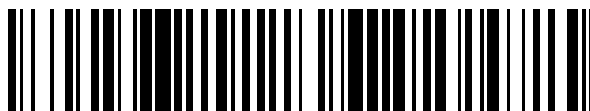


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 735**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/101 (2006.01)

C08K 5/315 (2006.01)

C08K 5/3492 (2006.01)

C08K 5/3435 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.11.2008 E 08854484 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2013 EP 2215156**

54 Título: **Mezcla de estabilizador líquido**

30 Prioridad:

28.11.2007 EP 07121782

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

11.04.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**SCHAMBONY, SIMON;
FINK, JOCHEN y
BRUCHMANN, BERND**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 400 735 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

Mezcla de estabilizador líquido

La presente invención hace referencia a mezclas que contienen

- 5 (a) uno o varios absorbentes líquidos de radiación ultravioleta (UV), con la condición de que se excluya Tinuvin 384-2 como absorbente líquido de radiación UV,
- (b) uno o varios polímeros ramificados que contienen grupos con efecto estabilizador,
- (c) opcionalmente otro aditivo o más.

10 Además, la presente invención hace referencia a métodos para estabilizar materiales orgánicos no vivos, principalmente plásticos, contra los efectos de la luz, oxígeno y/o calor, mediante la utilización de esta mezcla. La invención se refiere además a artículos producidos a partir de materiales orgánicos no vivos estabilizados de esta manera.

15 Otras formas de realización de la presente invención pueden deducirse a partir de las reivindicaciones, la descripción y los ejemplos. Se entiende que las características del objeto que se mencionan anteriormente y las características que serán explicadas a continuación, pueden ser empleadas no solamente en la combinación específica indicada respectivamente, sino también en otras combinaciones, sin abandonar el marco de la invención. Particularmente también se prefieren, y se prefieren muy especialmente, aquellas modalidades de la presente invención en las que todas las características del objeto de la invención tienen los significados preferidos y muy preferidos.

20 Los materiales orgánicos no vivos, y principalmente los plásticos, se destruyen de modo conocido, frecuentemente con rapidez, ante todo por acción de la luz, el oxígeno y/o el calor. Esta destrucción se manifiesta usualmente por un amarilleamiento, una decoloración, un agrietamiento o una fragilización del material. Con estabilizadores como, por ejemplo, agentes de protección ante la luz, debe lograrse por consiguiente una protección satisfactoria contra la destrucción del material orgánico no vivo por la luz, el oxígeno y/o el calor.

25 En el comercio han sido empleados derivados de la 2,2,6,6-tetraalquilpiperidina durante aproximadamente tres décadas bajo el nombre de HALS (por Hindered Amine Light Stabilizers o estabilizadores de luz de aminas impedidas), como protectores de luz y como estabilizadores, principalmente para plásticos y materiales de revestimiento.

El experto en la materia también conoce que pueden emplearse mezclas de dos o más estabilizadores, como por ejemplo antioxidantes, compuestos HALS y/o absorbentes de radiación UV, por ejemplo, para estabilizar polímeros.

30 W003018682 revela la aplicación de absorbentes de radiación UV para la protección de plásticos frente al daño por radiación UV y una baja migración del propio absorbente de radiación UV hacia el material.

Del documento EP 1 363 883 B1 se conocen estabilizadores que contienen compuestos HALS. Éstos e utilizan para la estabilización de polímeros. En este documento también se describen composiciones que también pueden contener absorbentes de radiación UV, entre otros.

35 La EP 1 060 225 B1 describe un proceso para producir aditivos líquidos polifuncionales. Estos aditivos líquidos polifuncionales se emplean para estabilizar material orgánico, por ejemplo polímeros. Además de los aditivos polifuncionales, en los materiales utilizados también pueden estar contenidos otros aditivos, como por ejemplo absorbentes de radiación UV.

40 La WO 02/092668 A1 describe aditivos que contienen aditivos poliméricos conocidos en forma de grupos que están enlazados químicamente a polímeros o copolímeros, hiper-ramificados o dendríticos. Estos aditivos poliméricos pueden ser, por ejemplo, absorbentes de radiación UV o bien compuestos de HALS. Este documento también da a conocer composiciones que contienen estos estabilizadores. Además, estas composiciones pueden contener también otros aditivos convencionales, como por ejemplo, absorbentes de radiación UV o estabilizadores de luz.

45 La WO 2004/094505 A1 revela estabilizadores conformados por polímeros altamente ramificados que tienen grupos funcionales, como grupo de anclaje altamente ramificado, y uno o varios grupos con efecto estabilizador, que protegen plásticos contra daños por calor, radiación UV, oxidación, hidrólisis o acción mecánica durante el procesamiento y los grupos con efecto estabilizador están acoplados al grupo de anclaje a través de grupos funcionales que pueden reaccionar con los grupos funcionales de los polímeros altamente ramificados.

