

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: 2 390 090

51 Int. Cl.: **C08K 5/00**

(2006.01)

_	`	
(12	$^{\circ}$	TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA
(1 4	۷,	/ IRADUU.U.ION DE PATENTE EUROPEA
`	_	

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06792495 .1**
- 96 Fecha de presentación: 12.07.2006
- 97 Número de publicación de la solicitud: 1910455
 97 Fecha de publicación de la solicitud: 16.04.2008
- 64) Título: Estabilizador de poliolefinas con fosfitos de tris-(mono-alquil)fenilo líquidos
- 30 Prioridad: 21.07.2005 US 701279 P

73 Titular/es: BASF SE (100.0%) 67056 LUDWIGSHAFEN, DE

- Fecha de publicación de la mención BOPI: **06.11.2012**
- 72 Inventor/es:

CHAFIN, LAURA, F.; AL-AKHDAR, WALID; SHUM, SAI PING; PADEGIMAS, STANLEY, J. y KING, ROSWELL, EASTON

- Fecha de la publicación del folleto de la patente: **06.11.2012**
- CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

(74) Agente/Representante:

ES 2 390 090 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

Estabilización de poliolefinas con fosfitos de tris-(mono-alquil)fenilo líquidos

5 La presente invención tiene como objetivo un procedimiento para la estabilización de poliolefinas con determinados de ésteres de fosfito de tris-(monoalquil)fenilo líquidos o mezclas líquidas de ésteres de fosfito de tris-(monoalquil)fenilo.

Los compuestos de fósforo orgánico son estabilizadores de procedimientos con polímeros bien conocidos. Por ejemplo, Plastics Additives Handbook, 4ª ed., R. Gaechter, H. Mueller, eds., 1993, páginas 40-71, tratan sobre la estabilización de polipropileno (PP) y polietileno (PE).

Los estabilizadores de fosfito y fosfonito conocidos incluyen, por ejemplo, fosfito de trifenilo, fosfitos de difenilalquilo, fosfitos de fenildialquilo, fosfito de tris(nonilfenilo), fosfito de trilaurilo, fosfito de trioctadecilo, difosfito de diestearilpentaeritritol, fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo), difosfito de bis(2,4-di-α-cumilfenil)pentaeritritol, difosfito de diisodecil-pentaeritritol, difosfito de bis(2,4-di-terc-butilfenil)pentaeritritol (D), difosfito de bis(2,6-di-terc-butil-4metilfenil)pentaeritritol difosfito de bisisodeciloxipentaeritritol, difosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-(E), metilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,4.6-tri-terc-butilfenil)pentaeritritol, trifosfito de triestearil-sorbitol, 4.4'tetrakis(2,4-di-terc-butilfenilo) 6-isooctiloxi-2,4,8,10-tetra-terc-butilbifenilen-difosfonito de (H),dibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepina (C), 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12-metil-dibenzo[d,g][1,3,2]dioxafosfocina (A), fosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)metilo, fosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)etilo (G), 2,2',2"nitrilo[fosfito de trietil-tris(3,3'5,5'-tetra-terc-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo)] (B), octilfosfito de bis(2,4-di-t-butilfenilo), poli(octilfosfito de 4,4'-{5,5'-di-t-butilfenilsulfuro de 2,2'-dimetilo}), poli(octilfosfito de 4,4'-{isopropilidendifenol}), poli(octilfosfito de 4,4'-{isopropilidenbis[2,6-dibromofenol]}), poli(difosfito de 4,4'-{5,5'-di-t-butilfenilsulfuro de 2,2'dimetil}-pentaeritritilo),

$$(CH_{3})_{3}C \longrightarrow C(CH_{3})_{3}$$

$$(CH_{3})_{3}C \longrightarrow C(CH_{3})$$

$$(CH_{3})_{3}C \longrightarrow C(CH$$

30

15

20

$$(F) \ H_{3r}C_{18} O - P, O - C_{18}H_{3r} = C_{1$$

10 El documento U.S. 3.756.906 da a conocer ésteres de fosfito como estabilizadores para cauchos reforzados con poliéster.

(CH₃)₃C

5

15

Los documentos U.S. 5.208.368 y U.S. 6.576.788 se refieren a un procedimiento para la preparación de mezclas de diisocianatos de difenilmetano y poliisocianatos de polifenilpolimetileno. Se enseñan fosfitos de arilo como estabilizadores.

El documento GB-A-2 227 490 da a conocer mezclas de estabilizadores de procesamiento preparadas a partir de tricloruro de fósforo, bifenilo y un fenol.

20 El documento GB-A-1 298 248 enseña un método para la preparación de tris-peróxidos. Los fosfitos de triarilo son parte de un catalizador bicomponente.

El documento U.S. 3.644.536 enseña asimismo un método para la preparación de tris(α -hidroxiisoopropil)benceno. Los fosfitos de triarilo son parte de un sistema de catalizador bicomponente.

El documento DE-A-2 940 620 enseña un método para la preparación de fosfitos de triarilo. El grupo arilo puede estar sustituido con uno o más alquilos ramificados o con cicloalquilo, arilo o aralquilo. Los fosfitos de triarilo son útiles como estabilizadores de polímeros.

5

El documento U.S. 5.254.709 da a conocer un método para la preparación de fosfitos de arilo impedidos estéricamente.

10

El documento JP-A-7309884 da a conocer un método para la preparación de fosfitos de tri-alquilfenilo.

1

Las personas relacionadas con la industria todavía buscan estabilizadores de fosfito que sean más compatibles con las poliolefinas que los que están disponibles comercialmente.

Se ha encontrado que determinados fosfitos de tris-(mono-alquil)fenilo, o mezclas de fosfitos de tris-(mono)-alquilfenilo, estando los fosfitos o mezclas de fosfitos en estado líquido en las condiciones ambientales, son excepcionalmente compatibles con poliolefinas. Los fosfitos de tris-(mono-alquil)fenilo o las mezclas de fosfitos son excelentes estabilizadores de procesamiento.

15

20

Se da a conocer un procedimiento para estabilizar una poliolefina frente a los efectos perjudiciales del procesamiento en estado fundido, el envejecimiento térmico y la exposición a los productos de combustión del gas natural, comprendiendo el procedimiento incorporar en o aplicar a dicha poliolefina una cantidad estabilizante eficaz de un éster de fosfito de tris(mono-alquil)fenilo de fórmula I

 $R + \bigcup_{O - P} O + \bigcap_{O - P} R$ (I)

25

o una mezcla de ésteres de fosfito de fórmula I, en la que cada R es igual o diferente y es un alquilo de cadena lineal o ramificada de desde 1 hasta 8 átomos de carbono, y en el que dicho éster de fosfito o mezcla de ésteres de fosfito está en estado líquido a 25°C y 1 atm de presión.

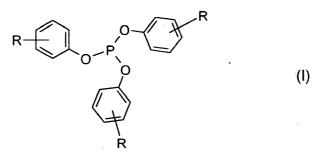
30

También se da a conocer una composición de poliolefina estabilizada frente a los efectos perjudiciales del procesamiento en estado fundido, el envejecimiento térmico y la exposición a los productos de combustión del gas natural, comprendiendo la composición

a) poliolefina, y

35

b) una cantidad estabilizante eficaz de un éster de fosfito de tris-(mono-alquil)fenilo de fórmula I



40

o una mezcla de ésteres de fosfito de fórmula I, en la que cada R es igual o diferente y es un alquilo de cadena lineal o ramificada de desde 1 hasta 8 átomos de carbono, y en el que dicho éster de fosfito o mezcla de ésteres de fosfito está en estado líquido a 25°C y 1 atm de presión.

45

La fabricación de nonilfenol se da a conocer, por ejemplo, en Faith, Keyes y Clark, Industrial Chemicals, F. A. Lowenheim, M. K. Moran, eds., Wiley-Interscience, Nueva York, 4ª ed., 1975, págs. 575-578, Véase el Índice Merck 11, 6599. Esto es representativo de la fabricación de alquilfenoles.

ES 2 390 090 T3

Los fosfitos de tris-(mono-alquil)fenilo se preparan haciendo reaccionar tres equivalentes de mono-alquilfenol con tricloruro de fósforo en ausencia de oxígeno, por ejemplo, bajo una atmósfera de nitrógeno, y en presencia de un eliminador de ácido tal como trietilamina.

Alquilo es lineal o ramificado y es, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, pentilo, terc-amilo, hexilo, heptilo, 2,4,4-trimetilpentilo, 2-etilhexilo, n-octilo o terc-octilo.

Alquilo es, por ejemplo, un alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 6 átomos de carbono o de 1 a 4 átomos de carbono. Por ejemplo, alquilo es metilo, etilo, sec-butilo, terc-amilo o hexilo.

Preferiblemente, cada R es igual o diferente y es un alquilo de cadena lineal o ramificada de desde 1 hasta 6 átomos de carbono.

Es interesante un procedimiento en el que cada R es igual o diferente y es un alquilo de cadena lineal o ramificada de desde 1 hasta 4 átomos de carbono.

También es interesante un procedimiento en el que cada R está sustituido en las posiciones orto o para y es independientemente metilo, etilo, sec-butilo, terc-amilo o hexilo.

20 El éster de fosfito o la mezcla de ésteres de fosfito de fórmula I de esta invención son necesariamente líquidos en las condiciones ambientales, 25°C y 1 atmósfera de presión. Por lo demás, la única limitación es que cada R es un alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 8 átomos de carbono.

