamente sustituida con N-oxígeno. En la segunda modalidad dicha sustancia orgánica estabilizante de la radiación UV es denominada como componente (b2).

50 En general, el dopaje de óxidos metálicos tales como ZnO o TiO_2 puede ser logrado por medio del reemplazo de cationes tales como Zn^{2+} o Ti^{4+} con los cationes de elementos de otra valencia tales como Ga, Al y In, induciendo así cambios en sus propiedades eléctricas y ópticas. La eficiencia del elemento de dopaje depende de su electronegatividad y radios iónicos pero está también fuertemente influenciada por el método de síntesis.

La presente invención también está dirigida a un proceso para producir óxido metálico dopado en forma de

nanopartículas. De este modo, un objetivo adicional de la presente invención es un proceso para producir un óxido metálico en forma de partículas seleccionado entre óxido de titanio y óxido de zinc, en donde el óxido metálico es dopado con In, Ga y/o Al, que comprende las etapas de

- (i) proveer un compuesto de titanio o un compuesto de zinc, preferiblemente en forma de una solución de dispersión,
- 5 (ii) añadir una sal de In, Ga y/o Al, seleccionada entre acetatos, nitratos, hidróxidos y halogenuros, preferiblemente en forma de una solución de dispersión,
- (iii) calentar la composición obtenida y
- (iv) aislar los óxidos metálicos resultantes en forma de nanopartículas.

10 Preferiblemente, la etapa (i) comprende óxido de titanio u óxido de zinc o mezclas de los mismos, preferiblemente que tiene el tamaño de partícula promedio preferido anteriormente mencionado. Alternativamente, se pueden utilizar también otras sales de titanio o zinc. En particular, se prefiere $Zn(CH_3COO)_2$. Los compuestos metálicos pueden ser disueltos o dispersados en un disolvente adecuado, preferiblemente en un alcohol, por ejemplo metoxietanol. El uso de metoxietanol permite un mejor control del tamaño de partícula resultante.

15 En la etapa (ii) se añade una sal de In, Ga y/o Al, seleccionada de entre acetatos, nitratos, hidróxidos y halogenuros, halogenuros o mezclas de los mismos, preferiblemente en la forma de una dispersión con la dispersión de la etapa (i). Alternativamente, se pueden añadir sales de In, Ga y/o Al a la dispersión de la etapa (i) como un polvo o los óxidos metálicos y las sales de In, Ga y/o Al se pueden mezclar como polvos y luego ser dispersados.

En la etapa (ii) se prefiere la adición de las siguientes sales:

$Ga(NO_3)_3$ (optionalmente en forma de hidrato) y/o $In(CH_3COO)_3$.

20 En la etapa (iii) se calienta la composición, preferiblemente hasta una temperatura de 70°C a 200°C, más preferiblemente 100 - 170°C. Adicionalmente, se puede realizar el calentamiento bajo presión, por ejemplo bajo una presión de 1,5 a 3 bar, más preferiblemente de 2 a 3 bar. Después de cierto tiempo, por ejemplo 1 minuto a 1 hora, preferiblemente después de 5 a 30 minutos, se disminuye la temperatura, por ejemplo hasta temperatura ambiente.

25 Los óxidos metálicos dopados deseados en forma de nanopartículas se obtienen en la forma de un sol y pueden ser aislados.

30 Los óxidos aislados en forma de nanopartículas tienen preferiblemente el tamaño promedio de partícula definido anteriormente para el componente (a). De este modo, un objetivo adicional de la presente invención es un óxido metálico dopado en forma de nanopartículas, que puede ser obtenido por medio del proceso descrito anteriormente de la presente invención. En una modalidad preferida el óxido metálico dopado en forma de nanopartículas es ZnO dopado con indio. Preferiblemente, el contenido de indio es de 2 a 12% en peso, con base en el peso total del óxido. El óxido de zinc dopado con indio se obtiene preferiblemente en estructura de wurtzita, más preferiblemente que tenga una estructura hexagonal de $P6_3mc$.

Además del óxido metálico en forma de nanopartículas (componente (a1) o (a2)) la composición de la presente invención puede incluir también una amina impedida estéricamente (componente (b1) o (b2)).

35 En general, el término "amina impedida estéricamente" es conocido en el arte. Las aminas impedidas estéricamente son una clase bien conocida de estabilizadores orgánicos de luz UV y a menudo denominados como HALS (estabilizadores de luz de amina impedida). Los ejemplos para aminas adecuadas impedidas estéricamente son los siguientes:

40 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-butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hidroxibencilmalonato, el condensado de 1-(2-hidroxietil)-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico, condensados cíclicos o lineales 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)nitrilotriacetato, tetrakis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butanotetracarboxilato, 1,1'-(1,2-etanodiol)-bis(3,3,5,5-tetrametilpiperazinona), 4-benzoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-2-n-butyl-2-(2-hidroxil-3,5-di-tert-butylbencil)-malonato, 3-n-octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro[4.5]decano-2,4-diona, bis(1-octil-oxi-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

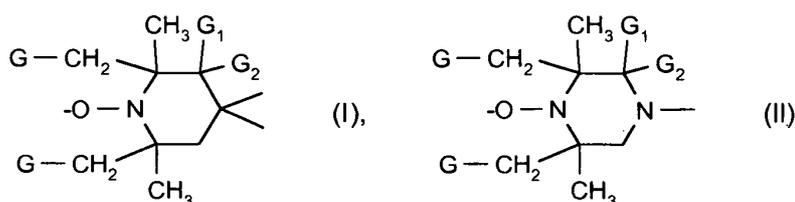
condensado de 2-cloro-4,6-di-(4-n-butilamino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, 8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaespiro[4.5]decano-2,4-diona, 3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)pirrolidin-2,5-diona, 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)pirrolidin-2,5-diona, 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 epiclorohidrina, 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-metoximetilenmalónico con 1,2,2,6,6-pentametil-4-hidroxipiperidina, poli[metilpropil-3-oxi-4-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)]siloxano, un producto de reacción del copolímero de anhídrido de ácido maleico-a-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-hidroxi-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-one-4-il)amino)-s-triazina, 1,3,5-tris(N-ciclohexil-N-(1,2,2,6,6-pentametilpiperazin-3-ona-4-il)amino)-s-triazina.

En una modalidad preferida la amina impedida estéricamente del componente (b1) es una amina impedida estéricamente sustituida con N-oxígeno. En esta modalidad los componentes (b1) y (b2) son iguales.

El término "amina impedida estéricamente sustituida con N-oxígeno" también es conocido en el arte. Se refiere a aminas impedidas estéricamente que contienen un grupo =N-O-

En una modalidad particularmente preferida la amina impedida estéricamente sustituida con N-oxígeno de los componentes (b1) o (b2) es una amina impedida estéricamente sustituida con N-oxígeno de la clase nitroxilo, hidroxilamina, alcóxiamina o hidroxilalcoxiamina. Las aminas impedidas estéricamente sustituidas con N-oxígeno preferidas de la clase nitroxilo, hidroxilamina, alcóxiamina o hidroxilalcoxiamina son conocidas en el arte y están descritas en WO 03/16388 como el componente (i). Todos los compuestos que caen bajo la descripción del componente (i) en WO 03/16388 son incorporados aquí como referencia. En particular, todos los componentes descritos en WO 03/16388 que caen bajo las clases (a') hasta (m') se incorporan como referencia.

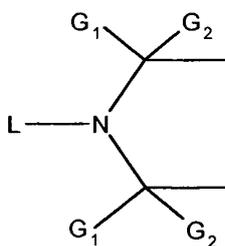
En particular, la amina impedida estéricamente de los componentes (b1) o (b2) es una amina impedida estéricamente de la clase nitroxilo, hidroxilamina, alcóxiamina o hidroxilalcoxiamina que preferiblemente contiene al menos una unidad estructural activa de la fórmula (I) o (II)



en la cual G es hidrógeno o metilo, y

G₁ y G₂, independientemente entre sí, son hidrógeno, metilo o ambos son un sustituyente =O.