50 El documento WO 2005/070987 A1 revela estabilizadores conformados por uno o varios poliisocianatos que tienen en promedio de 2 a 10 grupos isocianato por molécula y, por mol de grupos isocianato, de 0,1 a 1,0 mol de uno o varios grupos con efecto estabilizador que protegen plásticos contra daño causado por el calor, radiación UV, oxidación, hidrólisis o acción mecánica durante el procesamiento, y los grupos con efecto estabilizador están acoplados a los poliisocianatos a través de grupos funcionales que pueden reaccionar con los grupos isocianato. Los

grupos con efecto estabilizador se seleccionan entre fenoles, aminas estéricamente impedidas (compuestos HALS), benzotriazoles, benzofenonas, aminas aromáticas y fosfitos.

5 La solicitud internacional de los presentes autores no publicada PCT/EP2007/057427 describe aditivos ramificados que pueden ser utilizados como estabilizadores en polímeros. Los aditivos ramificados de PCT/EP2007/057427 pueden contener compuestos HALS y se emplean para la estabilización de termoplásticos y termoendurecibles contra la degradación por oxidación, la degradación térmica o la degradación inducida por radiación, por ejemplo.

Los compuestos de moldeo termoplásticos estabilizados revelados en el documento WO 2006/048206 A1 pueden contener estabilizadores ramificados que tienen grupos de HALS.

10 Aun cuando estos compuestos y mezclas están ya establecidos en la práctica comercial, sin embargo sigue quedando espacio para mejorar, principalmente con relación al manejo de los estabilizadores y la miscibilidad de los estabilizadores con los compuestos que deben ser estabilizados. Es frecuente el caso cuando los estabilizadores o sus mezclas son sustancias sólidas que no pueden dosificarse como sustancias pulverulentas de una manera sencilla. En ciertos casos, además, es difícil incorporar estabilizadores en forma sólida, distribuidos de manera homogénea, a los materiales a estabilizar. En estos casos, es frecuentemente necesario dispersar o disolver los
15 estabilizadores en un disolvente. Este procedimiento, sin embargo, implica etapas de trabajo adicionales. Además, estabilizadores disueltos o dispersos tienen concentraciones más bajas de compuesto efectivo y su transporte es por consiguiente desfavorable. Frecuentemente además, se emplean componentes ya líquidos al preparar o procesar el material a estabilizar (por ejemplo, polioles en la preparación de poliuretanos, o plastificantes en el procesamiento de plásticos). En este caso, evidentemente, la incorporación a la mezcla de un aditivo líquido es particularmente
20 favorable.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar mezclas que sean sencillas de manejar y que puedan incorporarse fácilmente a los materiales a estabilizar. Otro objeto de la invención consiste en proporcionar mezclas de estabilizador líquidas que permitan incorporarse a los materiales a estabilizar, que no tiendan a migrar de los materiales a estabilizar y, al mismo tiempo, que tengan una pequeña volatilidad. Otro objeto parcial de la
25 presente invención consiste en proporcionar mezclas, principalmente mezclas líquidas, que tengan una concentración alta de estabilizador y también que puedan transportarse de manera económica. Un objeto más de la invención es proporcionar mezclas que estabilicen de modo eficiente materiales contra la acción de la luz, del oxígeno y/o del calor.

De conformidad con lo mencionado, se encontraron las mezclas descritas al inicio.

30 Expresiones de la forma C_a-C_b , en el contexto de la presente invención, designan compuestos o sustituyentes químicos con una cantidad determinada de átomos de carbono. La cantidad de átomos de carbono puede seleccionarse de todo el intervalo de a hasta b, incluidos a y b; a es al menos 1 y b siempre es mayor que a. Otra especificación de los compuestos o sustituyentes químicos se efectúa mediante expresiones de la forma C_a-C_b-V . Aquí, V representa una clase de compuesto químico o una clase de sustituyente químico, por ejemplo representa compuestos alquilo o sustituyentes alquilo.
35

Halógeno representa flúor, cloro, bromo o yodo, preferentemente flúor, cloro, o bromo, particularmente preferible flúor o cloro.

Heteroátomos son preferiblemente oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo.

40 En particular, los diferentes términos colectivos indicados tienen el siguiente significado, si no se indica algo diferente:

Alquilo de C_1-C_{30} : residuos de hidrocarburo, de cadena recta o ramificada, con hasta 30 átomos de carbono, por ejemplo alquilo de C_1-C_{18} , alquilo de C_1-C_{10} o alquilo de $C_{11}-C_{20}$, preferible alquilo de C_1-C_{10} , por ejemplo alquilo de C_1-C_6 , alquilo de C_1-C_4 , alquilo de C_1-C_3 , como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, o alquilo de C_4-C_6 , n-butilo, sec-butilo, 1,1-dimetiletilo, pentilo, 2-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, hexilo, 2-metilpentilo, 3-metil-pentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-tri-metilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo, 1-etil-2-metilpropilo, o alquilo de C_7-C_{10} , como heptilo, octilo, 2-etil-hexilo, 2,4,4-trimetilpentilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, nonilo o decilo (por ejemplo, 2-propilheptilo) así como sus isómeros.
45