Es especialmente interesante un procedimiento en el que cada R es equivalente y está sustituido en las posiciones orto o para.

Es muy especialmente interesante un procedimiento en el que cada R es sec-butilo y está sustituido en las posiciones orto o para.

30 En las presentes mezclas de ésteres de fosfito de fórmula I, no es necesario que los componentes individuales sean líquidos en el estado puro (aislado).

Por ejemplo, se excluyen de esta invención el fosfito de tris-2-terc-butilfenilo (p.f. de 66-68°C) y el fosfito de tris-4-terc-butilfenilo (p.f. de 73-75°C) puros como ésteres de fosfito individuales. Estos compuestos no se excluyen de las presentes mezclas líquidas de ésteres de fosfito.

Están incluidos en esta invención el fosfito de tris-3-terc-butilfenilo (p.e. de 193-198°C a 0,02 mm) y el fosfito de tris-2-sec-butilfenilo (p.e. de 160-165°C a 0,01 mm) como ésteres de fosfito individuales.

40 Puede prepararse una mezcla líquida de ésteres de fosfito mezclando dos o más ésteres de fosfito puros, o puede prepararse directamente a partir de tricloruro de fósforo usando una mezcla de dos o más mono-alquilfenoles diferentes.

En una presente mezcla de ésteres de fosfito, hay al menos dos ésteres de fosfito de fórmula I diferentes. Dos ésteres de fosfito son diferentes en virtud de tener un alquilo diferente o alquilo sustituido de modo diferente en al menos uno de los grupos fenilo.

Un alquilo diferente quiere decir una longitud de cadena diferente o una ramificación de cadena diferente (por ejemplo, n-butilo, terc-butilo, sec-butilo). Sustituido de modo diferente quiere decir posiciones diferentes (por ejemplo, meta, para) con relación al hidroxilo fenólico.

Desde luego, dos mono-alquilfenoles diferentes pueden tener alquilos tanto de longitud de cadena diferente como posición diferente, o pueden tener alquilos tanto de ramificación diferente como de posición diferente, o pueden tener alquilos tanto de longitud de cadena diferente como de ramificación diferente, o pueden tener alquilos de longitud de cadena diferente, ramificación diferente y posición diferente.

Ventajosamente, la presente mezcla líquida de fosfitos es en la que los grupos fenólicos están sustituidos en orto en aproximadamente el 60% o más. Por ejemplo, los grupos fenólicos están sustituidos en orto en aproximadamente el 70% o más, o están sustituidos en orto en aproximadamente el 80% o más. El resto pueden estar, por ejemplo, sustituidos en para.

Es interesante un procedimiento que comprende incorporar o aplicar una mezcla de ésteres de fosfito de fórmula I en la que los grupos R están en las posiciones orto o para y son independientemente metilo, etilo, sec-butilo, tercamilo o hexilo y en el que los grupos fenólicos están sustituidos en orto en aproximadamente el 60% o más.

65

10

15

35

50

55

Por ejemplo, cada uno de los grupos R son equivalentes,, por ejemplo, son cada uno sec-butilo, y están en las posiciones orto y para.

Por ejemplo, la mezcla de ésteres de fosfito es una mezcla de los compuestos

en los que los grupos R son equivalentes.

5

Es interesante un procedimiento que comprende incorporar o aplicar una mezcla de ésteres de fosfito de fórmula I en la que cada R es equivalente y está sustituido en las posiciones orto o para y en la que los grupos fenólicos están sustituidos en orto en aproximadamente el 60% o más.

У

- Por ejemplo, en las presentes mezclas de ésteres de fosfito, cada grupo R es equivalente y los grupos fenólicos están sustituidos en orto en aproximadamente el 60% o más. Por ejemplo, los grupos fenólicos están sustituidos en orto en aproximadamente el 70% o más, o están sustituidos en orto en aproximadamente el 80% o más, estando el resto sustituidos en para.
- Es especialmente interesante un procedimiento que comprende incorporar o aplicar una mezcla de ésteres de fosfito de fórmula I, en la que cada R es sec-butilo y está sustituido en las posiciones orto o para y en la que los grupos fenólicos están sustituidos en orto en aproximadamente el 60% o más.

Las presentes mezclas líquidas de ésteres de fosfito son también un objeto de la presente invención.

Por consiguiente, también es un objeto de esta invención una mezcla de ésteres de fosfito de tris(mono-alquil)fenilo de fórmula l

en la que cada R es igual o diferente y es un alquilo de cadena lineal o ramificada de desde 1 hasta 8 átomos de carbono, y estando la mezcla de ésteres de fosfito en estado líquido a 25°C y 1 atm de presión.

Es interesante una mezcla en la que cada R es igual o diferente y es un alquilo de cadena lineal o ramificada de

desde 1 hasta 6 átomos de carbono.

Es especialmente interesante una mezcla en la que cada R es igual o diferente y es un alquilo de cadena lineal o ramificada de desde 1 hasta 4 átomos de carbono.

Ejemplos para poliolefinas son:

5

10

15

35

40

45

- 1. Polímeros de monoolefinas y diolefinas, por ejemplo, polipropileno, poliisobutileno, polibut-1-eno, poli-4-metilpent1-eno, poliisopreno o polibutadieno, así como polímeros de cicloolefinas, por ejemplo, de ciclopenteno o norborneno,
 polietileno (que opcionalmente pueden estar reticulado), por ejemplo, polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno
 de alta densidad de alto peso molecular (HDPE-HMW), polietileno de alta densidad de ultra-alto peso molecular
 (HDPE-UHMW), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de
 baja densidad (LLDPE), (VLDPE) y (ULDPE). Pueden prepararse poliolefinas, es decir los polímeros de
 monoolefinas puestos como ejemplo en el párrafo anterior, por ejemplo, polietileno y polipropileno, pueden ser
 mediante diferentes métodos, y especialmente mediante los siguientes:
- i) polimerización por radicales (normalmente a alta presión y a temperatura elevada).
- ii) polimerización catalítica usando un catalizador que contiene normalmente uno o más de un metal de los grupos IVb, Vb, Vlb o VIII de la tabla periódica. Estos metales tienen habitualmente uno o más de un ligando, normalmente óxidos, haluros, alcoholatos, ésteres, éteres, aminas, alquilos, alquenilos y/o arilos que pueden tener coordinación o bien p o bien s. Estos complejos metálicos pueden estar en forma libre o fijados sobre sustratos, normalmente 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 usarse por sí mismos en la polimerización o pueden usarse activadores adicionales, normalmente alquilos metálicos, hidruros metálicos, haluros de alquilo-metal, óxidos de alquilo-metal o alquiloxanos metálicos, siendo dichos metales elementos de los grupos la, Ila y/o IIIa de la tabla periódica. Los activadores pueden modificarse convenientemente con grupos éster, éter, amina o silil éter adicionales. Estos sistemas de catalizadores se denominan habitualmente catalizadores Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), de metaloceno o de un solo sitio activo (SSC, single site catalysts).
 - 2. Mezclas de los polímeros mencionados en el punto 1.), por ejemplo, mezclas de polipropileno con polietileno (por ejemplo PP/HDPE, PP/LDPE) y mezclas de diferentes tipos de polietileno (por ejemplo, LDPE/HDPE).
 - 3. Copolímeros de monoolefinas y diolefinas unas con otras o con otros monómeros de vinilo, 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 propileno/butadieno, copolímeros de isobutileno/isopreno, copolímeros de etileno/acrilato de alquilo, copolímeros de etileno/acetato de vinilo y sus copolímeros con monóxido de carbono o copolímeros de etileno/ácido acrílico y sus sales (ionómeros) así como terpolímeros de etileno con propileno y un dieno tal como hexadieno, diciclopentadieno o etiliden-norborneno; y mezclas de dichos copolímeros entre sí y con los polímeros mencionados en el punto 1) anteriormente, por ejemplo, copolímeros de polipropileno/propileno-etileno, 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 al azar y mezclas de los mismos con otros polímeros, por ejemplo, poliamidas.
- 4. Combinaciones de polímeros mencionados en el punto 1.) con modificadores de impacto tales como copolímeros de monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM), copolímeros de etileno con alfa-olefinas superiores (tales como copolímeros de etileno-octeno), polibutadieno, poliisopreno, copolímeros de estireno-butadieno, copolímeros de estireno-butadieno hidrogenados, copolímeros de estireno-isopreno, copolímeros de estireno-isopreno hidrogenados. Estas combinaciones se denominan comúnmente en la industria TPO (poliolefinas termoplásticas).
 - Poliolefinas de la presente invención son, por ejemplo, homo y copolímeros de polipropileno y homo y copolímeros de polietileno. Por ejemplo, polipropileno, polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y copolímeros de impacto (heterofásicos) y al azar de polipropileno. Las poliolefinas preferidas de la presente invención incluyen homopolímeros de polipropileno, copolímeros de impacto (heterofásicos) de polipropileno, combinaciones de los mismos, y TPO tales como combinaciones de homopolímeros de polipropileno y copolímeros de impacto con EPDM o copolímeros de etileno-alfa-olefina.
 - Preferiblemente, la poliolefina es polietileno, especialmente polietileno de baja densidad (LDPE).
- 65 Se conocen técnicas de procesamiento en estado fundido e incluyen, por ejemplo, extrusión, coamasado, pultrusión,

moldeo por inyección, coextrusión, extrusión de fibra, hilado de fibra, extrusión de película (colada, soplada, moldeo por soplado), moldeo rotacional, y similares.