También se prefieren las aminas impedidas estéricamente que contienen un grupo de la fórmula

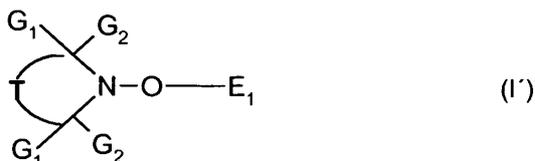


donde G_1 y G_2 son independientemente alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o ambos son pentametileno,

L es O, OH o O- E_1 ; y

E_1 es alquilo $C_1 - C_{18}$, cicloalquilo $C_5 - C_{12}$ o aralquilo $C_7 - C_{15}$; o E_1 es alquilo $C_1 - C_{18}$, cicloalquilo $C_5 - C_{12}$ o aralquilo $C_7 - C_{15}$ cada uno de los cuales está sustituido en la parte alifática por 1 - 3 grupos OH;

- 5 o es una molécula de amina impedida oligomérica o polimérica obtenida a partir de la reacción de un dialquil éster o isocianato con un compuesto de la fórmula (I')



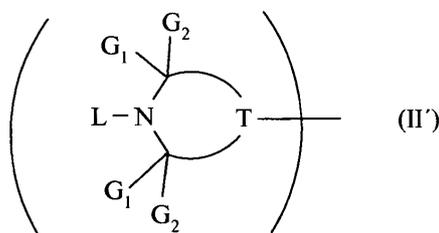
en donde G_1 y G_2 son como se definió anteriormente, y en donde E_1 contiene 1 grupo OH y

- 10 T es $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2-$;

o es un diéster simple o un derivado de uretano de un compuesto de la fórmula (I) en donde E_1 contiene 1 grupo OH y T es $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2-$.

El peso molecular de este componente usualmente está en el rango de 170 - 10000 g/mol, preferiblemente de 500 - 5000 g/mol (número promedio de acuerdo a lo determinado por GPC).

- 15 Convenientemente también se emplean aminas impedidas estéricamente que contengan uno o más de los grupos de la fórmula (II')

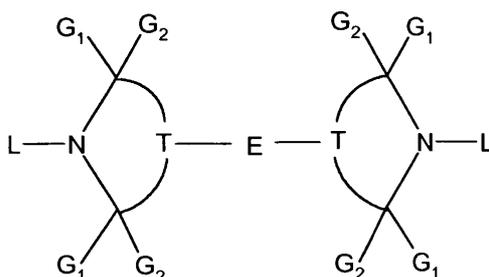


en donde

T es un grupo que forma un anillo de cinco o seis miembros; y

- 20 L, G_1 y G_2 son como se definió anteriormente.

Dos o más grupos nitroxilo de las fórmulas anteriores pueden estar presentes en la misma molécula por medio de enlazamiento a través de la unidad estructural T como se ejemplifica a continuación donde E es un grupo de enlazamiento:



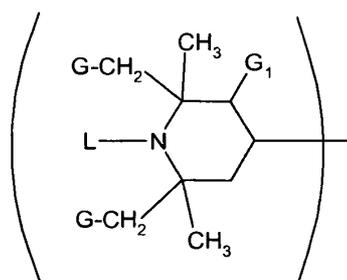
Preferiblemente, G_1 y G_2 son cada uno metilo.

De importancia técnica especial son los compuestos conforme a la fórmula anterior cuando L es O- E_1 y E_1 es metileno-OH, etileno-OH, 2-propileno-OH o 2-metil-2-propileno-OH.

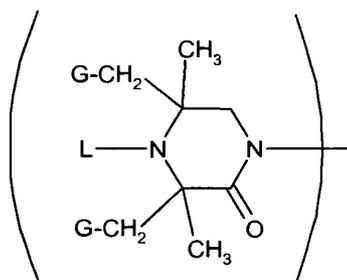
Cuando E_1 no contiene un grupo OH, es preferiblemente alquilo C_1 - C_{18} o ciclohexilo.

- 5 Cuando E_1 contiene 1 grupo OH, es un radical o un diradical centrado en el carbono formado preferiblemente a partir de 2-metil-2-propanol, 2-propanol, 2,2-dimetil-1-propanol, 2-metil-2-butanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 1-nonanol, 1-decanol, 1-dodecanol, 1-octadecanol, 2-butanol, 2-pentanol, 2-etil-1-hexanol, ciclohexanol, ciclooctanol, alil alcohol, fenetil alcohol o 1-fenil-1-etanol; lo más preferible de 2-metilo-2-propanol (= tert-butil alcohol) o ciclohexanol.
- 10 Cuando E_1 contiene 2 grupos OH, es un radical o un diradical centrado en el carbono formado preferiblemente a partir de 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,3-ciclohexanodiol o 1,4-ciclohexanodiol; lo más preferible a partir de 1,4-butanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,3-ciclohexanodiol o 1,4-ciclohexanodiol.
- 15 Cuando E_1 contiene 3 grupos OH, es un radical o diradical centrado en el carbono formado a partir de glicerol, 1,1,1-tris(hidroximetil)metano, 2-etil-2-(hidroximetil-1,3-propanodiol, 1,2,4-butanotriol o 1,2,6-hexanotriol; los más preferible a partir de glicerol, 1,1,1-tris(hidroximetil)metano, 2-etil-2-(hidroximetilil,3-propanodiol.

Las aminas útiles impedidas estéricamente pueden incluir además a aquellas de las fórmulas generales:



y



20

en donde L es como se describió anteriormente y cada uno entre G y G_1 es independientemente seleccionado de entre hidrógeno o metilo. También se incluyen óxidos de amina que contienen más de una amina impedida y más de un óxido de amina saturada por molécula. Se prefieren las aminas impedidas estéricamente de la clase alcoxiamina o hidroxialcoxiamina, es decir aquellas en donde L es -O- E_1 .

25 Los ejemplos para aminas impedidas estéricamente preferidas sustituidas con N-oxígeno son los compuestos

- 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-ciclohexiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-octadecilaminopiperidina;

- bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il) sebacato;

- 2,4-bis[(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)butilamino]-6-(2-hidroxietilamino-s-triazina);
- bis(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il) adipato;
- 2,4-bis[(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-piperidin-4-il)butilamino]-6-cloro-s-triazina;
- 1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-4-octadecanoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

5 Se prefiere particularmente el uso de Tinuvin NOR371 (derivado de triazina) como amina impedida estéricamente sustituida con N-oxígeno (componente (b1) o (b2)).

En la composición de la invención el componente (b1) comprende una amina impedida estéricamente y/o una hidroxifeniltriiazina polimérica.

10 En general, hidroxifeniltriiazinas poliméricas son conocidas en el arte. Usualmente, el término se refiere a compuestos poliméricos que contienen al menos un grupo hidroxifeniltriiazina. Las modalidades preferidas de hidroxifeniltriiazinas poliméricas adecuadas son descritas en WO 2004/104081 que se incorpora aquí como referencia.

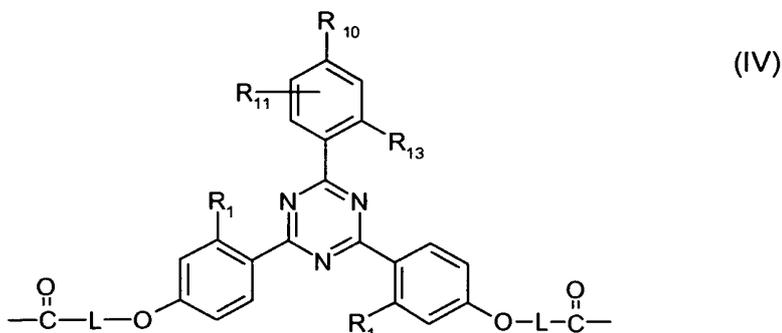
Preferiblemente, en el componente (b1) la hidroxifeniltriiazina polimérica es un oligoéster o poliéster de fórmula (III)



15 en la cual

x es a número de 1 a 50;

A es un grupo de la fórmula (IV)



o tiene uno de los significados dados para T;

20 D es alquileo C₄ - C₁₂ o dicho alquileo sustituido por OH o interrumpido por O o tanto sustituido por OH como interrumpido por O;

L es alquileo C₁ - C₁₈; cicloalquileo C₅ - C₁₂; alquilenilo C₃ - C₁₈; o uno de dichos residuos sustituidos por fenilo, alquilfenilo C₇ - C₁₁, cicloalquilo C₅ - C₁₂, OH, halógeno, alcoxi C₁ - C₁₈, cicloalcoxi C₅ - C₁₂, alqueniloxi C₃ - C₁₈, COOH;

25 los R₁ son independientemente entre sí H, OR₇ o OH, con la condición de que al menos uno entre R₁ o R₁₃ es OH;

los R₇ son independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C₁ - C₁₂ o un radical de fórmula -L-CO-O-R₉;

R₉ es H, alquilo C₁ - C₁₈, hidroxialquilo C₂ - C₁₂;

R₁₀ es hidrógeno, alquilo C₁ - C₄, Cl, fenilo o un grupo -OR₇;

R₁₁ es hidrógeno o metilo;

R₁₃ es hidrógeno, metilo, OH o OR₇; y

T es el residuo acilo divalente de un ácido dicarboxílico alifático o cicloalifático de 13 a 60 átomos de carbono; y que contiene al menos una unidad estructural de fórmula (IV) y al menos una unidad estructural T.