Alquenilo de C_2-C_{22} : residuos de hidrocarburo insaturados, de cadena recta o ramificada, con 2 a 22 átomos de carbono y al menos un enlace doble, preferible un enlace doble, en una posición cualquiera, por ejemplo alquenilo de C_2-C_{10} o alquenilo de $C_{11}-C_{22}$, preferible alquenilo de C_2-C_{10} como alquenilo de C_2-C_4 , como etenilo, 1-propenilo, 2-propenilo, 1-metilenilo, 1-butenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 1-metil-1-propenilo, 2-metil-1-propenilo, 1-metil-2-propenilo, 2-metil-2-propenilo, o alquenilo de C_5-C_6 , como 1-pentenilo, 2-pentenilo, 3-pentenilo, 4-pentenilo, 1-metil-1-butenilo, 2-metil-1-butenilo, 3-metil-1-butenilo, 1-metil-2-butenilo, 2-metil-2-butenilo, 3-metil-2-butenilo, 1-metil-3-butenilo, 2-metil-3-butenilo, 3-metil-3-butenilo, 1,1-dimetil-2-propenilo, 1,2-dimetil-1-propenilo, 1,2-dimetil-2-propenilo, 1-etil-1-propenilo, 1-etil-2-propenilo, 1-hexenilo, 2-hexenilo, 3-hexenilo, 4-hexenilo, 5-hexenilo, 1-metil-1-pentenilo, 2-metil-1-pentenilo, 3-metil-1-pentenilo, 4-metil-1-pentenilo, 1-metil-2-pentenilo, 2-metil-2-pentenilo, 3-
55

5 metil-2-pentenilo, 4-metil-2-pentenilo, 1-metil-3-pentenilo, 2-metil-3-pentenilo, 3-metil-3-pentenilo, 4-metil-3-pentenilo, 1-metil-4-pentenilo, 2-metil-4-pentenilo, 3-metil-4-pentenilo, 4-metil-4-pentenilo, 1,1-dimetil-2-butenilo, 1,1-dimetil-3-butenilo, 1,2-dimetil-1-butenilo, 1,2-dimetil-2-butenilo, 1,2-dimetil-3-butenilo, 1,3-dimetil-1-butenilo, 1,3-dimetil-2-butenilo, 1,3-dimetil-3-butenilo, 2,2-dimetil-3-butenilo, 2,3-dimetil-1-butenilo, 2,3-dimetil-2-butenilo, 2,3-dimetil-3-butenilo, 3,3-dimetil-1-butenilo, 3,3-dimetil-2-butenilo, 1-etil-1-butenilo, 1-etil-2-butenilo, 1-etil-3-butenilo, 2-etil-1-butenilo, 2-etil-2-butenilo, 2-etil-3-butenilo, 1,1,2-trimetil-2-propenilo, 1-etil-1-metil-2-propenilo, 1-etil-2-metil-1-propenilo o 1-etil-2-metil-2-propenilo, así como alqueno de C₇-C₁₀, como los isómeros de heptenilo, octenilo, nonenilo o decenilo.

10 Cicloalquilo de C₃-C₁₅: grupos de hidrocarburo monocíclicos, saturados, con 3 hasta 15 miembros del anillo de carbono, preferible cicloalquilo de C₃-C₈ como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o ciclooctilo así como un sistema policíclico, saturado o insaturado, como por ejemplo norbornilo o norbenilo. Particularmente preferible cicloalquilo de C₅-C₆.

Ariolo: sistema de anillo aromático, mono- a tri-cíclico, que contiene 6 a 14 miembros del anillo de carbono, por ejemplo fenilo, hidroxifenilo, naftilo o antraceno, preferiblemente un sistema de anillo aromático mono- a bicíclico.

15 Heterociclos: sistemas de anillo de cinco a doce miembros, particularmente preferible de cinco a seis miembros, que tiene átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre, opcionalmente varios anillos, como furilo, tiofenilo, pirrilo, piridilo, imidazolo, indolilo, benzoxazolilo, dioxolilo, dioxilo, bencimidazolilo, benzotiazolilo, dimetilpiridilo, metilquinolilo, dimetilpirrilo, metoxifurilo, dimetoxipiridilo, difluorpiridilo, metiltiofenilo, isopropiltiofenilo o ter.-butiltiofenilo.

20 Alcoxi de C₁-C₂₀ significa un grupo alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 20 átomos de carbono (como se mencionó previamente), que están enlazados por un átomo de oxígeno (-O-), por ejemplo alcoxi de C₁-C₁₀ como n-hexoxi, iso-hexoxi, n-octoxi, 2-etilhexoxi e iso-octoxi, además también metoxi, etoxi, n-propoxi, iso-propoxi, n-butoxi, iso-butoxi, sec.-butoxi, ter.-butoxi, n-pentoxi, n-nonoxi, n-decoxi, o alcoxi de C₁₁-C₂₀ como n-undecoxi y n-dodecoxi, preferible alquilo de C₁-C₁₀, principalmente preferible alcoxi de C₁-C₈ como, por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi u octoxi.

25 Alqueno de C₁-C₂₂: residuos de hidrocarburo de cadena recta o ramificada, con 1 a 22 átomos de carbono, por ejemplo alqueno de C₂-C₁₀ o alqueno de C₁₁-C₂₂, preferible alqueno de C₂-C₁₀, principalmente metileno, dimetileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno o hexametileno.