Los presentes ésteres de fosfito de tris-(mono-alquil)fenilo se usan por ejemplo, en cantidades de desde el 0,01% hasta el 5% en peso, basado en el peso de la poliolefina, desde el 0,025% hasta el 1%, desde el 0,05% hasta el 0,5% en peso, desde el 0,01% hasta el 1%, del 0,01% al 0,5%, del 0,025% al 5% o del 0,05% al 5% en peso, basado en el peso de la poliolefina que va a estabilizarse. Por ejemplo, los presentes ésteres de fosfito de tris-(mono-alquil)fenilo están presentes a un nivel menor que el 3% en peso, basado en el peso de la poliolefina, o desde el 0,01% hasta el 2,5% en peso, o desde el 0,01% hasta el 2% en peso, basado en el peso de la poliolefina.

5

10

15

20

25

30

35

55

Es interesante un procedimiento en el que el éster de fosfito o mezcla de ésteres se incorporan o aplican a un nivel menor que aproximadamente el 3% en peso, basado en el peso de la poliolefina.

Los incorporación de los presentes ésteres de fosfito de tris-(mono-alquil)fenilo y aditivos adicionales opcionales en la poliolefina se lleva a cabo mediante métodos conocidos, por ejemplo, antes o después de moldeo o también aplicando el estabilizador o la mezcla del estabilizador disuelto o disperso a la poliolefina, con o sin evaporación posterior del disolvente. El estabilizador o la mezcla de estabilizador también puede añadirse a las poliolefinas que van a estabilizarse en forma de una mezcla madre que contiene los presentes ésteres de fosfito y aditivos opcionales en una concentración de, por ejemplo, el 2,5% al 60% en peso.

Los ésteres de fosfito de tris-(mono-alquil)fenilo y aditivos adicionales opcionales también pueden añadirse antes o durante la polimerización o antes de la reticulación.

Los presentes ésteres de fosfito de tris-(mono-alquil)fenilo y aditivos adicionales opcionales pueden incorporarse en la poliolefina que va a estabilizarse en forma pura o encapsulados en ceras, aceites o polímeros.

Los presentes ésteres de fosfito de tris-(mono-alquil)fenilo y aditivos adicionales opcionales también pueden pulverizarse sobre la poliolefina que va a estabilizarse. Puede diluir otros aditivos (por ejemplo, otros aditivos convencionales tratados posteriormente) o sus masas fundidas de manera que puede pulverizarse también junto con estos aditivos sobre la poliolefina que va a estabilizarse. La adición mediante pulverización durante la desactivación de los catalizadores de polimerización es particularmente ventajosa, siendo posible llevar a cabo la pulverización usando, por ejemplo, el vapor usado para la desactivación.

En el caso de poliolefinas polimerizadas esféricamente puede, por ejemplo, ser ventajoso aplicar los presentes estabilizadores opcionalmente junto con otros aditivos, mediante pulverización.

Las composiciones de poliolefina según la presente invención se usan en la fabricación de artículos de poliolefina. Dichos artículos son, por ejemplo, fibras tejidas, fibras no tejidas, películas, láminas o artículos moldeados.

40 Los estabilizadores adicionales incluyen por ejemplo antioxidantes fenólicos impedidos, hidroxilaminas, benzofuranonas, otros estabilizadores de fósforo orgánico, estabilizadores frente a la luz de aminas impedidas estéricamente e hidroxifenilbenzotriazol, estabilizadores frente a la luz ultravioleta de hidroxifenilbenzofenona o trisaril-s-triazina.

Los antioxidantes fenólicos impedidos incluyen, por ejemplo, isocianurato de tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo), 1,3,5-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno, la sal de calcio del éster monoetílico del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfónico, tetrakis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritol o 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo.

Los estabilizadores frente a la luz de aminas impedidas incluyen, por ejemplo, el condensado de 1-(2-hidroxietil)-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico,

$$\begin{array}{c|c} & CH_3 & O \\ \hline \end{array}$$

condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-hexametilendiamina y 4-terc-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina,

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,

$$R'$$
 R' $|$ $|$ $|$ $R'-NH-(CH_2)_3-N-(CH_2)_2-N-(CH_2)_3-NH-R$

en la que R' es

5

10

15

$$H_3C$$
 H_3C
 H_3C

el compuesto oligomérico que es el producto de condensación de 4,4'-hexametilenbis(amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina) y 2,4-dicloro-6-[(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)butilamino]-s-triazina terminado en los extremos con 2-cloro-4,6-bis(dibutilamino)-s-triazina,

producto obtenido haciendo reaccionar un producto, obtenido haciendo reaccionar 1,2-bis(3-aminopropilamino)-etano con cloruro cianúrico, con (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)butilamina,

en la que R' = R o H

5 y en la que R =

20

condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-morfolino-2,6-10 dicloro-1,3,5-triazina,

$$\begin{array}{c|c} & & & & \\ & & & \\ & & & \\ N & & \\ N & & & \\ N & &$$

condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina,

$$\begin{array}{c|c} & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & &$$

un producto de reacción de 7,7,9,9-tetrametil-2-cicloundecil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxaespiro[4.5]decano y epiclorohidrina,

producto de reacción de copolímero de anhídrido de ácido maleico- α -olefina C_{18} - C_{22} con 2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiperidina,

$$\begin{array}{c|c}
 & C & C \\
 & (CH_2)_{17\cdot 21} \\
 & CH_3
\end{array}$$

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),

$$R = \begin{pmatrix} R \\ HN \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R \\ N \\ N \\ HN \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N \\ N \\ N \\ N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N \\ N \\ N \end{pmatrix}$$

el compuesto oligomérico que es el producto de condensación de 4,4'-hexametilenbis(amino-1-propoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina) y 2,4-dicloro-6-[(1-propoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)butilamino]-s-triazina terminado en los extremos con 2-cloro-4,6-bis(dibutilamino)-s-triazina,

10

У

5 el compuesto oligomérico que es el producto de condensación de 4,4'-hexametilenbis(amino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidina) y 2,4-dicloro-6-[(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-il)butilamino]-s-triazina terminado en los extremos con 2-cloro-4,6-bis(dibutilamino)-s-triazina,

10

15

20

25

30

en la que n es un número entero tal que el peso molecular total es superior a aproximadamente 1000 g/mol.

Estabilizadores de hidroxilamina son, por ejemplo, N,N-dibencilhidroxilamina, N,N-dietilhidroxilamina, N,N-dioctilhidroxilamina, N,N-dioctilhidroxilamina, N,N-ditetradecilhidroxilamina, N,N-dihexadecilhidroxilamina, N,N-dioctadecilhidroxilamina, N-hexadecil-N-tetradecilhidroxilamina, N-hexadecil-N-heptadecilhidroxilamina, N-hexadecil-N-octadecilhidroxilamina, N-hexadecil-N-octadecilhidroxilamina, N-metil-N-octadecilhidroxilamina o N,N-di(sebo hidrogenado)hidroxilamina.

El estabilizador de óxido de amina es, por ejemplo, Genox EP (RTM), un óxido de dialquil(C₁₆-C₁₈)-metil-amina, n.º CAS 204933-93-7.

Estabilizadores de benzofuranona son, por ejemplo, 3-(4-(2-acetoxietoxi)fenil)-5,7-di-terc-butil-benzofuran-2-ona, 5,7-di-terc-butil-3-(4-(2-estearoiloxietoxi)fenil)benzofuran-2-ona, 3,3'-bis(5,7-di-terc-butil-3-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)benzofuran-2-ona), 5,7-di-terc-butil-3-(4-etoxifenil)benzofuran-2-ona, 3-(4-acetoxi-3,5-dimetilfenil)-5,7-di-terc-butil-benzofuran-2-ona, 3-(3,4-dimetilfenil)-5,7-di-terc-butil-benzofuran-2-ona, 3-(3,4-dimetilfenil)-5,7-di-terc-butil-benzofuran-2-ona.

Estabilizadores de fósforo orgánico adicionales son, por ejemplo, los dados a conocer previamente. Estabilizadores de fósforo orgánico adicionales son también, por ejemplo, los dados a conocer en la patente estadounidense 6.541.549.

Estos estabilizadores opcionales se emplean a los mismos niveles que los presentes ésteres de fosfito de tris-(mono-alquil)-fenilo.

Además de los ésteres de fosfito de tris-(monoalquil)fenilo y los estabilizadores opcionales anteriores, también pueden emplearse los siguientes aditivos adicionales. Estos estabilizadores adicionales se emplean, por ejemplo, a niveles de uso de desde el 0,01% hasta el 5% en peso, basado en el peso de la poliolefina.

1. Antioxidantes

40

 $1.1. \ \underline{\text{Monofenoles alquilados}}, \ por \ ejemplo, \ 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, \ 2-terc-butil-4,6-dimetilfenol, \ 2,6-di-terc-butil-4-etilfenol, \ 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, \ 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, \ 2-(\alpha-di-terc-butil-4-metilfenol, \$

metiliciolhexil)-4,6-dimetilfenol, 2,6-dioctadecil-4-metilfenol, 2,4,6-triciclohexilfenol, 2,6-di-terc-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-metillundec-1-il)fenol, 2,4

- 1.2. <u>Alquiltiometilfenoles</u>, por ejemplo, 2,4-dioctiltiometil-6-terc-butilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-metilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-etilfenol, 2,6-di-dodeciltiometil-4-nonilfenol.
- 1.3. <u>Hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas</u>, por ejemplo, 2,6-di-terc-butil-4-metoxifenol, 2,5-di-terc-butilhidroquinona, 2,5-di-terc-butilhidroquinona, 2,5-di-terc-butil-4-hidroxianisol, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxianisol, adipato de bis-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo).