Más específicamente, en el oligoéster o poliéster descritos anteriormente de fórmula (III)

5 D es alquileo C₄ - C₁₂ o alquileo C₄ - C₁₀ interrumpido por O;

L es alquileo C₁ - C₄;

T es el residuo de acilo divalente CO-T'-CO, en donde T' es alquileo C₂₀ - C₅₀ o alquileo C₂₀ - C₅₀ interrumpido por uno o más átomos de oxígeno; o alquileo interrumpido por cicloalquileo C₅ - C₁₂ o por cicloalquilenilo C₅ - C₁₂, cada uno de los cuales está sustituido o no sustituido por alquilo, y T' contiene 20 - 50 átomos de carbono en total;

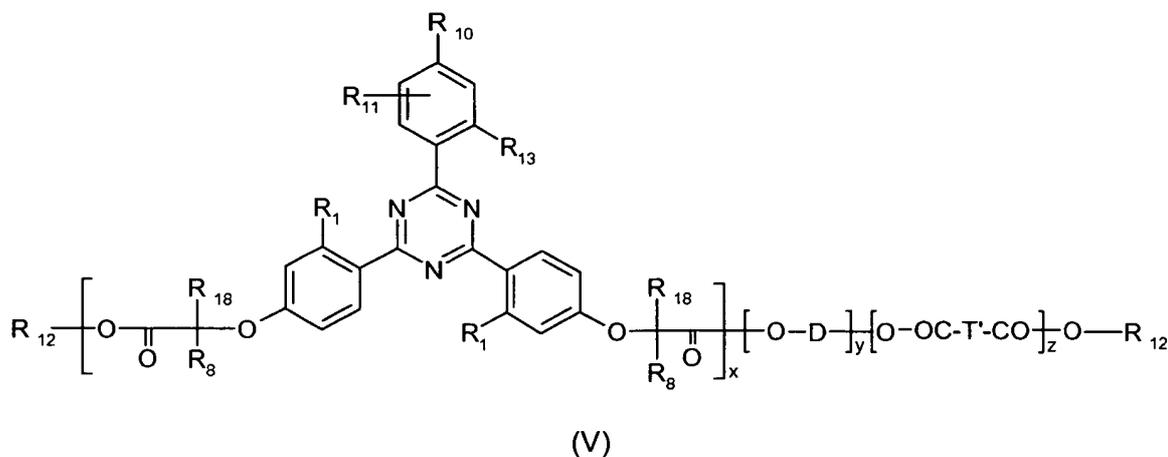
10 los R₇ son hidrógeno o metilo;

R₁₀ es hidrógeno, metilo o un grupo -OR₇;

R₁₁ es hidrógeno;

R₁₃ es hidrógeno, OH o metilo.

15 En una modalidad más preferida la hidroxifeniltriaquina polimérica (componente (b1)) es un oligoéster o poliéster conforme a la fórmula (IV)



en el cual

x es un número de 1 a 20;

el número y es al menos 1 y está en el rango de (x + z - 1) a (x + z + 1);

20 z es un número de 1 a 20; y

R₈ es hidrógeno, alquilo C₁ - C₁₂; cicloalquilo C₅ - C₁₂; alquilenilo C₂ - C₁₂; fenilo; alquilfenilo C₇ - C₁₁; alquilo C₁ - C₁₂ sustituido por fenilo, OH, halógeno; alcoxi C₁ - C₁₈, cicloalcoxi C₅ - C₁₂, alquilenilo C₃ - C₁₈ o COOH; especialmente hidrógeno o alquilo C₁ - C₄;

R₁₂ es hidrógeno o alquilo C₁ - C₈;

25 R₁₈ es hidrógeno o alquilo C₁ - C₄;

D es alquileo C₄ - C₈ o alquileo C₄ - C₁₀ interrumpido por O; y

T' es alquileo C₂₀ - C₅₀ o alquileo C₂₀ - C₅₀ interrumpido por uno o más átomos de oxígeno; o alquileo interrumpido por cicloalquileo C₅ - C₁₂ o por cicloalquilenilo C₅ - C₁₂, cada uno de los cuales está sustituido o no sustituido por alquilo, mientras que T' contiene de 20 - 50 átomos de carbono en total;

5 y todos los otros símbolos son como se definió anteriormente para el éster de fórmula I . Preferiblemente, en la fórmula III anterior x está en el rango de 2 - 50, y el número de unidades estructurales de triazina de la fórmula II con respecto a los residuos de ácido divalente T están entre 1 a 3 y 10 a 1.

10 En general, en la composición de la invención los componentes (a1) y (b1) o (a2) y (b2) están presentes en una cantidad, que es suficiente para las propiedades de absorción deseadas de la radiación. En una modalidad preferida la composición de la presente invención comprende de 10 a 70% en peso del componente (a1) o (a2) y de 30 a 90% en peso del componente (b1) o (b2), más preferiblemente de 20 a 45% en peso del componente (a1) o (a2) y de 55 a 80% en peso del componente (b1) o (b2), en donde los porcentajes en peso dados se refieren al peso total de la composición.

La composición de la presente invención puede ser utilizada como un absorbedor de radiación UV para materiales orgánicos. Por lo tanto, un objetivo adicional de la presente invención es el uso de una composición que comprende

15 (a1) un óxido metálico en forma de partículas seleccionado de entre los óxidos de los grupos 4 y 12 de la tabla periódica, en donde el óxido metálico se dopa con un elemento dopante seleccionado de entre los grupos 13, 14 y 17 de la tabla periódica, preferiblemente seleccionado de entre In, Ga y/o Al, y y

(b1) una sustancia orgánica estabilizadora de luz UV que comprende una amina impedida estéricamente y/o una sustancia absorbente de radiación UV que comprende una hidroxifeniltriazina polimérica

20 o

(a2) un óxido metálico en forma de partículas seleccionado de entre los óxidos de los grupos 4 y 12, y

25 (b2) una sustancia orgánica estabilizadora de luz UV que comprende una amina impedida estéricamente sustituida con N-oxígeno como un absorbedor de radiación UV para materiales orgánicos, preferiblemente para polímeros, en particular para polímeros orgánicos. El término "absorbedor de radiación UV" significa un material que es capaz de absorber luz UV y de estabilizar el material orgánico, preferiblemente al polímero orgánico, contra su degradación por radiación actínica.

De este modo, un objetivo adicional de la presente invención es un polímero que comprende la composición absorbente de radiación UV descrita anteriormente de la invención.

30 El polímero de la presente invención comprende al componente (a) (lo que significa ya sea al componente (a1) o al componente (a2) o mezclas de los mismos) en una cantidad de 0,1 a 3% en peso, preferiblemente de 0,3 a 2% en peso, y lo más preferible de 0,5 a 1,5 % en peso, con base en el peso total del polímero.

35 En una modalidad adicional preferida un polímero de la presente invención comprende al componente (b) (lo que significa ya sea al componente (b1) o al componente (b2) o mezclas de los mismos) en una cantidad de 0,01 a 5 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 4 % en peso, más preferiblemente de 0,5 a 3 % en peso, y lo más preferible de 0,8 a 2 % en peso, con base en el peso total del polímero.

Los polímeros de la presente invención preferiblemente son ópticamente transparentes. En la presente solicitud "ópticamente transparente" significa que al menos 80%, preferiblemente al menos 90% y más preferiblemente al menos 95% de la luz en el rango visible de 450 nm a 800 nm puede pasar a través suyo.

40 Además, los polímeros de la presente invención usualmente son absorbedores de radiación UV. En la presente solicitud "absorbedor de radiación UV" significa que al menos 80%, preferiblemente al menos 90% y más preferiblemente al menos 95% de la luz en el rango de UV de 280 nm a 400 nm no puede pasar a través suyo.

En general la capacidad de absorción de la radiación UV se determina a través de espectroscopía UV - VIS. En esta solicitud se utilizó un espectrómetro UV/VIS Lambda 35 de Perkin Elmer acoplado con una esfera de integración.