30 Por sustancias "líquidas" en el contexto de la presente solicitud se entienden sustancias que a temperaturas de 5 a 40 °C y una presión de 500 a 1500 mbar (50 a 150 kPa) no oponen prácticamente ninguna resistencia al cambio de forma y en cambio ofrecen una gran resistencia al cambio de volumen. Además, las sustancias líquidas se caracterizan porque tienen una viscosidad dinámica en el rango de 1 a 150.000 mPa·s, preferible a 10.000 mPa·s, determinada a 23°C y 1 bar, por ejemplo según DIN 53019.

En relación con la presente invención, "dendrímico" se entiende que el grado de ramificación (Degree of Branching, DB) es de 99,9 - 100%. Para definir el "Degree of Branching" véase H. Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30.

35 "Polímeros hiper-ramificados" son molecular y estructuralmente no uniformes. Se distinguen de polímeros lineales porque contienen grupos laterales que están conformados de los mismos monómeros que la columna vertebral del polímero. Además, se distinguen, por ejemplo, por su no uniformidad molecular de los dendrímicos y pueden producirse con un esfuerzo considerablemente más bajo.

40 En relación con la presente invención, por "hiper-ramificado" también se entiende que el grado de ramificación es de 10 a 99,9 %, preferible 20 a 99 %, particularmente preferible 20 a 95 %.

El grado de ramificación DB (*degree of branching*) se define como

$$DB = \frac{T + Z}{T + Z + L} \times 100 \%,$$

45 Donde T es el número promedio de las unidades monoméricas terminalmente unidas, Z es el número promedio de las unidades monoméricas que forman ramificaciones y L es el número promedio de unidades monoméricas unidas linealmente en las macromoléculas de las respectivas sustancias.

50 En el contexto de la presente invención, por "poliisocianatos ramificados" se entienden isocianatos oligoméricos y poliméricos que contienen grupos que se generan por la reacción de isocianatos polifuncionales. Estos son, por ejemplo, grupos uretano, alofanato, urea, biuret, uretdiona, amida, isocianurato, carbodiimida, uretonimina, oxadiazintrona o iminoxadiazindiona, que conducen parcialmente a ramificaciones. Por lo tanto, los poliisocianatos ramificados pueden caracterizarse como compuestos oligoméricos o poliméricos (dímeros, trímeros, tetrámeros o multímeros superiores) de los isocianatos polifuncionales.

Por "policarbonatos híper-ramificados" en el contexto de la presente invención se entienden macromoléculas no reticuladas con grupos hidroxilo y carbonato o carbamoilcloruro, que son no uniformes tanto estructural como también molecularmente. En una variante de la presente invención pueden conformarse a partir de una molécula central de manera análoga a los dendrímeros, aunque con una longitud de cadena no uniforme de las ramas. En otra variante de la presente invención pueden conformarse de modo lineal, con grupos laterales funcionales, o sino como una combinación de los dos extremos, tienen partes de la molécula lineales y ramificados. Para la definición de polímeros dendrímeros e híper-ramificados véase también P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 y H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, No. 14, 2499.

"Polímeros ramificados" pueden ser, por ejemplo, poliisocianatos ramificados o policarbonatos híper-ramificados.

Los "aditivos estabilizadores" son conocidos. Su función es proteger sustancias contra la influencia desventajosa de los efectos ambientales dañinas provocadas, por ejemplo, por la luz, el oxígeno y/o el calor. Tales aditivos estabilizantes son, por ejemplo, antioxidantes, agentes protectores de hidrólisis, neutralizantes (quencher), agentes ignífugos o estabilizadores frente a la luz.

Los "grupos con efecto estabilizador" con frecuencia se basan en aditivos estabilizadores. Estos son la(s) parte(s) del aditivo estabilizador cuya interacción con la luz, el calor, el oxígeno, peróxidos, radicales y/o otras moléculas o condiciones dañinas provoca que se impida el daño o que al menos se reduzca. Los grupos con efecto estabilizador se enlazan de modo covalente a los polímeros ramificados. Se prefiere que los grupos con efecto estabilizador se enlacen a los extremos de cadena de los polímeros ramificados. En principio, un polímero ramificado puede contener uno o varios, incluso diferentes, grupos con efecto estabilizador. El número y la proporción de los grupos con efecto estabilizador entre sí son en tal caso variables y solo se limitan por el número de los sitios de conexión en el polímero ramificado (enlace covalente) con los grupos que tienen efecto estabilizador. Sin embargo, no es necesario que cada uno de los sitios de conexión tenga que reaccionar con un grupo que posea efecto estabilizador. Si un polímero ramificado que contiene grupos con efecto estabilizador (b) debe actuar como antioxidante, por ejemplo, entonces en este polímero pueden estar contenidos aquellos grupos con efecto estabilizador que reducen la velocidad de la degradación por oxidación o la detienen.

En las mezclas de la invención el componente (a) comprende uno o varios absorbentes de radiación UV líquidos, diferentes.