5

15

35

- 1.4. <u>Tocoferoles</u>, por ejemplo, α -tocoferol, β -tocoferol, γ -tocoferol, δ -tocoferol y mezclas de los mismos (vitamina E).
- 1.5: <u>Tiodifenil éteres hidroxilados</u>, por ejemplo, 2,2'-tiobis(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-tiobis(4-octilfenol), 4,4'-tiobis(6-terc-butil-3-metilfenol), 4,4'-tiobis-(3,6-di-sec-amilfenol), disulfuro de 4,4'-bis(2,6-dimetil-4-hidroxifenilo).
- 20 1.6. Alquilidenbisfenoles, por ejemplo, 2,2'-metilenbis(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilenbis(6-terc-butil-4-etilfenol), 2,2'-metilenbis[4-metil-6-(α-metilciclohexil)-fenol], 2,2'-metilenbis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metilenbis(6-nonil-4metilfenol), 2,2'-metilenbis(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etilidenbis(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etilidenbis(6-terc-butil-4isobutilfenol), 2,2'-metilenbis[6-(α -metilbencil)-4-nonilfenol], 4,4'metilen-bis(2,6-di-terc-butilfenol), 4,4'-metilenbis(6-terc-butil-2-metilfenol), 1,1-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-2,6-bis(3-terc-butil-5-metil-2-hidroxibencil)-4-metilfenol, 25 metilfenil)butano. 1,1,3-tris(5-terc-butil-4-hidroxi-2metilfenil)butano, 1,1-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metil-fenil)-3-n-dodecilmercaptobutano, bis[3,3-bis(3-terc-butil-4hidroxifenil)butirato] de etilenglicol, bis(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)diciclopentadieno, tereftalato de bis[2-(3'-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)diciclopentadieno, tereftalato de bis[2-(3'-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)diciclopentadien butil-2-hidroxi-5-metilbencil)-6-terc-butil-4-metilfenilo], 1,1-bis(3,5-dimetil-2-hidroxifenil)butano, 2,2-bis-(3,5-di-terc-butil-4-metilfenilo], butil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-4-n-dodecilmercaptobutano, 1,1,5,5-tetra-(5terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)pentano. 30
 - 1.7. <u>Compuestos de bencilo</u>, por ejemplo, 3,5,3',5'-tetra-terc-butil-4,4'-dihidroxidibencil éter, 4-hidroxi-3,5-dimetilbencilmercaptoacetato de octadecilo, 4-hidroxi-3,5-di-terc-butil-bencilmercaptoacetato de tridecilo, tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)amina, 1,3,5-tri-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno, sulfuro de di-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo), éster isooctílico del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil-mercapto-acético, tereftalato de bis-(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)ditiol, isocianurato de 1,3,5-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo), isocianurato de 1,3,5-tris-(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencilo), éster dioctadecílico del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfórico.
- 40 1.8. Malonatos hidroxibencilados, por ejemplo, 2,2-bis-(3,5-di-terc-butil-2-hidroxibencil)-malonato de dioctadecilo, 2-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilbencil)-malonato de di-octadecilo, 2,2-bis-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)malonato de di-dodecilmercaptoetilo, 2,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)malonato de bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenilo].
- 1.9. <u>Compuestos de hidroxibencilo aromáticos</u>, por ejemplo, 1,3,5-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno, 1,4-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,3,5,6-tetrametilbenceno, 2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-4-hidroxibencil)-2,3,5,6-tetrametilbenceno, 2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-4-hidroxibencil
- 1.10. Compuestos de triazina, por ejemplo, 2,4-bis(octilmercapto)-6-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenoxi)-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenoxi)-1,2,3-triazina, isocianurato de 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencilo), 2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifeniletil)-1,3,5-triazina, isocianurato de 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hexahidro-1,3,5-triazina, isocianurato de 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hexahidro-1,3,5-triazina, isocianurato de 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hexahidro-1,3,5-triazina, isocianurato de 1,3,5-triazina, iso
- 55 1.11, Fosfonatos de bencilo, por ejemplo, 2,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato de dimetilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato de dietilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato de dioctadecilo, 5-terc-butil-4-hidroxi-3-metilbencilfosfonato de dioctadecilo, la sal de calcio del éster monoetílico del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfónico.
- 1.12. <u>Acilaminofenoles</u>, por ejemplo, anilida del ácido 4-hidroxi-láurico, anilida del ácido 4-hidroxi-esteárico, 2,4-bis-octilmercapto-6-(3,5-terc-butil-4-hidroxianilino)-s-triazina y N-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-carbamato de octilo.
 - 1.13. <u>Ésteres del ácido β-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico</u> con alcoholes mono o polihidroxilados, por ejemplo, con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, isocianurato de

tris(hidroxietilo), N,N'-bis(hidroxietil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabiciclo[2.2.2]octano.

- 1.14. <u>Ésteres del ácido β-(5-terc-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propiónico</u> con alcoholes mono o polihidroxilados, por ejemplo, con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, isocianurato de tris(hidroxietilo), N,N'-bis(hidroxietil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabiciclo[2.2.2]octano.
- 1.15. <u>Ésteres del ácido β-(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propiónico</u> con alcoholes mono o polihidroxilados, por ejemplo, con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, isocianurato de tris(hidroxietilo), N,N'-bis(hidroxietil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabiciclo[2.2.2]octano.
 - 1.16. <u>Ésteres del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilacético</u> con alcoholes mono o polihidroxilados, por ejemplo, con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, isocianurato de tris(hidroxietilo), N,N'-bis(hidroxietil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabiciclo[2.2.2]octano.
 - 1.17. <u>Amidas del ácido β-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico</u>, por ejemplo, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)hexametilendiamida, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)trimetilendiamida, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hidrazida, N,N'-bis[2-(3-[3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropioniloxi)etil]oxamida (Naugard[®]XL-1 suministrado por Uniroyal).
 - 1.18. Ácido ascórbico (vitamina C)

5

20

- 1.19. Antioxidantes amínicos, por ejemplo, N,N'-di-isopropil-p-fenilendiamina, N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina. 30 N,N'-bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-etil-3-metilpentil-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-metilheptil)-pfenilendiamina, N,N'-diciclohexil-p-fenilendiamina, N,N'-difenil-p-fenilendiamina, N,N'-bis(2-naftil)-p-fenilendiamina, Nisopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1-metil)heptil)-N'-fenil-pfenilendiamina, N-ciclohexil-N'-fenil-p-fenilendiamina, 4-(p-toluenosulfamoil)difenilamina, N,N'-dimetil-N,N'-di-secbutil-p-fenilendiamina, difenilamina, N-alildifenilamina, A-isopropoxi-difenilamina, N-fenil-1-naftilamina, N-(4-tercoctilfenil)-1-naftilamina, N-fenil-2-naftilamina, difenilamina octilada, por ejemplo, p,p'-di-terc-octildifenilamina, 4-n-35 butilaminofenol, 4-butirilaminofenol, 4-nonanoilaminofenol, 4-dodecanoilaminofenol, 4-octadecanoilaminofenol, bis(4metoxifenil)amina, 2,6-di-terc-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, (otolil)biguanida, bis[4-(1',3'-dimetilbutil)fenil]amina, N-fenil-1-naftilamina terc-octilada, una mezcla de terc-butil/terc-40 octildifenilaminas mono y dialquiladas, una mezcla de nonildifenilaminas mono y dialquiladas, una mezcla de dodecildifenilaminas mono y dialquiladas, una mezcla de isopropil/isohexildifenilaminas mono y dialquiladas, una mezcla de terc-butildifenilaminas mono y dialquiladas, 2,3-dihidro-3,3-dimetil-4H-1,4-benzotiazina, fenotiazina, una mezcla de terc-butil/terc-octilfenotiazinas mono y dialquiladas, una mezcla de terc-octil-fenotiazinas mono y dialquiladas, N-alilfenotiazina, N,N,N',N'-tetrafenil-1,4-diaminobut-2-eno, N,N-bis(2,2,6,6-tetrametil-piperid-4-il-45 hexametilendiamina, sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametilpiperid-4-ilo), 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ona, 2,2,6,6tetrametilpiperidin-4-ol.
 - 2. Absorbentes UV y estabilizadores frente a la luz
- 2.1. 2-(2-Hidroxifenil)-2H-benzotriazoles, por ejemplo, hidroxifenil-2H-benzotriazoles comerciales conocidos y 50 benzotriazoles tal como se dan a conocer en las patentes estadounidenses n.ºs 3.004.896; 3.055.896; 3.072.585; 3.074.910; 3.189.615; 3.218.332; 3.230.194; 4.127.586; 4.226.763; 4.275.004; 4.278.589; 4.315.848; 4.347.180; 4.383.863; 4.675.352; 4.681.905, 4.853.471; 5.268.450; 5.278.314; 5.280.124; 5.319.091; 5.410.071; 5.436.349; 5.516.914; 5.554.760; 5.563.242; 5.574.166; 5.607.987, 5.977.219 y 6.166.218 tales como 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)-55 2-(3,5-di-t-butil-2-hidroxifenil)-2H-benzotriazol, 2-(2-hidroxi-5-t-butilfenil-2H-benzotriazol, hidroxi-5-t-octilfenil)-2H-benzotriazol, 5-cloro-2-(3,5-di-t-butil-2-hidroxifenil)-2H-benzotriazol, 5-cloro-2-(3-t-butil-2-hidroxifenil)-2H-benzotriazol, 5hidroxi-5-metilfenil)-2H-benzotriazol, 2-(3-sec-butil-5-terc-butil-2-hidroxifenil)-2H-benzotriazol, octiloxifenil)-2H-benzotriazol, 2-(3,5-di-t-amil-2-hidroxifenil)-2H-benzotriazol, 2-(3,5-bis- α -cumil-2-hidroxifenil)-2H-benzotriazol, benzotriazol, 2-(3-t-butil-2-hidroxi-5-(2-(ω-hidroxi-octa-(etilenoxi)carboniletil)-fenil)-2H-benzotriazol, 2-(3-dodecil-2hidroxi-5-metilfenil)-2H-benzotriazol, 2-(3-t-butil)-2-hidroxi-5-(2-octiloxicarbonil)etilfenil)-2H-benzotriazol, 2-(2-hidroxi-60 5-metilfenil)-2H-benzotriazol dodecilado, 2-(3-t-butil-2-hidroxi-5-(2-octiloxicarbonil-etil)fenil)-5-cloro-2H-benzotriazol, 2-(3-terc-butil-5-(2-(2-etilhexiloxi)-carboniletil)-2-hidroxifenil)-5-cloro-2H-benzotriazol, 2-(3-t-butil-2-hidroxi-5-(2metoxicarboniletil)fenil)-5-cloro-2H-benzotriazol, 2-(3-t-butil-2-hidroxi-5-(2-metoxicarboniletil)-fenil)-2H-benzotriazol, 2-(3-t-butil-5-(2-(2-etilhexiloxi)carboniletil)-2-hidroxifenil)-2H-benzotriazol, 2-(3-t-butil-2-hidroxi-5-(2isooctiloxicarboniletil)fenil-2H-benzotriazol, 2,2'-metilen-bis(4-t-octil-(6-2H-benzotriazol-2-il)fenol), 2-(2-hidroxi-3-α-65