45 En general, el término "polímero" se refiere a todos los tipos de materiales termoplásticos poliméricos, en donde se prefieren los polímeros orgánicos. Se pueden utilizar los siguientes polímeros orgánicos:

1. Polímeros de monoolefinas y diolefinas, por ejemplo polipropileno, poliisobutileno, polibut-1-eno, poli-4-metilpent-1-eno, polivinilciclohexano, poliisopreno o polibutadieno, así como polímeros de cicloolefinas, por ejemplo de

ciclopenteno o norborneno, polietileno (que opcionalmente puede ser entrecruzado), por ejemplo polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de alto peso molecular y alta densidad (HDPE-HMW), polietileno de peso molecular ultra alto y alta densidad (HDPE-UHMW), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), (VLDPE) y (ULDPE).

- 5 Poliolefinas, es decir se pueden preparar los polímeros de monoolefinas ejemplificadas en el párrafo anterior, preferiblemente polietileno y polipropileno, por medio de métodos diferentes, y especialmente por medio de los siguientes:
- a) polimerización por radicales (normalmente bajo alta presión y a elevada temperatura).
 - b) 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, éteres, aminas, alquilos, alquenos y/o aros que pueden ser ya sea p o s-coordinados. Estos complejos metálicos pueden estar en forma libre o fija 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 utilizarse por sí mismos en la polimerización o pueden utilizarse otros activadores, típicamente alquilos metálicos, hidruros metálicos, haluros de alquilo metálicos, óxidos de alquilo metálicos o alquinoxanos metálicos, siendo dichos metales elementos de los grupos Ia, IIa y/o IIIa de la Tabla Periódica. Los activadores pueden modificarse convenientemente con otros grupos éster, éter, amina o silil éter. Estos sistemas catalíticos se denominan usualmente, Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), metalloceno o catalizadores de un solo sitio (SSC).
- 10 2. Mezclas de los polímeros citados bajo 1), por ejemplo mezclas de polipropileno con poliisobutileno, polipropileno con polietileno (por ejemplo PP/HDPE, PP/LDPE) y mezclas de diferentes tipos de polietileno (por ejemplo LDPE/HDPE).
- 15 3. Copolímeros de monoolefinas y diolefinas entre sí o con otros monómeros vinílicos, por ejemplo copolímeros de etileno/propileno, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y mezclas de los mismos con polietileno de baja densidad (LDPE), copolímeros de propileno/but-1-eno, copolímeros de propileno/isobutileno, copolímeros de etileno/but-1-eno, copolímeros de etileno/hexeno, copolímeros de etileno/metilpenteno, copolímeros de etileno/hepteno, copolímeros de etileno/octeno, copolímeros de etileno/vinilciclohexano, copolímeros de etileno/cicloolefina (por ejemplo COC de tipo etileno/norborneno), copolímeros de etileno/1-olefinas, donde la 1-olefina es generada *in situ*; copolímeros de propileno/butadieno, copolímeros de isobutileno/isopreno, copolímeros de etileno/vinilciclohexeno, copolímeros de etileno/alquil acrilato, copolímeros de etileno/alquil metacrilato, copolímero 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 etilideno-norborneno; y mezclas de estos copolímeros entre sí y con polímeros citados en 1) más arriba, por ejemplo copolímeros de polipropileno/etileno-propileno, copolímeros de LDPE/etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímeros de LDPE/etileno-ácido acrílico (EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA y copolímeros de polialquileno/monóxido de carbono alternantes o aleatorios y sus mezclas con otros polímeros, por ejemplo poliamidas.
- 20 4. Resinas hidrocarbonadas (por ejemplo C₅ - C₉) incluidas modificaciones hidrogenadas de las mismas (por ejemplo adherentes) y mezclas de polialquilenos y almidón.
- 25 Homopolímeros y copolímeros de 1.) - 4.) pueden tener cualquier estereoestructura incluida sindiotáctica, isotáctica, hemiisotáctica o atáctica; donde los preferidos son los polímeros atácticos. También están incluidos polímeros de estereobloque.
- 30 5. Poliestireno, poli(p-metilestireno), poli(a-metilestireno).
- 35 6. Homopolímeros aromáticos y copolímeros derivados de monómeros vinil aromáticos incluyendo estireno, α-metilestireno, todos los isómeros de vinil tolueno, especialmente p-viniltolueno, todos los isómeros de etil estireno, propil estireno, vinil bifenilo, vinil naftaleno, y vinil antraceno, y mezclas de los mismos. Homopolímeros y copolímeros pueden tener cualquier estereoestructura incluida sindiotáctica, isotáctica, hemi-isotáctica o atáctica; donde los preferidos son los polímeros atácticos. También están incluidos polímeros de estereobloque.
- 40 6a. Copolímeros incluidos los monómeros y comonómeros vinil aromáticos ya mencionados seleccionados de entre etileno, propileno, dienos, nitrilos, ácidos, anhídridos maléicos, maleimidas, acetato de vinilo y cloruro de vinilo o derivados acrílicos y mezclas de los mismos, por ejemplo estireno/butadieno, estireno/acrilonitrilo, estireno/etileno (interpolímeros), estireno/alquil metacrilato, estireno/butadieno/alquil acrilato, estireno/butadieno/alquil metacrilato, estireno/anhídrido maleico, estireno/acrilonitrilo/acrilato de metilo; mezclas de alta resistencia al impacto de copolímeros de estireno y otros polímeros, por ejemplo un poliácrilato, un polímero dieno o un terpolímero de etileno/propileno/dieno; y copolímeros en bloque de estireno tales como estireno/butadieno/estireno,
- 50

estireno/isopreno/estireno, estireno/etileno/butileno/estireno o estireno/etileno/propileno/estireno.

6b. Polímeros aromáticos hidrogenados derivados de la hidrogenación de polímeros mencionados bajo 6.), especialmente incluyendo policiclohexileno (PCHE) preparado por medio de hidrogenación de poliestireno atáctico, a menudo denominado como polivinilciclohexano (PVCH).

5 6c. Polímeros aromáticos hidrogenados derivados de la hidrogenación de los polímeros mencionados bajo 6a.).

Homopolímeros y copolímeros pueden tener cualquier estereoestructura incluyendo sindiotáctica, isotáctica, hemi-isotáctica o atáctica; donde los preferidos son los polímeros atácticos. También están incluidos los polímeros de estereobloque.

10 7. Copolímeros de injerto de monómeros vinil aromáticos tales como estireno o α -metilestireno, por ejemplo estireno sobre polibutadieno, estireno sobre polibutadieno-estireno o copolímeros de polibutadieno-acrilonitrilo; estireno y acrilonitrilo (o metacrilonitrilo) sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y metil metacrilato sobre polibutadieno; estireno y anhídrido maleico sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y anhídrido maleico o maleimida sobre polibutadieno; estireno y maleimida sobre polibutadieno; estireno y alquil acrilatos o metacrilatos sobre polibutadieno; estireno y acrilonitrilo sobre terpolímeros de etileno/propileno/dieno; estireno y acrilonitrilo sobre polialquil acrilatos o polialquil metacrilatos, estireno y acrilonitrilo sobre copolímeros de acrilato/butadieno, así como mezclas de los mismos con los copolímeros enlistados bajo 6), por ejemplo las mezclas de copolímero conocidas como polímeros ABS, MBS, ASA o AES.

20 8. Polímeros que contienen halógeno tales como policloropreno, cauchos clorados, copolímero clorado y bromado de isobutileno-isopreno (halobutil caucho), polietileno clorado o sulfoclorado, copolímeros de etileno y etileno clorado, homo y copolímeros de epiclohidrina, especialmente polímeros de compuestos de vinilo que contienen halógeno, por ejemplo cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, fluoruro de polivinilo, fluoruro de polivinilideno, así como copolímeros de los mismos tales como cloruro de vinilo / cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo / acetato de vinilo o copolímeros de cloruro de vinilideno / acetato de vinilo.

25 9. Polímeros derivados de ácidos α,β -insaturados y derivados de los mismos tales como poliácridatos y polimetacrilatos; polimetil metacrilatos, poliácridamidas y poliácridonitrilos, modificados por impacto con butil acrilato.

10. Copolímeros de los monómeros mencionados bajo 9) entre sí o con otros monómeros insaturados, por ejemplo copolímeros de acrilonitrilo / butadieno, copolímeros de acrilonitrilo / acrilato de alquilo, copolímeros de acrilonitrilo / acrilato de alcoxialquilo o de acrilonitrilo / haluro de vinilo o terpolímeros de acrilonitrilo / metacrilato de alquilo / butadieno.