Frecuentemente, los absorbentes de radiación UV son productos comerciales. Se venden, por ejemplo, bajo las marcas comerciales Uvinul® por la empresa BASF SA, en Ludwigshafen, Alemania. Los agentes de protección solar Uvinul® comprenden compuestos de las siguientes clases: benzofenonas, benzotriazoles, cianacrilatos, cinamatos, para-aminobenzoatos, naftalimidas. Además se emplean otros cromóforos conocidos, por ejemplo, hidroxifeniltriazinas u oxalanilidas. Tales compuestos se emplean, por ejemplo, solos o en mezclas con otros protectores solares en aplicaciones cosméticas, por ejemplo en productos de protección antisolar o para estabilizar polímeros orgánicos. Absorbentes de radiación UV líquidos preferidos son cianoacrilatos, cinamatos, benzotriazoles o triazinas. Absorbentes líquidos de radiación UV, empleados de manera particularmente preferida, son (2-etilhexil)-2-ciano-3,3-difenilacrilato o 2-etilhexil-4-metoxicinamato. Un absorbente líquido de radiación UV empleado de manera muy particularmente preferida es (2-etilhexil)-2-ciano-3,3-difenilacrilato. Otro absorbente líquido de radiación UV, empleado de manera muy particularmente preferida, es 2-etilhexil-4-metoxicinamato.

Otros ejemplos de absorbentes líquidos de radiación UV son: N,N-dimetil-4-aminobenzoato de 2-etilhexilo, salicilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo, salicilato de 2-etilhexilo, 4-metoxicinamato de isoamilo, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-6-dodecil-4-metilfenol, ésteres de alquilo C7-9 de ácido 3-(2H-benzotriazol-2-il)-5-(1,1-dimetiletil)-4-hidroxi-fenilpropanoico, éster de poli(etilenglicol) 300 de ácido β -[3-(2-H-benzotriazol-2-il)-4-hidroxi-5-ter.butilfenil]-propanoico, éster de poli(etilenglicol) 300 de ácido bis[β -[3-(2-H-benzotriazol-2-il)-4-hidroxi-5-ter.-butilfenil]-propanoico}.

Otros absorbentes líquidos de radiación UV adecuados pueden deducirse del documento Cosmetic Legislation, Vol.1, Cosmetic Products, European Commission 1999, páginas 64-66, a la cual se hace referencia explícita por medio de la presente.

Absorbentes líquidos de radiación UV adecuados se describen además en los renglones 14 a 30 ([0030]) en la página 6 de la EP 1 191 041 A2. El experto en la materia conoce cuáles de estos absorbentes de radiación UV son líquidos. Se hace aquí referencia a ésta cita bibliográfica y la misma se hace parte del contenido de la revelación de la presente invención.

Los absorbentes líquidos de radiación UV no comprenden Tinuvin 384-2 (95 % de ácido bencenopropanoico, 3-(2H-benzotriazol-2-il)-5-(1,1-dimetiletil)-4-hidroxi-, ésteres de alquilo de C7-9 ramificado y lineal; 5 % de acetato de 1-metoxi-2-propilo), un absorbente de radiación UV de la empresa Ciba Speciality Chemical Inc.

Además, en las mezclas de la invención el componente (b) consiste de uno o varios polímeros ramificados diferentes que contienen grupos con efecto estabilizador.

En una forma preferida de realización de la mezcla de la invención, los polímeros ramificados que contienen grupos con efecto estabilizador (b), o sus mezclas, son líquidos.

Los polímeros ramificados que contienen grupos con efecto estabilizador (b) se revelan, por ejemplo, como "estabilizadores poliméricos ramificados" en la WO 2004/094505 A1 (página 4, renglón 12 - renglón 26). Aquí se hace referencia explícita a los estabilizadores allí revelados.

5 Los polímeros ramificados que contienen grupos con efecto estabilizador (b) presentan preferiblemente una estructura hiper-ramificada.

Los polímeros ramificados que contienen grupos con efecto estabilizador (b) pueden producirse, por ejemplo, según los procesos descritos en términos generales en la WO 2004/094505 A1 (página 8, renglón 71 - página 13, renglón 33). Aquí se hace referencia explícita a los procesos de producción allí revelados.

10 Respecto a los polímeros ramificados que contienen grupos con efecto estabilizador (b) y de su producción, principalmente también respecto a los grupos con efecto estabilizador allí descritos (grupos de sustancia activa, página 14, línea 1 - página 22, línea 4) se hace referencia a todo el contenido de la WO 2004/094505 A1. Los compuestos con efecto estabilizador en los que se basan los grupos con efecto estabilizador se encuentran comercialmente disponibles o son accesibles mediante reacciones sencillas, conocidas por el experto en la materia, de compuestos disponibles comercialmente.

15 Las mezclas de la presente invención presentan preferentemente polímeros ramificados que contienen grupos con efecto estabilizador, como el componente (b) que tiene un peso molecular promedio en número Mn de 100 a 20000 g/mol, preferible 100 -15000 g/mol, particularmente preferible 100 -10000 g/mol y muy particularmente preferible 200 - 5000 g/mol.