cumil-5-t-octilfenil)-2H-benzotriazol, 2-(2-hidroxi-3-t-octil-5- α -cumilfenil)-2H-benzotriazol, 5-fluoro-2-(2-hidroxi-3,5-di- α -cumilfenil)-2H-benzotriazol, 5-cloro-2-(2-hidroxi-3,5-di- α -cumilfenil)-2H-benzotriazol, 5-cloro-2-(2-hidroxi-3- α -cumilfenil)-2H-benzotriazol, 5-trifluorometil-2-(2-hidroxi-3- α -cumil-5-t-octilfenil)-2H-benzotriazol, 5-trifluorometil-2-(2-hidroxi-5-t-octilfenil)-2H-benzotriazol, 5-trifluorometil-2-(2-hidroxi-5-t-octilfenil)-2H-benzotriazol, 5-trifluorometil-2-(2-hidroxi-3,5-di-t-octilfenil)-2H-benzotriazol, 3-(5-trifluorometil-2H-benzotriazol-2-il)-5-terc-butil-4-hidroxihidrocinamato de metilo, 5-butilsulfonil-2-(2-hidroxi-3- α -cumil-5-terc-octilfenil)-2H-benzotriazol, 5-trifluorometil-2-(2-hidroxi-3,5-di-t-butilfenil)-2H-benzotriazol, 5-butilsulfonil-2-(2-hidroxi-3,5-di-t-butilfenil)-2H-benzotriazol, 5-butilsulfonil-2-(2-hidroxi-3,5-di-t-butilfenil)-2H-benzotriazol.

10

5

- 2.2. 2-<u>Hidroxibenzofenonas</u>, por ejemplo, los derivados de 4-hidroxilo, 4-metoxilo, 4-octiloxilo, 4-deciloxilo, 4
- 2.3. <u>Ésteres de ácidos benzoicos sustituidos y no sustituidos</u>, como por ejemplo salicilato de 4-terc-butilfenilo, salicilato de fenilo, salicilato de octilfenilo, dibenzoil-resorcinol, bis(4-terc-butilbenzoil)resorcinol, benzoil-resorcinol, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de 2,4-di-terc-butilfenilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de hexadecilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de octadecilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de 2-metil-4,6-di-terc-butilfenilo.
- 2.4. <u>Acrilatos y malonatos</u>, por ejemplo, éster etílico o éster isooctílico del ácido α-ciano-β,β-difenilacrílico, éster metílico del ácido α-ciano-β-metil-p-metoxi-cinámico, éster metílico del ácido α-ciano-β-metil-p-metoxi-cinámico, éster metílico del ácido α-ciano-β-metil-p-metoxi-cinámico, éster metílico del ácido α-carbometoxi-p-metoxi-cinámico, N-(β-carbometoxi-β-cianovinil)-2-metil-indolina, Sanduvor[®] PR25, p-metoxibencilidenmalonato de dimetilo (n.º CAS 7443-25-6), y Sanduvor[®] PR31, p-metoxibencilidenmalonato de di-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-ilo) (n.º CAS 147783-69-5).
- 2.5. Compuestos de níquel, por ejemplo, complejos de níquel de 2,2'-tio-bis-[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol], tales como el complejo 1:1 o 1:2, con o sin ligandos adicionales tales como n-butilamina, trietanolamina o N-ciclohexildietanolamina, dibutilditiocarbamato de níquel, sales de níquel de los ésteres monoalquílicos, por ejemplo, el éster metílico o etílico, del ácido 4-hidroxi-3,5-di-terc-butilbencilfosfónico, complejos de níquel de cetoximas, por ejemplo, de 2-hidroxi-4-metilfenil-undecilcetoxima, complejos de níquel de 1-fenil-4-lauroil-5-hidroxipirazol, con o sin ligandos adicionales.
- 2.6. Estabilizadores de aminas impedidas estéricamente, por ejemplo, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-alil-4hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-bencil-4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), succinato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo), bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), n-butil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilmalonato 35 bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo), 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-tercoctilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, nitrilotriacetato de tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), 1,2,3,4-butanotetracarboxilato de tetrakis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), 1,1'-(1,2-etanodiil)-bis(3,3,5,5-tetrametilpiperazinona), 4-4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 40 benzoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, malonato de bis(1.2.2.6.6pentametilpiperidil)-2-n-butil-2-(2-hidroxi-3,5-di-terc-butilbencilo), 3-noctil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8triazaespiro[4.5]decan-2,4-diona, sebacato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidilo), succinato de bis(1-octiloxicíclicos 2,2,6,6-tetrametilpiperidilo), condensados lineales de N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-0 piperidil)hexametilendiamina y 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, el condensado de 2-cloro-4,6-bis(4-n-45 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)pirrolidina-2,5-diona, una mezcla de 4-hexadeciloxi- y 4esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, un producto de condensación de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-50 piperidil)hexametilendiamina y 4-ciclohexilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, un producto de condensación de 1,2bis(3-aminopropilamino)etano y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina así como 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (n.1 de reg. CAS [136504-96-6]); N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimida, N-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-ndodecilsuccinimida, 2-undecil-7,7,9,9-tetrametil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxa-espiro[4.5]decano, un producto de reacción de y epiclorohidrina, 1,1-bis(1,2,2,6,6-N,N'-bis-formil-N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-7,7,9,9-tetrametil-2-cicloundecil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxaespiro[4.5]decano 55 pentametil-4-piperidiloxicarbonil)-2-(4-metoxifenil)eteno, 4-metoxi-metilen-malónico piperidil)hexametilendiamina, diéster del ácido con 1,2,2,6,6-pentametil-4hidroxipiperidina, poli[metilpropil-3-oxi-4-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)]siloxano, producto de reacción de copolímero de anhídrido de ácido maleico-α-olefina con 2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiperidina o 1,2,2,6,6-pentametil-4aminopiperidina. La amina impedida estéricamente también puede ser uno de los compuestos descritos en la patente estadounidense n.º 5.980.783, es decir compuestos del componente I-a), I-b), I-c), I-d), I-e), I-f), I-g), I-h), I-i), 60 I-j), I-k) o I-l), en particular el estabilizador frente a la luz 1-a-1, 1-a-2, 1-b-1, 1-c-1, 1-c-2, 1-d-1, 1-d-2, 1-d-3, 1-e-1, 1f-1, 1-g-1, 1-g-2 o 1-k-1 enumerados en las columnas 64-72 de dicha patente estadounidense n.º 5.980.783. La amina impedida estéricamente también puede ser uno de los compuestos descritos en las patentes estadounidenses s 6.046.304 y 6.297.299, por ejemplo, los compuestos descritos en las reivindicaciones 10 ó 38 o en los ejemplos

1-12 o D-1 a D-5 en esos documentos.