30 11. Polímeros derivados de alcoholes insaturados y aminas o los derivados de acilo o acetales de los mismos, por ejemplo alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, estearato de polivinilo, benzoato de polivinilo, maleato de polivinilo, polivinil butiral, ftalato de polialilo o polialil melamina; así como sus copolímeros con olefinas mencionadas en 1) más arriba.

35 12. Homopolímeros y copolímeros de éteres cíclicos tales como polialquilén glicoles, óxido de polietileno, óxido de polipropileno o copolímeros del mismo con bisglicidil éteres.

13. Poliacetales tales como polioximetileno y aquellos polioximetilenos que contienen óxido de etileno como un comonómero; poliacetales modificados con poliuretanos termoplásticos, acrilatos o MBS.

14. Óxidos y sulfuros de polifenileno, y mezclas de óxidos de polifenileno con polímeros o poliamidas de estireno.

40 15. Poliuretanos derivados de poliéteres terminados en hidroxilo, poliésteres o polibutadienos por un lado y poliisocianatos alifáticos o aromáticos por el otro, así como precursores de los mismos.

45 16. Poliamidas y copoliamidas derivadas de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o las correspondientes lactamas, por ejemplo poliamida 4, poliamida 6, poliamida 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, poliamida 11, poliamida 12, poliamidas aromáticas que parten de m-xilen diamina y ácido adípico; poliamidas preparadas a partir de hexametildiamina y ácido isoftálico o/y ácido tereftálico y con o sin un elastómero como modificador, por ejemplo poli-2,4,4-trimetilhexametileno tereftalamida o poli-m-fenileno isoftalamida; y también copolímeros en bloque de las poliamidas anteriormente mencionadas con poliolefinas, copolímeros de olefina, ionómeros o elastómeros injertados o químicamente enlazados; o con poliéteres, por ejemplo con polietilén glicol, polipropilén glicol o politetrametilén glicol; así como poliamidas o copoliamidas modificadas con EPDM o ABS; y poliamidas condensadas durante el proceso (sistemas de poliamida RIM).

17. Poliureas, poliimidias, poliamida-imidas, polieterimidias, poliesterimidias, polihidantoinas y polibenzimidazoles.

18. Poliésteres derivados de ácidos dicarboxílicos y dioles y/o de ácidos hidroxicarboxílicos o las correspondientes lactonas, por ejemplo polietilén tereftalato, polibutilén tereftalato, poli-1,4-dimetilolciclohexano tereftalato, polialquilén naftalato (PAN) y polihidroxibenzoatos, así como ésteres de copoliéter en bloque derivados de poliéteres terminados en hidroxilo; y también poliésteres modificados con policarbonatos o MBS.

19. Policarbonatos y carbonatos de poliéster.

20. Policetonas.

21. Polisulfonas, poliéter sulfonas y poliéter cetonas.

22. Polímeros naturales tales como celulosa, caucho, gelatina y homólogos químicamente modificados derivados de los mismos, por ejemplo acetatos de celulosa, propionatos de celulosa y butiratos de celulosa, o los éteres de celulosa tales como metil celulosa; así como colofonias y sus derivados.

23. Mezclas de los polímeros anteriormente mencionados (polimezclas), por ejemplo PP/EPDM, Poliamida/EPDM o ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/acrilatos, POM/PUR termoplástico, PC/PUR termoplástico, POM/acrilato, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 y copolímeros, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS o PBT/PET/PC.

En una modalidad preferida se utiliza polietileno, en donde se prefiere particularmente LDPE. También se prefiere que el polímero de la presente invención consista de polietileno como sustrato polimérico.

Además de la composición absorbente de radiación UV anteriormente mencionada que comprende los componentes (a) y (b), los polímeros de la presente invención pueden incluir adicionalmente otros aditivos.

Ejemplos de aditivos adecuados se describen a continuación.

1. Antioxidantes seleccionados de entre monofenoles alquilados, alquiltiometilfenoles, hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas, tocoferoles, por ejemplo α -tocoferol, β -tocoferol, γ -tocoferol, δ -tocoferol y mezclas de los mismos (vitamina E), tiodifenil éteres hidroxilados, alquilidenedisfenoles, compuestos O-, N- y S-bencilo, malonatos hidroxibencilados, compuestos hidroxibencilo aromáticos, compuestos triazina, bencilfosfonatos, acilaminofenoles, ésteres del ácido b-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono o polihídricos, ésteres del ácido β -(5-tert-butil-4-hidroxil-3-metilfenil)propiónico con alcoholes mono o polihídricos, ésters del ácido β -(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono o polihídricos, ésteres del ácido 3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil acético con alcoholes mono o polihídricos, amidas del ácido β -(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propiónico, ácido ascórbico (vitamina C), antioxidantes amínicos o mezclas de los mismos.

2. Absorbedores de radiación UV y estabilizadores de luz seleccionados de entre 2-(2'-Hidroxifenil)benzotriazoles (por ejemplo 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol, 2-(3',5'-di-tert-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(5'-tert-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-tert-butil-2'-hidroxifenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-secbutil-5'-tert-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-4'-octiloxifenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-tertamil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3',5'-bis-(α,α -dimetilbencil)-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3'-tertbutil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-5'-[2-(2-etilhexiloxi)-carboniletil]-2'-hidroxifenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxicarboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarbonil-etil)fenil)benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-5'-[2-(2-etilhexiloxi)carboniletil]-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3'-dodecil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(3'-tertbutil-2'-hidroxi-5'-(2-isooctiloxicarboniletil)fenil)benzotriazol, 2,2'-metilen-bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-benzotriazol-2-ilfenol]; el producto de transesterificación de 2-[3'-tert-butil-5'-(2-metoxicarboniletil)-2'-hidroxifenil]-2H-benzotriazol con polietilén glicol 300; 2-[2'-hidroxi-3'-(α,α -dimetilbencil)-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenil]benzotriazol; 2-[2'-hidroxi-3'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)5'-(α,α -dimetilbencil)fenil]benzotriazol), además de 2-Hidroxibenzofenonas, ésteres de ácidos benzoicos sustituidos y no sustituidos, acrilatos, compuestos de níquel, oxamidas, 2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazinas, o mezclas de los mismos.

3. Desactivadores metálicos, por ejemplo N,N'-difeniloxamida.

4. Fosfitos y fosfonitos, por ejemplo trifenil fosfito, tris(2,4-di-tert-butilfenil) fosfito (Irgafos®168, Ciba Specialty Chemicals Inc.), tris(nonilfenil) fosfito o mezclas de los mismos.

5. Hidroxilaminas, por ejemplo N,N-dibencilhidroxilamina.

6. Nitronas, por ejemplo, N-bencil-alfa-fenilnitrona.
7. Tiosinergísticos, por ejemplo dilauril tioldipropionato.
8. Depuradores de peróxido, por ejemplo ésteres del ácido β -tioldipropiónico.
- 5 9. Estabilizadores de poliamida, por ejemplo sales de cobre en combinación con yoduros y/o compuestos de fósforo y sales de manganeso divalente.
10. Coestabilizadores básicos, por ejemplo melamina, polivinilpirrolidona, dicianidamida, trietil cianurato, derivados de urea, derivados de hidrazina, aminas, 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 Uno o más de estos aditivos adicionales están usualmente contenidos en una cantidad de 0,01 hasta aproximadamente 10 % en peso, preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 5 % en peso, más preferiblemente en una cantidad de 0,5 a 3 % en peso, con base en el peso total del polímero.

En una modalidad preferida se utiliza Tinuvin 326 (2-(2-hidroxi-3-t-butil-5-metilfenil)-5-clorobenzotriazol) como un aditivo adicional, preferiblemente en una cantidad de 0,5 a 1,0 % en peso, con base en el peso total del polímero.