20 La mezcla de la presente invención contiene preferiblemente como componente (b) polímeros ramificados que contienen compuestos HALS como grupos con efecto estabilizador.

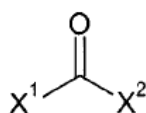
En una forma preferida de realización de las mezclas de la invención, los polímeros ramificados que contienen grupos con efecto estabilizador (b), contienen grupos carbonato. En este caso son preferibles los polímeros hiper-ramificados.

25 La producción de los polímeros hiper-ramificados que contienen grupos carbonato y grupos con efecto estabilizador (b) puede efectuarse de acuerdo con los métodos indicados en nuestra solicitud internacional PCT/EP2007/057427.

Policarbonatos hiper-ramificados (= hiperpolímeros ramificados, que contienen grupos carbonato) con grupos que tienen efecto estabilizador pueden obtenerse de acuerdo con el documento arriba indicado mediante reacción de

30 (A) de al menos un compuesto con al menos tres grupos hidroxilo de alcohol, en lo sucesivo llamando también compuesto (A) o, dependiendo del número de grupos hidroxilo de alcohol, por ejemplo triol (A) o tetrol (A) o pentol (A), con

(B) al menos un reactivo de la fórmula I, en lo sucesivo también denominado reactivo (B),



I

(C) y al menos un reactivo de la fórmula general $\text{X}^3 - (\text{A}^1)_m - \text{X}^4$, en lo sucesivo denominado también reactivo (C),

en cuyo caso las variables se definen como sigue:

35 X^1, X^2 son iguales o diferentes y se seleccionan de halógeno, por ejemplo bromo y principalmente cloro,

Alcoxi de $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$, preferiblemente grupos de alcoxi de $\text{C}_1 - \text{C}_6$ como metoxi, etoxi, n-propoxi, iso-propoxi, n-butoxi, iso-butoxi, sec.-butoxi, ter.-butoxi, n-pentoxi, iso-pentoxi, n-hexoxi e iso-hexoxi, particularmente preferible metoxi, etoxi, n-butoxi y ter.-butoxi; ariloxi, principalmente fenoxi, 1-naftoxi, 2-naftoxi o ariloxi de $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$ sustituido con alquilo de $\text{C}_1 - \text{C}_4$, principalmente o-toliloxi o p-toliloxi,

40 y O-C(=O)-halógeno, principalmente O-C(=O)-Cl;

o X^1 y X^2 representan conjuntamente un grupo de la fórmula O-Q-O, en cuyo caso Q representa un grupo α, ω -alquileo opcionalmente sustituido, principalmente etileno.

45 Reactivos (B) particularmente preferidos son fosgeno, cloroformato de etilo, difosgeno y trifosgeno, así como carbonatos de dialquilo o carbonatos de diarilo, por ejemplo carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dibutilo (carbonato de di-n-butilo, carbonato de di-ter.-butilo), dicarbonato de di-ter.-butilo, tricarbonato de di-ter.-butilo, carbonato de difenilo, carbonato de ditolilo, carbonato de dietileno, carbonato de etileno, carbonato de

propileno. Muy particularmente se prefieren carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dibutilo, carbonato de etileno, carbonato de propileno.

El compuesto (A) se selecciona de compuestos con al menos tres grupos hidroxilo de alcohol, por ejemplo trioles (A), tetroles (A) o pentoles (A).

- 5 Ejemplos de trioles (A) adecuados son trioles alifáticos, aromáticos y bencílicos que pueden estar no alcoxilados o alcoxilados 1 a 100 veces por grupo hidroxilo, preferiblemente con óxido de alquileo de C₂-C₄, por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de 1,2-butileno o mezclas de óxido de etileno y óxido de propileno y/u óxido de butileno, y principalmente alcoxilado con óxido de etileno o con óxido de propileno.

- 10 A modo de ejemplo pueden mencionarse: glicerina, trimetilolmetano, 1,1,1-trimetiloletano, 1,1,1-trimetilolpropano, 1,2,4-butantriol, tris(hidroxi-metil)amina, tris(hidroxi-etil)amina, tris-(hidroxipropil)-amina, tris(hidroxi-metil)isocianurato, tris-(hidroxi-etil)-isocianurato, floroglucinol, trihidroxitolueno, trihidroxidimetilbenceno, floroglúcidos, 1,3,5-bencenotrimetanol, 1,1,1-tris(4'-hidroxi-fenil)metano, 1,1,1-tris(4'-hidroxifenil)-etano, polieteroles de funcionalidad triple o superior a base de alcoholes de funcionalidad triple o superior y óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, o poliesteroles. En tal caso particularmente se prefieren glicerina, 1,1,1-trimetilolpropano así como sus polieteroles a base de óxido de etileno u óxido de propileno.