- 2.7. Aminas impedidas estéricamente sustituidas en el átomo de N con un grupo alcoxilo sustituido con hidroxilo, por ejemplo, compuestos tales como 1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-4-octadecanoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-4-hexadecanoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, el producto de reacción de 1-oxil-4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina con un radical carbonado de alcohol t-amílico, 1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, sebacato de bis(1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, sebacato de bis(1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), adipato de bis(1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), glutarato de bis(1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo) y 2,4-bis{N-[1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo) -s-triazina.
- 2.8. <u>Oxamidas</u>, por ejemplo, 4,4'-dioctiloxioxanilida, 2,2'-dietoxioxanilida, 2,2'-dioctiloxi-5,5'-di-terc-butoxanilida, 2,2'-diodeciloxi-5,5'-di-terc-butoxanilida, 2-etoxi-2'-etiloxanilida, N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)oxamida, 2-etoxi-5-terc-butil-2'-etoxanilida y su mezcla con 2-etoxi-2'-etil-5,4'-di-terc-butoxanilida, mezclas de oxanilidas disustituidas con o-y p-metoxilo y mezclas de oxanilidas disustituidas con o-y p-etoxilo.
- 2.9. Tris-aril-o-hidroxifenil-s-triazinas, por ejemplo, tris-aril-o-hidroxifenil-s-triazinas comerciales conocidas v triazinas dadas a conocer en las patentes estadounidenses n. s 3.843.371; 4.619.956; 4.740.542; 5.096.489; 5.106.891; 5.298.067; 5.300.414; 5.354.794; 5.461.151; 5.476.937; 5.489.503; 5.543.518; 5.556.973; 5.597.854; 5.681.955; 5.726.309; 5.736.597; 5.942.626; 5.959.008; 5.998.116; 6.013.704; 6.060.543; 6.187.919; 6.242.598 y 6.468.958, 20 por ejemplo, 4,6-bis-(2,4-dimetilfenil)-2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-s-triazina, Cyasorb® 1164, Cytec Corp, 4,6-bis-(2,4dimetilfenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-s-triazina, 2,4-bis(2,4-dihidroxifenil)-6-(4-clorofenil)-s-triazina, 2,4-bis[2-hidroxi-4-(2-dihidroxifenil)-s-triazina, 2,4-bis(2,4-dihidroxifenil)-s-triazina, 2,4-bis(2 hidroxietoxi)fenil]-6-(4-clorofenil)-s-triazina, 2,4-bis[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-4-(2-hidroxietoxi)fenil]-6-(2,4-dimetilfenil)-striazina, 2,4-bis[2-hidroxi-4-(2-hidroxietoxi)fenil]-6-(4-bromofenil)-s-triazina, 2,4-bis[2-hidroxi-4-(2-acetoxietoxi)fenil]-6-2,4-bis(2,4-dihidroxifenil)-6-(2,4-dimetilfenil)-s-triazina, 25 2,4-bis(4-bifenilil)-6-(2-hidroxi-4-(4-clorofenil)-s-triazina, octiloxicarboniletilidenoxifenil)-s-triazina, 2-fenil-4-[2-hidroxi-4-(3-sec-butiloxi-2-hidroxipropiloxi)fenil]-6-[2-hidroxi-4-(3-sec-butiloxi-2-hidroxipropiloxi)fenil]-6-[2-hidroxi-4-(3-sec-butiloxi-2-hidroxipropiloxi)fenil]-6-[2-hidroxi-4-(3-sec-butiloxi-2-hidroxipropiloxi)fenil]-6-[2-hidroxi-4-(3-sec-butiloxi-2-hidroxipropiloxi)fenil]-6-[2-hidroxi-4-(3-sec-butiloxi-2-hidroxipropiloxi)fenil]-6-[2-hidroxi-4-(3-sec-butiloxi-2-hidroxipropiloxi)fenil]-6-[2-hidroxi-4-(3-sec-butiloxi-2-hidroxipropiloxi)fenil]-6-[2-hidroxi-4-(3-sec-butiloxi-2-hidroxipropiloxi)fenil]-6-[2-hidroxi-4-(3-sec-butiloxi-2-hidroxipropiloxi)fenil]-6-[2-hidroxi-4-(3-sec-butiloxi-2-hidroxipropiloxi)fenil]-6-[2-hidroxi-4-(3-sec-butiloxi-2-hidroxipropiloxi)fenil]-6-[2-hidroxi-4-(3-sec-butiloxi-2-hidroxipropiloxi)fenil]-6-[2-hidroxi-4-(3-sec-butiloxi-2-hidroxipropiloxi)fenil]-6-[2-hidroxi-4-(3-sec-butiloxi-2-hidroxipropiloxi)fenil]-6-[2-hidroxi-4-(3-sec-butiloxi-2-hidroxipropiloxi)fenil]-6-[2-hidroxi-4-(3-sec-butiloxi-2-hidroxipropiloxi)fenil]-6-[2-hidroxi-4-(3-sec-butiloxi-2-hidroxipropiloxi)fenil]-6-[2-hidroxi-4-(3-sec-butiloxi-2-hidroxipropiloxi)fenil sec-amiloxi-2-hidroxipropiloxi)fenil]-s-triazina, 2,4-bis(2,4-dimetilfenil)-6-[2-hidroxi-4-(3-benciloxi-2-2,4-bis(2-hidroxi-4-n-butiloxifenil)-6-(2,4-di-n-butiloxifenil)-s-triazina, hidroxipropiloxi)fenil]-s-triazina, dimetilfenil)-6-[2-hidroxi-4-(3-noniloxi*-2-hidroxipropiloxi)-5-α-cumilfenil]-s-triazina (* indica una mezcla de grupos octiloxilo, noniloxilo y deciloxilo), metilenbis-{2,4-bis(2,4-dimetilfenil)-6-[2-hidroxi-4-(3-butiloxi-2-hidroxipropoxi)fenil]-s-30 triazina), mezcla de dímeros con puentes de metileno con puentes en las posiciones 3:5', 5:5' y 3:3' en una razón 5:4:1, 2,4,6-tris(2-hidroxi-4-isooctiloxi-carbonilisopropilidenoxifenil)-s-triazina, 2,4-bis(2,4-dimetilfenil)-6-(2-hidroxi-4-isooctiloxi-carbonilisopropilidenoxifenil)-s-triazina, 2,4-bis(2,4-dimetilfenil)-6-(2-hidroxi-4-isooctiloxi-carbonilisopropilidenoxifenil)-s-triazina, 2,4-bis(2,4-dimetilfenil)-6-(2-hidroxi-4-isooctiloxi-carbonilisopropilidenoxifenil)-s-triazina, 2,4-bis(2,4-dimetilfenil)-6-(2-hidroxi-4-isooctiloxi-carbonilisopropilidenoxifenil)-s-triazina, 2,4-bis(2,4-dimetilfenil)-6-(2-hidroxi-4-isooctiloxi-carbonilisopropilidenoxifenil)-s-triazina, 2,4-bis(2,4-dimetilfenil)-6-(2-hidroxi-4-isooctiloxi-carbonilisopropilidenoxifenil)-s-triazina, 2,4-bis(2,4-dimetilfenil)-6-(2-hidroxi-4-isooctiloxi-carbonilisopropilidenoxifenili hexiloxi-5-α-cumilfenil)-s-triazina, 2-(2,4,6-trimetilfenil)4,6-bis[2-hidroxi-4-(3-butiloxi-2-hidroxipropiloxi)fenil]-s-triazina, 2,4,6-tris[2-hidroxi-4-(3-sec-butiloxi-2-hidroxipropiloxi)fenil]-s-triazina, mezcla de 4,6-bis-(2,4-dimetilfenil)-2-(2-hidroxi-35 4-(3-dodeciloxi-2-hidroxipropoxi)-fenil)-s-triazina 4,6-bis-(2,4-dimetilfenil)-2-(2-hidroxi-4-(3-trideciloxi-2-4,6-bis-(2,4-dimetilfenil)-2-(2-hidroxi-4-(3-(2-etilhexiloxi)-2-hidroxipropoxi)-fenil)-shidroxipropoxi)-fenil)-s-triazina, triazina y 4,6-difenil-2-(4-hexiloxi-2-hidroxifenil)-s-triazina.
- 3. <u>Desactivadores de metales</u>, por ejemplo, N,N'-difeniloxamida, N-salicilal-N'-saliciloil-hidrazina, N,N'-40 bis(saliciloil)hidrazina, N,N'-bis(3,5-di-terc-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, fosfito de trifenilo, fosfitos de difenilalquilo, fosfitos de fenildialquilo, fosfito de 45 tris(nonilfenilo), fosfito de trilaurilo, fosfito de trioctadecilo, difosfito de distearilpentaeritritol, fosfito de tris(2,4-di-tercbutilfenilo), difosfito de diisodecil-pentaeritritol, difosfito de bis(2,4-di-terc-butilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,6-diterc-butil-4-metilfenil)-pentaeritritol, difosfito de diisodeciloxipentaeritritol, difosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6metilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,4,6-tris(terc-butilfenil)pentaeritritol, trifosfito de triestearil-sorbitol, 4,4'tetrakis(2,4-di-terc-butilfenilo), bifenilen-difosfonito de 6-isooctiloxi-2,4,8,10-tetra-terc-butildibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepina, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12-metil-dibenzo[d,g][1,3,2]dioxafosfocina, fosfito 50 bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)metilo, fosfito bis(2,4-di-tercbutil-6-metilfenil)etilo, de trietiltris(3,3',5,5'-tetra-terc-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo)], (3,3',5,5'-tetra-terc-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfito 2etilhexilo. Se prefieren especialmente los siguientes fosfitos:
- Fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo), fosfito de tris(nonilfenilo),

5

10

$$(CH_{3})_{3}C \longrightarrow C(CH_{3})_{3}$$

$$H_{3}C \longrightarrow CH \longrightarrow P \longrightarrow F$$

$$(CH_{3})_{3}C \longrightarrow C(CH_{3})_{3}$$

$$(CH_{3})_{3}C \longrightarrow C(CH_{3})_{3}$$

$$(CH_{3})_{3}C \longrightarrow C(CH_{3})_{3}$$

$$(CH_{3})_{3}C \longrightarrow C(CH_{3})_{3}$$

$$(CH_3)_3C$$
 $C(CH_3)_3$
 C
 $C(CH_3)_3$
 C
 $C(CH_3)_3$
 C
 $C(CH_3)_3$
 $C(CH_3)_3$
 $C(CH_3)_3$

$$(CH_3)_3C$$
 $C(CH_3)_3$ $C(CH_3)_3$ $C(CH_3)_3$

^{5. &}lt;u>Hidroxilaminas</u>, por ejemplo, N,N-dibencilhidroxilamina, N,N-dietilhidroxilamina, N,N-dioctilhidroxilamina, N,N-dioctilhidroxilamina, N,N-dioctadecilhidroxilamina, N,N-dioctadecilhidroxilamina, N-hexadecil-N-octadecilhidroxilamina, N-heptadecil-N-octadecilhidroxilamina, N-metil-N-octadecilhidroxilamina y la N,N-

dialquilhidroxilamina derivada de amina de sebo hidrogenado.