- 15 Los polímeros de la presente invención pueden ser utilizados en campos técnicos de aplicación tales como vidriado arquitectónico, vidriado para edificaciones y construcciones, vidriado automotriz, vidriado para transportes, películas para uso agrícola y estructuras. Los materiales pueden ser láminas sólidas, láminas monolíticas, láminas para pared doble, láminas para paredes múltiples, láminas planas, láminas corrugadas, películas, películas orientadas o mono o biaxialmente orientadas, películas para laminación, películas de acabado. Campos de aplicación específicos incluyen construcciones para jardines de invierno y pórticos, fachadas, claraboyas, cubiertas y cerramientos para piscinas, estructuras para tejados, bóvedas, pasillos, refugios, señalizaciones, elementos para diseño de interiores y exteriores, sombrillas, ventanas laterales, ventanas traseras, techos panorámicos, invernaderos. En consecuencia, otros objetivos de la presente invención son una película para uso agrícola y una película de empaque que contiene un polímero de la presente invención.
- 20
- 25 Campos de aplicación específicos de películas para uso agrícola son invernaderos, túneles pequeños, películas para protección de las plantas, películas para cubrir el ensilaje de abono, papel prensado, mallas tejidas y no tejidas. Los polímeros preferidos son Polietileno de baja densidad (LDPE), Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y/o copolímeros de Etilo - Acetato de Vinilo. Las películas usualmente comprenden una monocapa o una capa coextruida. El espesor de las películas usualmente varía de 50 a 200 micrómetros.
- 30 Los polímeros de la presente invención son también adecuados para la producción de artículos para empaque. El término empaque abarca contenedores, envolturas y similares para proteger un producto (es decir productos alimenticios o productos manufacturados, refacciones etc.) y cierres tales como tapas para tales contenedores o envolturas. Los polímeros comúnmente utilizados son poliéster, poliamidas, poliolefinas (PP, PE) y copolímeros de etileno y alcohol vinílico, cloruro de vinilideno, y cloruro de vinilo. El espesor de las películas utilizadas para empaquetado puede variar por ejemplo de 50 micrómetros a 500 micrómetros, preferiblemente de 70 a 200 micrómetros.
- 35

- 40 La incorporación de la composición absorbente de radiación UV (que contiene los componentes (a) y (b)) y componentes opcionales adicionales dentro del polímero se lleva a cabo por medio de métodos conocidos tales como mezcla en seco en la forma de un polvo, o mezcla húmeda en la forma de soluciones, dispersiones o suspensiones por ejemplo en un solvente inerte, agua o aceite. La composición absorbente de radiación UV y aditivos opcionales adicionales se puede incorporar, por ejemplo, antes o después del moldeado o también por medio de la aplicación de la composición disuelta o dispersada al material polimérico, con o sin posterior evaporación del solvente o el agente de suspensión/dispersión. La composición se puede añadir directamente dentro del aparato de procesamiento (por ejemplo extrusoras, mezcladoras internas, etc), por ejemplo como una mezcla seca o en polvo o como una solución o dispersión o suspensión o fundido.
- 45

La incorporación se puede realizar en cualquier contenedor que pueda ser calentado equipado con un agitador, por ejemplo en un aparato cerrado tal como un amasadora, un mezclador o un recipiente con agitación. La incorporación se lleva a cabo preferiblemente en una extrusora o en una amasadora. Es irrelevante si el proceso se lleva a cabo en una atmósfera inerte o en presencia de oxígeno.

- 50 La adición de la composición al polímero se puede llevar a cabo en todas las máquinas mezcladoras habituales en las cuales se funde el polímero y se mezcla con los aditivos. Las máquinas adecuadas son conocidas por aquellos

capacitados en el arte. Ellas son predominantemente mezcladoras, amasadoras y extrusoras.

El proceso se lleva a cabo preferiblemente en una extrusora por medio de la introducción del aditivo durante el procesamiento.

5 Las máquinas de procesamiento particularmente preferidas son las extrusoras de un solo tornillo, extrusoras de doble tornillo de rotación contraria y en el mismo sentido, extrusoras de engranaje planetario, extrusoras de anillo o coamasadoras. También es posible utilizar máquinas de procesamiento equipadas con al menos un compartimiento para remoción de gas al cual se le puede acoplar vacío.

10 Las extrusoras y amasadoras adecuadas están descritas, por ejemplo, en Handbuch der Kunststoffextrusion, Vol. 1 Grundlagen, Editors F. Hensen, W. Knappe, H. Potente, 1989, páginas 3 - 7, ISBN:3-446-14339-4 (Vol. 2 Extrusionsanlagen 1986, ISBN 3-446-14329-7). Por ejemplo, la longitud del tornillo es de 1 - 60 pasos de rosca, preferiblemente 20 - 48 pasos de rosca. La velocidad de rotación del tornillo es preferiblemente de 1 - 800 rotaciones por minuto (rpm), muy particularmente preferiblemente 25 - 400 rpm.

15 Los aditivos de la invención y aditivos opcionales adicionales pueden ser añadidos también al polímero en la forma de una mezcla base ("concentrado") que contiene la composición que incluye los componentes (a) y (b) y opcionalmente aditivos adicionales en una concentración de 1 % a 40% y preferiblemente 5 % hasta aproximadamente 20 % en peso, con base en el peso total del concentrado.

A continuación se ilustra la invención por medio de los siguientes ejemplos. Los porcentajes son en peso, si no se establece otra cosa.

Ejemplos

20 **Ejemplo 1: Fabricación de la película 1**

Se introdujeron una cierta cantidad de mezclas madre descritas más abajo por medio de un mezclador turbo (Caccia, Labo 10) con LDPE (Riblene FF-29) que tiene un índice de fusión de 0,6 g/10 min. (190°C / 2,16 Kg) en forma de bolitas. La mezcla fue convertida en una película con un espesor de 200 µm, utilizando una extrusora de soplado (Dolci) operando a una temperatura máxima de 210°C.

25 Se utilizó la mezcla madre A ("MB A"), que es una mezcla madre al 15% que contenía 12% de Tinuvin NOR371 de Ciba® (una amina impedida estéricamente sustituida con N-oxígeno) y 3% de Tinuvin326; en las formulaciones poliméricas la concentración resultante de los dos aditivos es: Ciba® Tinuvin NOR371 al 0,4% y Ciba® Tinuvin 326 al 0,1%.

30 "MB 1A" y "MB 2A" eran mezclas madre que contenían nanopartículas de TiO₂ no dopadas, que tienen tamaños de partícula como se describe más adelante. "MB3" era una mezcla madre de nanopartículas de TiO₂ dopadas con In que tienen un tamaño de partícula como se describe más abajo.

Todas las mezclas madre se concentraron en LDPE.

En la siguiente tabla se reporta el tamaño promedio de partícula de las muestras de TiO₂.

Mezcla madre	Tamaño promedio de partícula (nm)
1A*	280 - 290
2A	90 - 100
3A	90 - 110

35

Utilizando las mezclas madre A, 1A, 2A y 3A se elaboraron las siguientes formulaciones 1 a 4.

Formulación	Cantidad de MB A (g)		Cantidad de MB 1A al 10%		Cantidad de MB 2A al 10%		Cantidad de MB 3A al 10% dopada		Cantidad de LDPE (g)
	g	nt. - %	g	nt. - %	g	nt. - %	g	nt. - %	
1	333,3	3,3	-	-	-	-	-	-	9566,7
2	333,3	3,3	100	1	-	-	-	-	9566,7
3	333,3	3,3	-	-	100	1	-	-	9566,7
4	333,3	3,3					100	1	9566,7

Ejemplo 2: Resultados del desempeño

5 El rendimiento de películas de LDPE de 200 micras obtenidas a partir de las formulaciones 1 a 4 del ejemplo 1 se evaluó después de envejecimiento natural (estación al aire libre ubicada en Bolonia, Italia) y artificial (ATLAS Weatherometer modelo Ci65A, equipado con una lámpara de Xenón de 6500 W (ciclo continuo de luz, temperatura de panel negro = 63°C)) en presencia de pesticidas que contienen azufre o azufre quemado; se monitorearon las propiedades mecánicas en función del tiempo de exposición.

Los resultados se presentan en la tabla a continuación.

ejemplo de referencia

Tratamiento con pesticida	Formulación	Tiempo para elongación del 50% hasta rompimiento (KLys)
Azufre quemado	1*	145
“	2*	170
“	3	210
“	4	230
Pesticida a base de azufre (Vapam)	1*	252
“	2*	294
“	3	325
“	4	350

10

A partir de los resultados anteriores es claro que la incorporación de un absorbedor inorgánico de radiación UV en forma de nanopartículas junto con una HALS sustituida con N-oxígeno, incrementa notablemente la resistencia de la película al envejecimiento incluso en presencia de un tratamiento severo con azufre; el desempeño es incluso mejor cuando se combina el estabilizador de luz con un óxido metálico dopado en forma de nanopartículas.