- 15 Como ejemplos preferidos pueden mencionarse glicerina y (HO-CH₂)₃C-X⁷, no alcoxilados o alcoxilados una a cien veces por grupo hidroxilo con óxido de alquileo de C₂-C₄, en cuyo caso X⁷ se selecciona de un átomo de nitrógeno y C-R⁶, y R⁶ se selecciona de hidrógeno y de alquilo de C₁-C₄, como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo y ter.-butilo. Muy particularmente preferidos son glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,2,4-butan-triol, glicerina alcoxilada una a dos veces y 1,1,1-trimetilolpropano alcoxilado una a dos veces (R⁶ = C₂H₅), en cuyo caso como agente de alcoxilación se emplean preferiblemente óxido de etileno u óxido de propileno o sus mezclas.

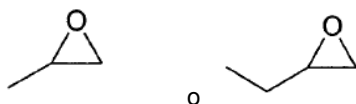
- 20 Ejemplos de tetroles (A) adecuados son pentaeritritol, bis(tri-metilolpropano) y diglicerina, que pueden estar no alcoxilados o alcoxilados una a cien veces por grupo hidroxilo, preferiblemente con óxido de alquileo de C₂-C₄, por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno o 1,2-óxido de butileno o mezclas de óxido de etileno y óxido de propileno y/u óxido de butileno, y principalmente con óxido de etileno u óxido de propileno.

- 30 Los ejemplos de pentoles (A) adecuados también comprenden compuestos con más de 5 grupos de hidroxilo de alcohol por molécula. Pueden mencionarse triglicerina, poliglicerinas, hexahidroxibenceno, o azúcares como, por ejemplo, sorbosa, manosa o glucosa, principalmente azúcares reducidos como, por ejemplo, sorbitol, que pueden estar no alcoxilados o alcoxilados una a cien veces por grupo hidroxilo, preferiblemente con óxido de alquileo de C₂-C₄, por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno o 1,2-óxido de butileno o mezclas de óxido de etileno y óxido de propileno y/o óxido de butileno, y principalmente con óxido de etileno u óxido de propileno.

- 35 Preferiblemente el compuesto (A) es un alcohol trihídrico o tetrahídrico, más precisamente glicerina, TMP (1,1,1-tri(hidroxi-metil)propano, trimetilolpropano, CAS# 77-99-6) o pentaeritritol, el cual se eterificó aleatoriamente con 1 a 5 moles de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de éstos por mol de grupos de hidroxilo de alcohol tri- o tetra-hídrico.

Además se hace reaccionar con al menos un reactivo de la fórmula general X³-(A¹)_m-X⁴, el cual en el contexto de la presente invención también se denomina como reactivo (C), en cuyo caso

- 40 X³ es un grupo funcional seleccionado de OH, SH, NH₂, NH-alquilo de C₁-C₄, donde alquilo de C₁-C₄ se selecciona de metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo y ter.-butilo como, por ejemplo, NH-CH₃, NH-C₂H₅, NH-n-C₃H₇, NH-iso-C₃H₇, NH-n-C₄H₉, NH-iso-C₄H₉, NH-sec.-C₄H₉, NH-ter.-C₄H₉, también isocianato, epoxi como, por ejemplo,



COOH, COOR¹², C(=O)-O-C(=O), C(=O)-Cl, son preferibles COOH, COOR¹², OH y NH₂,

- 45 R¹² significa alquilo de C₁-C₄ o arilo de C₆-C₁₀

- 50 A¹ es un enlace sencillo o un espaciador; ejemplos de espaciador A¹ son para-fenileno, meta-fenileno, preferible alquileo de C₂-C₁₀₀, preferible alquileo de C₂-C₅₀, particularmente preferible alquileo de hasta C₂₀, ramificado o no ramificado, en cuyo caso opcionalmente una a 6 grupos CH₂ no adyacentes pueden estar reemplazados respectivamente por un átomo de azufre, incluso oxidado, o un átomo de oxígeno. A modo de ejemplo pueden mencionarse los siguientes espaciadores:

- 5 -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)₈-, -(CH₂)₉-, -(CH₂)₁₀-, -(CH₂)₁₂-, -(CH₂)₁₄-, -(CH₂)₁₆-, -(CH₂)₁₈-, -(CH₂)₂₀-, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH(C₂H₅)-, -CH₂-CH(CH[CH₃]₂)-, -CH₂-CH(n-C₃H₇)-, -[CH(CH₃)]₂-, -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-CH(CH₃)-, -CH(CH₃)-CH₂-CH(CH₃)-, -CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-, -CH₂-CH(n-C₄H₉)-, -CH₂-CH(iso-C₃H₇)-, -CH₂-CH(ter.-C₄H₉)-, -CH₂-O-, -CH₂-O-CH₂-, -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-, -[(CH₂)₂-O]₂-(CH₂)₂-, -[(CH₂)₂-O]₃-(CH₂)₂-, -CH₂-S-, -CH₂-S-CH₂-, -(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-, -[(CH₂)₂-S]₂-(CH₂)₂-, -[(CH₂)₂-S]₃-(CH₂)₂-, -CH₂-SO-CH₂-, -CH₂-SO₂-CH₂-; espaciadores muy particularmente preferidos son grupos alqueno de C₁-C₁₀, ramificados o no ramificados, como -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)₈-, -(CH₂)₉-, -(CH₂)₁₀-.