- 6. Nitronas, por ejemplo, N-bencil- α -fenilnitrona, N-etil- α -metilnitrona, N-octil- α -heptilnitrona, N-lauril- α -undecilnitrona, N-tetradecil- α -tridecilnitrona, N-hexadecil- α -pentadecilnitrona, N-octadecil- α -heptadecilnitrona, N-octadecil- α -heptadecilnitrona, N-octadecil- α -heptadecilnitrona, N-metil- α -heptadecilnitrona y el derivado de nitrona de N,N-dialquilhidroxilamina derivada de amina de sebo hidrogenado.
- 7. <u>Óxidos de amina</u>, por ejemplo, los derivados de óxido de amina dados a conocer en las patentes estadounidenses n. os 5.844.029 y 5.880.191, óxido de didecil-metil-amina, óxido de tridecil-amina, óxido de tridecil-amina, óxido de tridecil-amina.
 - 8. <u>Benzofuranonas e indolinonas</u>, por ejemplo, los dados a conocer en las patentes estadounidenses n. s. 4.325.863, 4.338.244, 5.175.312, 5.216.052, 5.252.643 5.369.159, 5.356.966, 5.367.008, 5.428.177 ó 5.428.162 o 3-[4-(2-acetoxietoxi)fenil]-5,7-di-terc-butil-benzofuran-2-ona, 5,7-di-terc-butil-3-[4-(2-estearoiloxietoxi)fenil]benzofuran-2-ona, 3,3'-bis[5,7-di-terc-butil-3-(4-etoxifenil)benzofuran-2-ona, 3-(4-acetoxi-3,5-dimetilfenil)-5,7-di-terc-butil-benzofuran-2-ona, 3-(3,5-dimetil-4-pivaloiloxifenil)-5,7-di-terc-butil-benzofuran-2-ona, 1rganox HP-136, Ciba Specialty Chemicals Corp., y 3-(2,3-dimetilfenil)-5,7-di-terc-butil-benzofuran-2-ona.
 - 9. Compuestos tiosinergistas, por ejemplo, tiodipropionato de dilaurilo o tiodipropionato de diestearilo.
 - 10. <u>Eliminadores</u> <u>de peróxido</u>, por ejemplo, ésteres de ácido β-tiodipropiónico, por ejemplo, los ésteres laurílico, estearílico, miristílico o tridecílico, mercaptobencimidazol o la sal de zinc de 2-mercaptobencimidazol, dibutilditiocarbamato de zinc, disulfuro de dioctadecilo, tetrakis(β-dodecilmercapto)propionato de pentaeritritol.
 - 11. <u>Coestabilizadores básicos</u>, por ejemplo, melamina, polivinilopirrolidona, diciandiamida, cianurato de trialilo, derivados de urea, derivados de hidrazina, aminas, poliamidas, poliuretanos, sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos 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.
 - 12. 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 de, preferiblemente, metales alcalinotérreos; compuestos orgánicos tales como ácidos mono o policarboxílicos y las sales de los mismos, por ejemplo, ácido 4-terc-butilbenzoico, ácido adípico, ácido difenilacético, succinato de sodio o benzoato de sodio; compuestos poliméricos tales como copolímeros iónicos (ionómeros).
- 13. <u>Cargas y agentes de refuerzo</u>, por ejemplo, carbonato de calcio, silicatos, fibras de vidrio, ampollas de vidrio, amianto, talco, caolín, mica, sulfato de bario, hidróxidos y óxidos metálicos, negro de humo, grafito, harina de madera y harinas o fibras de otros productos naturales, fibras sintéticas.
 - 14. Agentes de dispersión, tales como ceras de óxido de polietileno o aceite mineral.
- 45 15. Otros aditivos, por ejemplo, plastificantes, lubricantes, emulsionantes, pigmentos, colorantes, blanqueadores ópticos, aditivos reológicos, catalizadores, agentes de control de flujo, agentes deslizantes, agentes de reticulación, potenciadores de reticulación, eliminadores de halógenos, inhibidores de humo, agentes ignífugos, agentes antiestáticos, clarificadores tales como bisbenciliden-sorbitoles sustituidos y no sustituidos, absorbentes UV de benzoxazinona tales como 2,2'-p-fenilen-bis(3,1-benzoxazin-4-ona), Cyasorb[®] 3638 (n.º CAS 18600-59-4) y agentes de expansión.

Las cargas y los agentes de refuerzo (punto 13 en la lista), por ejemplo, talco, carbonato de calcio, mica o caolín, se adicionan a las poliolefinas en concentraciones de aproximadamente el 0,01% a aproximadamente el 40% en peso, basado en el peso total de las poliolefinas que van a estabilizarse.

Las cargas y los agentes de refuerzo (punto 13 en la lista), por ejemplo, hidróxidos metálicos, especialmente hidróxido de aluminio o hidróxido de magnesio, se añaden a las poliolefinas en concentraciones de aproximadamente el 0,01% a aproximadamente el 60% en peso, basado en el peso total de las poliolefinas que van a estabilizarse.

Negro de humo como carga se añade a las poliolefinas en concentraciones, con criterio, de desde aproximadamente el 0,01% hasta aproximadamente el 5% en peso, basado en el peso total de las poliolefinas que van a estabilizarse.

Fibras de vidrio como agentes de refuerzo se añaden a las poliolefinas en concentraciones, con criterio, de desde aproximadamente el 0,01% hasta aproximadamente el 20% en peso, basado en el peso total de las poliolefinas que

55

5

15

20

25

30

35

60

van a estabilizarse.

5

10

15

20

25

Los siguientes ejemplos ilustran la invención en más detalle. Las partes y los porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario.

Ejemplo 1: Preparación de mezcla de fosfitos de tris(sec-butilfenilo) con trietilamina (TEA) como eliminador de HCI.

A una disolución de 45,0 g (0,30 moles) de una mezcla de o- y p-sec-butilfenoles (el 70% en orto y el 30% en para; Schenectady International) y 35,7 g (0,35 moles) de TEA en 300 ml de xilenos (mezcla isomérica) mantenida bajo una atmósfera de nitrógeno, se le añaden 14,5 g (0,10 moles) de tricloruro de fósforo a 25°C durante 2 horas. Se calienta la masa de reacción hasta 65°C para garantizar que se complete la reacción, se enfría, se filtra y se separan los xilenos a presión reducida. Se analiza mediante HPLC el líquido de color amarillo pálido que queda (rendimiento del 95%) como una mezcla de fosfitos de sec-butilfenilo con sólo trazas de los fenoles de partida presentes; esto se confirma mediante P31-RMN.

Ejemplo 2: Preparación de mezcla de fosfitos de tris(sec-butilfenilo).

Se añade tricloruro de fósforo (98,1 g, 0,71 moles) a $40-45^{\circ}$ C durante 90 minutos a 304,9 g (2,03 moles) de secbutilfenoles (el 70% en orto y el 30% en para; Schenectady International) que contienen una cantidad catalítica (1,5 g, 0,015 moles) de TEA. Con una purga de nitrógeno para eliminar el HCl, se calienta la masa de reacción hasta 80° C y se mantiene a la temperatura durante 4 horas. Se ajusta entonces a un pH \geq 8 con TEA, se enfría y se filtra para producir (98%) un líquido transparente, casi incoloro que es (HPLC) el 97% de fosfitos de sec-butilo.

Las formulaciones en los ejemplos emplean los siguientes compuestos:

C(CH₃)₃ Fos 1 Fos 2 Ċ(СН₃)₃ (CH₃)₃C C(CH₃) Fos 3 Fos 4 C(CH₃)₃ CH. .C(CH₃)₃ C(CH₃)₃ Fos 5 Fos 6 Ç(СН³)³ С(СН₃)3

Ejemplo 3: Estabilización de polietileno.