15 Ejemplo 3: Fabricación de la película 2

20 En un turbomezclador (Caccia, Labo 10) se mezclaron cierta cantidad de aditivos, de acuerdo a lo reportado en la tabla siguiente, con LDPE Riblene FF-29 que tiene un índice de fusión 0,6 g/10 min. (190°C / 2,16 Kg). Se extruyó la mezcla a una temperatura máxima de 200°C utilizando una extrusora de doble tornillo O.M.C. (modelo ebv 19/25) hasta gránulos, que fueron posteriormente convertidos en una película con un espesor de 150 µm, utilizando una extrusora de soplado a escala de laboratorio (Formac) trabajando a una temperatura máxima de 210°C.

***ejemplo de referencia**

Formulación	Óxido metálico en forma de nanopartículas	Dopaje	Cantidad de óxido metálico en forma de nanopartículas		Cantidad de HALS sustituida con N-oxígeno		Cantidad de LDPE
			g	%	g	%	
5	ZnO	Ninguno	7,5	0,5	12	0,8	1480,5
6	4A	Al	7,5	0,5	12	0,8	1480,5
7	5A	Al	7,5	0,5	12	0,8	1480,5
8	6A	Ga	7,5	0,5	12	0,8	1480,5

Distribución de tamaño de partículas de los diferentes absorbedores de radiación UV se reporta en la siguiente tabla:

UVA	Tamaño de partícula (nm)
4A	20 - 40
5A*	120 - 200
6'A	20 - 40
ZnO	90 - 110

5

Puede observarse a partir de las tablas anteriores que la formulación 5 contiene ZnO no dopado mientras que las formulaciones 6 - 8 contienen ZnO dopado en forma de nanopartículas. La diferencia entre las formulaciones 6 y 7 es el tamaño de partícula del ZnO dopado en forma de nanopartículas.

Ejemplo 4: Resultados del desempeño:

- 10 El desempeño de las películas de LDPE de 150 micras ha sido evaluado después del envejecimiento artificial (ATLAS Weatherometer (modelo Ci65A) equipado con una lámpara de Xenón de 6500 W (ciclo continuo de luz, temperatura de panel negro = 63°C)); se monitoreó el incremento de carbonilo (pico en 1710 cm^{-1} con un FT-IR Perkin-Elmer Spectrum One) en función del tiempo de exposición.

***ejemplo de referencia**

15

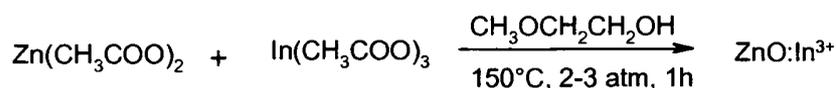
Incremento de carbonilo Formulación	565 horas de WOM	3010 horas de WOM	8045 horas de WOM
5*	0	0,03	0,08
6	0	0,02	0,05
7	0	0,02	0,08
8	0	0,02	0,05

Puede observarse que las formulaciones 5 y 7 son particularmente estables contra el envejecimiento artificial.

Ejemplo 5: Preparación de ZnO dopado con In

- 5 Todos los compuestos químicos son de Sigma Aldrich y se utilizan como tales si no se especifica otra cosa.

Esquema de reacción



- 10 Se disolvieron 14,0 g de $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Zn}$ y 1,13 g de $\text{In}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ en 166 ml de metoxietanol (>99,5%) dentro del autoclave. Se elevó la temperatura hasta 150°C y la presión desarrollada es aproximadamente de 2 bar. Una vez se fijó la temperatura, se dejó la mezcla durante una hora a tal temperatura y luego se la disminuyó hasta temperatura ambiente. El sol obtenido era azulado y estable. Inmediatamente después del final de la reacción, se tomó una muestra para análisis de DLS. El producto crudo se seca por evaporación del solvente y posteriormente por uno o más tratamientos térmicos dentro de un horno rotatorio kugelrohr fijado en 150°C durante 19 horas.

ejemplo de referencia

- 15 **Ejemplo 6: Caracterización de ZnO dopado con In**

Se produjo ZnO dopado con In (IZO) de acuerdo con el ejemplo 5, en donde el contenido de In era de 2, 6 y 12% en peso. Las muestras respectivas fueron denominadas como IZO-M2, IZO-M6 y IZO-M12, respectivamente.

- 20 La tabla más abajo resume los datos de DLS sobre muestras dopadas con In e indica que el diámetro promedio de partícula de las suspensiones depende tanto del solvente utilizado como del contenido de In. En general, como se indica por medio del índice de polidispersidad (PI), la distribución de tamaño está muy relacionada con el diámetro promedio de partícula: entre mayor el diámetro de partícula, más amplia la distribución de tamaños de partícula. Además, el uso de metoxietanol como solvente permite un mejor control del tamaño de partícula, probablemente debido a su mayor capacidad de estabilización y de formación de complejos comparado con el etanol (también se han producido diferentes muestras en etanol), mientras que el incremento del contenido de indio conduce a
- 25 partículas con mayores dimensiones.

Muestra	Solvente	En % en p/p	Tamaño de partícula en nm	PI
IZO-M0	MET	0	60	0,072
IZO-M2	MET	2	48	0,055
IZO-M6	MET	6	47	0,107
IZO-M12	MET	12	59	0,147

Los patrones de XRD de las muestras con base en ZnO sintetizadas en metoxietanol con cargas crecientes de In se muestran en la Figura 1.

- 5 Los polvos obtenidos son cristalinos y muestran una estructura estable de wurtzita. Todas las reflexiones fueron asignadas a la estructura hexagonal $P6_3mc$ del ZnO y se indexan con base en la tarjeta JCPDS No. 36-1451. No se detectó la fase correspondiente al óxido de indio o a otros compuestos. El ancho de pico de las nanopartículas dopadas es mucho más amplio que aquel de materiales no dopados, indicando una distorsión de la red debida a la introducción del indio. Se observa que la ampliación más significativa tiene lugar con el mayor contenido de dopante. Este resultado indica claramente la influencia de los átomos de In sobre la formación de cristalitos de ZnO.
- 10 El tamaño de grano de los polvos se calculó utilizando la fórmula de Scherrer $D = (0.9\lambda) / [(\beta') \cos\theta]$ donde D representa el diámetro de los cristalitos, λ es la longitud de onda de la línea $CuK\alpha$. β' es el FWHM de la reflexión con un ángulo 2θ de Bragg dado despejado para la ampliación instrumental $[(\beta^2 - \beta_{st}^2)^{-1/2}]$ donde β representa el FWHM de la reflexión medida en la muestra y $[\beta_{st}]$ es el FWHM de una reflexión adecuada de una muestra libre de tensión con cristales muy grandes, en la misma región 2θ .
- 15 Se encontró que el tamaño de grano disminuye con el incremento de carga de In, como se reporta en la tabla siguiente.

Muestra	Tamaño de grano (nm) vs el plano					
	100	002	101	102	110	103
IZO-M0	23	22	22	20	21	19
IZO-M2	18	15	17	9	17	15
IZO-M6	18	6	12	9	15	7
IZO-M12	16	3	11	7	13	5

- 20 En particular, tal disminución de los granos es más consistente a lo largo de algún plano de la red (es decir 002, 102 y 103). Teniendo en cuenta las dimensiones del grano a y c respectivamente de los picos de difracción (100) y (002), estos datos parecen indicar que los productos formados en ausencia de dopante eran de granos esféricos o elipsoidales, con diámetros promedio de 15 - 20 nm. Por el contrario, la presencia de indio favorece la formación de barras, que crecieron preferencialmente a lo largo del eje a. En realidad, la estimación del tamaño del cristalito aumentando el contenido de In fue constante a lo largo de esa dirección, mientras que en la dirección c disminuye desde 20 nm hasta 3 nm. Esto significa que el crecimiento del cristal del ZnO de la wurtzita en la dirección c fue muy inhibido por la introducción del indio. Con base en los refinamientos de los parámetros de la celda, es posible observar una modificación del volumen primitivo de la célula en función de la carga de In.
- 25

La Figura 2 muestra el análisis de reflectancia difusa en polvo de una muestra no dopada comercialmente disponible de ZnO (línea recta,-), y 3 ZnO dopados en forma diferente, preparados de acuerdo con el procedimiento anterior:

REIVINDICACIONES

1. Una película plástica para uso agrícola o una película para empaque que contienen un polímero orgánico termoplástico y

5 (a1) un óxido metálico en forma de partículas seleccionado de entre los óxidos de los grupos 4 y 12 de la tabla periódica, en donde el óxido metálico se dopa con un elemento dopante seleccionado de entre los grupos 13, 14 y 17 de la tabla periódica, preferiblemente seleccionado de entre In, Ga y/o Al, y

(b1) una sustancia orgánica estabilizadora de luz UV que comprende una amina impedida estéricamente y/o una sustancia absorbente de radiación UV que contiene una hidroxifeniltriazina polimérica

o

10 (a2) un óxido metálico en forma de partículas seleccionado de entre los óxidos de los grupos 4 y 12, y

(b2) una sustancia orgánica absorbente de luz UV que contiene una amina impedida estéricamente sustituida con N-oxígeno;

caracterizadas porque (a1) o (a2) están presentes en una cantidad de 0,1 a 3 % en peso, preferiblemente de 0,3 a 2 % en peso, con base en el peso total del polímero; y

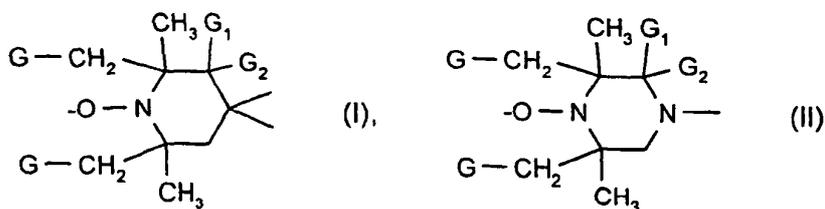
15 en donde el tamaño promedio de partícula del óxido metálico en forma de nanopartículas (a1) o (a2) es de 10 nm hasta 120 nm, determinado por medio del método de Dispersión Dinámica de la Luz (DLS).

2. Una película plástica para uso agrícola o una película para empaque de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el óxido metálico en forma de nanopartículas (a1) o (a2) se selecciona de entre óxido de zinc u óxido de titanio.

20 3. Una película plástica para uso agrícola o una película para empaque de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2 en donde el óxido metálico en forma de nanopartículas (a1) comprende un contenido metálico de In, Ga y/o Al del 3 al 12 % en peso, preferiblemente del 4 al 10 % en peso, con base en el peso total del óxido metálico en forma de nanopartículas.

25 4. Una película plástica para uso agrícola o una película para empaque de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la amina impedida estéricamente de los componentes (b1) o (b2) es una amina impedida estéricamente sustituida con N-oxígeno de la clase nitroxilo, hidroxilamina, alcoxiamina o hidroxilalcoxiamina.

5. Una película plástica para uso agrícola o una película para empaque de acuerdo con la reivindicación 4, en donde la amina impedida estéricamente es un compuesto que contiene un grupo de la fórmula (I) o (II)



30 en el cual G es hidrógeno o metilo, y G₁ y G₂, independientemente entre sí, son hidrógeno, metilo o ambos son un sustituyente =O,

y en donde el compuesto tiene preferiblemente un peso molecular en el rango de 170 g/mol a 10000 g/mol.

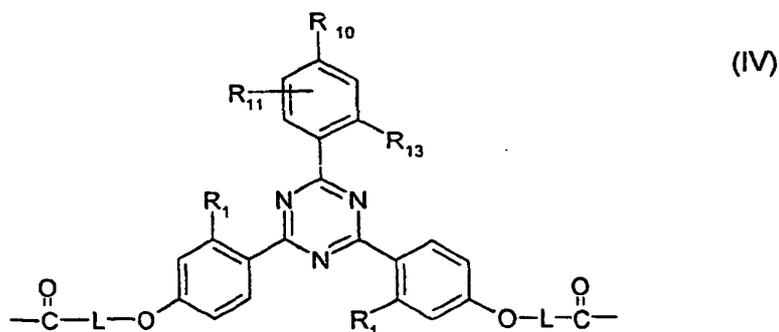
35 6. Una película plástica para uso agrícola o una película para empaque de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde en el componente (b1) la hidroxifeniltriazina polimérica es un oligoéster o un poliéster de fórmula (III)



en el cual

x es un número de 1 a 50;

A es un grupo de la fórmula (IV)



5 o tiene uno de los significados dados para T;

D es alquileno C₄ - C₁₂ o dicho alquileno sustituido por OH o interrumpido por O o tanto sustituido por OH como interrumpido por O;

10 L es alquileno C₁ - C₁₈; cicloalquileno C₅ - C₁₂; alquenileno C₃ - C₁₈; o uno de dichos residuos sustituidos por fenilo, alquilfenilo C₇ - C₁₁, cicloalquilo C₅ - C₁₂, OH, halógeno, alcoxi C₁ - C₁₈, cicloalcoxi C₅ - C₁₂, alqueniloxi C₃ - C₁₈, COOH;

los R₁ son independientemente entre sí H, OR₇ o OH, con la condición de que al menos uno entre R₁ o R₁₃ es OH;

los R₇ son independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C₁ - C₁₂ o un radical de fórmula -L-CO-O-R₉;

R₉ es H, alquilo C₁ - C₁₈, hidroxialquilo C₂ - C₁₂;

R₁₀ es hidrógeno, alquilo C₁ - C₄, Cl, fenilo o un grupo -OR₇;

15 R₁₁ es hidrógeno o metilo;

R₁₃ es hidrógeno, metilo, OH o OR₇; y

T es el residuo acilo divalente de un ácido dicarboxílico alifático o cicloalifático de 13 a 60 átomos de carbono;

y que contiene al menos una unidad estructural de fórmula (IV) y al menos una unidad estructural T.

20 7. Una película plástica para uso agrícola o una película para empaque de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el componente (b1) o (b2) está presente en una cantidad de 0,1 a 4 % en peso, preferiblemente de 0,5 a 3 % en peso, conbase en el peso total del polímero.

8. Una película plástica para uso agrícola o una película para empaque de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero es ópticamente transparente y absorbe luz en un rango de longitud de onda de 280 nm a 400 nm.

25 9. Una película plástica para uso agrícola o una película para empaque de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que contiene polietileno, especialmente LDPE, como material polimérico.

Figura 1

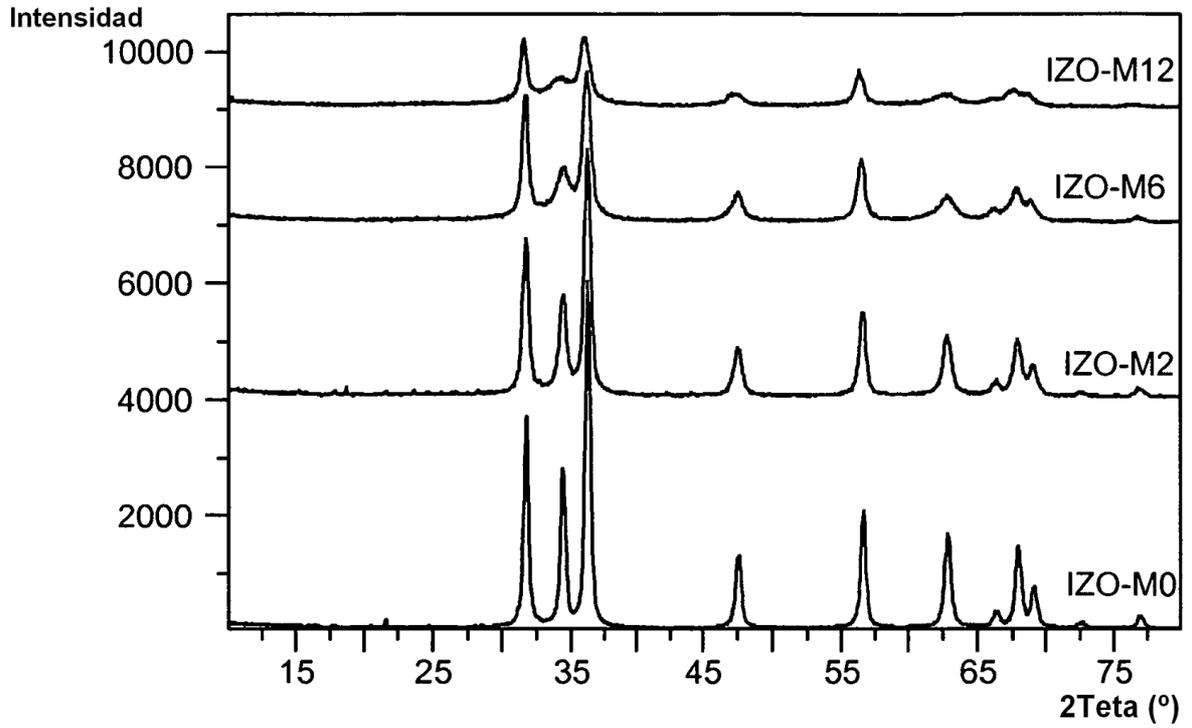


Figura 2