30 Se combina en seco un polietileno lineal de baja densidad con calidad para película (LL 1018; ExxonMobil) esencialmente libre de cualquier aditivo de estabilización, con la estabilización de base y los aditivos de prueba. La estabilización de base incluye 500 ppm de un antioxidante fenólico, Irganox[®] 1076, y 800 ppm de un adyuvante de procesamiento de polímero, Dynamar FX-5920A. Se añaden los aditivos de prueba en una base equivalente molar (42,5 ppm de fósforo). Inicialmente componen en estado fundido las formulaciones en una extrusora de doble husillo

a 190°C bajo nitrógeno; correspondiente a la extrusión de pase cero. Se extruye entonces en múltiples pases el producto extruido resultante en una extrusora de un solo husillo, equipada con una sección de mezclado Maddock, a 260°C. Se recogen muestras del producto extruido de los pases primero, tercero y quinto para las pruebas. Se preparan placas (0,32 mm) mediante moldeo por compresión de producto extruido de los pases cero, primero, tercero y quinto a 193°C con 3 minutos cada uno de baja presión, luego alta presión y después enfriamiento. Se someten a prueba las muestras para determinar la retención de velocidad de flujo del fundido (según la norma ASTM-1238; 190°C / 2,16 kg; 21,6 kg), desarrollo de color durante la extrusión, y desarrollo de color durante la exposición a óxidos de nitrógeno a 60°C (según la norma ASTM-1925). Los resultados se muestran a continuación. Se notifican los aditivos en porcentaje en peso basado en el polímero.

1	Λ
- 1	U

Formulación Fosfito (ppm)	Ninguno 0	Fos1 657	ka	Fos2 657	Fos3 657	Fos4 657		Fos5 888	Fos6 888
Velocidad de flujo del Cero 1º 3º 5º	0,88 0,83 0,76 0,65	1,04 1,01 0,97 0,93	кg	1,01 0,98 0,88 0,78	1,03 1,02 0,97 0,90	0,96 0,90 0,75 0,67		1,02 1,02 0,95 0,85	1,03 0,99 0,88 0,84
Datos de velocidad de	e flujo del fu	ndido; 19	90°C; 21,6	kg					
Cero	16,50		17,07		16,94		16,73		16,93
16,96 1° 17,01	16,12	16,92 16,86	17,18		16,83		16,88		16,56
30	15,77	10,00	16,79		16,39		17,02		15,69
16,80	-,	16,52	-, -		-,		,-		-,
5°	15,36		16,79		15,81		16,85		15,22
16,49 Razón de flujo del fun	dido; 190ºC	16,13 ; 21,6 kg							
Cero	18,71		16,36		16,78		16,23		17,72
16,57	-,	16,49	-,		-, -		-, -		,
10	19.45		16,93		17,22		16,59		18,36
16,66		17,08							
10	20,74	40.00	17,37	18,69		17,50			20,86
17,77 5°	22.77	18,69	10.05	20.22		10 CE			22.04
19,30	23,77	19,32	18,05	20,33		18,65			22,81

Tal como se puede observarse en esta tabla de pase de extrusión frente a retención de velocidad de flujo del fundido, los fosfitos sustituidos con sec-butilo líquidos proporcionan sistemáticamente un mejor rendimiento en comparación con sus homólogos de terc-butilo sólidos. Puesto que las concentraciones son equivalentes en cada una de las comparaciones, y puesto que el impedimento estérico es aproximadamente el mismo, es evidente el beneficio de rendimiento que proviene del estado líquido de los fosfitos sustituidos con sec-butilo.

Formulación	Ninguno	Fos 1	Fos 2	Fos 3	Fos 4	Fos 5	Fos 6
Fosfito (ppm)	0	657	657	657	657	888	888
Datos de color	r YI; iluminant	e C; 2º obser	vador				
Cero	2,02	1,05	1,15	1,21	-0,08	0,30	1,46
10	4,10	2,50	2,87	2,50	1,00	2,25	3,76
3°	6,99	4,66	5,03	4,93	3,25	6,10	6,45
5°	8,82	6,15	6,65	6,05	3,83	7,68	7,80

20

15

Tal como se puede observarse en esta tabla de pase de extrusión frente a retención de velocidad de flujo del fundido, los fosfitos sustituidos con sec-butilo líquidos Fos 1 y Fos 5 proporcionan menos color que sus homólogos de terc-butilo sólidos, Fos 2 y Fos 6, Puesto que las concentraciones son equivalentes en cada una de las comparaciones, y puesto que el impedimento estérico es aproximadamente el mismo, es evidente el beneficio de rendimiento que proviene del estado líquido de los fosfitos sustituidos con sec-butilo.

റ	E	=
_	•	٦
_	•	•

Formulación	Ninguno	Fos 1	Fos 2	Fos 3	Fos 4	Fos 5	Fos 6
Fosfito (ppm)	0	657	657	657	657	888	888
Envejecimiento	de desteñido d	con gases; 60	°C; 1 ^{er} Paso;				
0 días	1,40	1,30	1,29	1,28	1,22	1,30	1,34
7 días	4,50	1,72	2,27	2,08	5,71	1,71	2,31
14 días	6,17	2,16	2,89	3,16	8,25	2,40	2,80
21 días	7.40	2.71	3.31	3.72	8.07	3.07	3.31

Tal como se puede observarse en esta tabla de retención de color por índice de amarilleamiento durante la exposición a óxidos de nitrógeno, los fosfitos sustituidos con sec-butilo líquidos proporcionan sistemáticamente menos color que sus homólogos de terc-butilo sólidos. Puesto que las concentraciones son equivalentes en cada una de las comparaciones, y puesto que el impedimento estérico es aproximadamente el mismo, es evidente el beneficio de rendimiento que proviene del estado líquido de los fosfitos sustituidos con sec-butilo.

Ejemplo 4: Viscosidad

5

15

20

Se miden las viscosidades tal como sigue: placa Peltier, cono de acero de 40 mm, rampa de 2º de ángulo 2ºC/min, esfuerzo cortante = 10 Pa.

ID de						
muestra	2ºC	20°C	40°C	60°C	80°C	100°C
F7	140.000	10.800	1250	254	79,1	33,5
F8	1.119	199	51,6	19,9	10,0	-
Fos 3	1.486	244	58,1	21,9	10,9	6,6
		_				

Los fosfitos F8 y Fos 3, de la presente invención, son mucho menos viscosos que un fosfito que no es de la presente invención, F7. La menor viscosidad permite una mayor facilidad de manejo.

Por ejemplo, los presentes compuestos muestran una viscosidad menor que aproximadamente 1000 mPa·s a 20°C, o menor que aproximadamente 750 mPa·s a 20°C, o menor que aproximadamente 150 mPa·s a 40°C o menor que aproximadamente 135 mPa·s a 40°C; tal como se mide en un reómetro de cono/placa AR-2000N de TA Instruments: cono de acero de 2° de 40 mm con placa peltier, esfuerzo cortante constante de 10 Pa, rampa de temperatura de 2°C/min. desde 0°C hasta 100°C.

REIVINDICACIONES

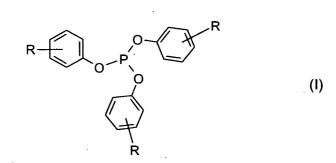
Procedimiento para estabilizar una poliolefina frente a los efectos perjudiciales del procesamiento en estado fundido, el envejecimiento térmico y la exposición a los productos de combustión del gas natural, comprendiendo el procedimiento incorporar en o aplicar a dicha poliolefina una cantidad estabilizante eficaz de un éster de fosfito de tris(mono-alquil)fenilo de fórmula I

- o una mezcla de ésteres de fosfito de fórmula I, en la que cada R es igual o diferente y es un alquilo de cadena lineal o ramificada de desde 1 hasta 8 átomos de carbono, y en el que dicho éster de fosfito o dicha mezcla de ésteres de fosfito está en estado líquido a 25°C y 1 atm de presión.
- 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que cada R es equivalente y está sustituido en las posiciones orto o para.
 - 3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que cada R es sec-butilo y está sustituido en las posiciones orto o para.
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende incorporar o aplicar una mezcla de ésteres de fosfito de fórmula I en la que los grupos R están en las posiciones orto o para y son independientemente metilo, etilo, sec-butilo, terc-amilo o hexilo y en la que los grupos fenólicos están sustituidos en orto en aproximadamente el 60% o más.
- 25 5. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende incorporar o aplicar una mezcla de ésteres de fosfito de fórmula I en la que cada R es equivalente y está sustituido en las posiciones orto o para y en la que los grupos fenólicos están sustituidos en orto en aproximadamente el 60% o más.
- 6. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende incorporar o aplicar un estabilizador adicional seleccionado del grupo que consiste en antioxidantes fenólicos impedidos, hidroxilaminas, benzofuranonas, otros estabilizadores de fósforo orgánico, estabilizadores frente a la luz de aminas impedidas estéricamente e hidroxifenilbenzotriazol, estabilizadores frente a la luz ultravioleta de hidroxifenilbenzofenona o tris-aril-striazina.
- 35 7. Composición de poliolefina estabilizada frente a los efectos perjudiciales del procesamiento en estado fundido, el envejecimiento térmico y la exposición a los productos de combustión del gas natural, comprendiendo la composición
 - a) poliolefina, y

40

45

b) una cantidad estabilizante eficaz de un éster de fosfito de tris-(mono-alquil)fenilo de fórmula I



o una mezcla de ésteres de fosfito de fórmula I, en la que cada R es igual o diferente y es un alquilo de

cadena lineal o ramificada de desde 1 hasta 8 átomos de carbono, y en el que dicho éster de fosfito o mezcla de ésteres de fosfito está en estado líquido a 25°C y 1 atm de presión.

8. Mezcla de al menos dos ésteres de fosfito de tris(mono-alquil)fenilo diferentes de fórmula I

en la que cada R es igual o diferente y es un alquilo de cadena lineal o ramificada de desde 1 hasta 8 átomos de carbono, y estando la mezcla de ésteres de fosfito en estado líquido, a 25°C y 1 atm de presión.

23