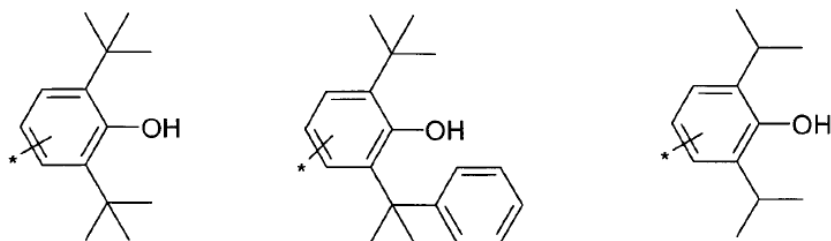
m significa cero o uno,

- 10 X⁴ significa un grupo seleccionado de grupos de fenol, benzofenonas, aminas aromáticas y heterociclos nitrogenados, respectivamente sustituidos o no sustituidos;

Se prefiere un grupo seleccionado de heterociclos nitrogenados, principalmente grupos HALS.

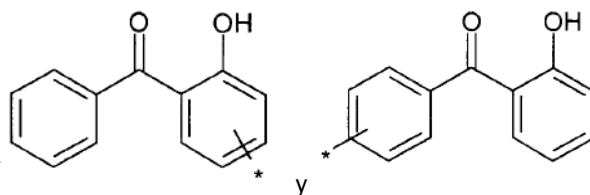
- 15 En tal caso X⁴ asume el rol de grupo con efecto estabilizador. Los reactivos (C) se encuentran en gran parte disponibles comercialmente (por ejemplo, 2,2,6,6-tetrametilpiperidinol o 1,2,2,6,6-pentametilpiperidinol) o son accesibles mediante métodos estándar de la síntesis orgánica a partir de estos compuestos comercialmente disponibles.

Ejemplos de grupos fenol son principalmente grupos fenol estéricamente impedidos, por ejemplo grupos fenol sustituidos con uno o dos grupos isopropilo o grupos ter.-butilo en posición orto hacia el grupo OH fenólico. Ejemplos particularmente preferidos de grupos fenol son

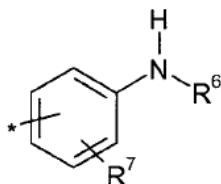


- 20 Ejemplos muy particularmente preferidos de grupos fenol es el grupo de ácido 3-(3,5-di-ter.-butil-4-hidroxifenil)propiónico.

Ejemplos de grupos de benzofenona son principalmente



Ejemplos de aminas aromáticas son



- 25 Donde las variables se definen como sigue:

R⁶ se selecciona de hidrógeno, alquilo de C₁-C₁₂ como, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, ter.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec.-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec.-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo;

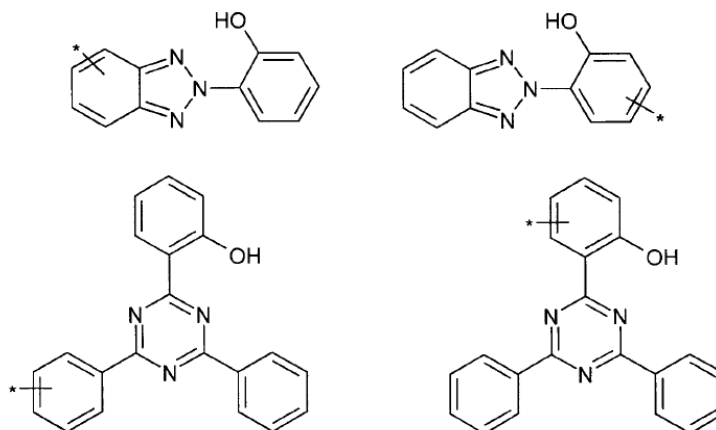
- 30 particularmente se prefiere que alquilo de C₁-C₄ sea metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo y ter.-butilo, cicloalquilo de C₃-C₁₂, como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclounonilo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; se prefieren ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo,

Arilo de C₆-C₁₄, por ejemplo 1-naftilo, 2-naftilo, 1-antraceno, 2-antraceno, 9-antraceno y principalmente fenilo, bencilo.

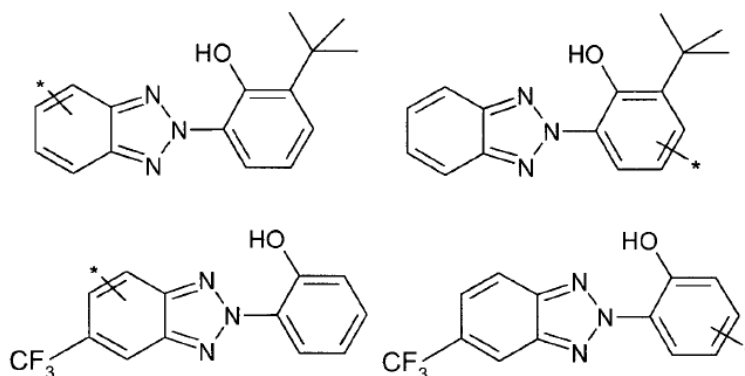
R⁷ se selecciona de hidrógeno,

Alquilo de C₁-C₄, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo y ter.-butilo.

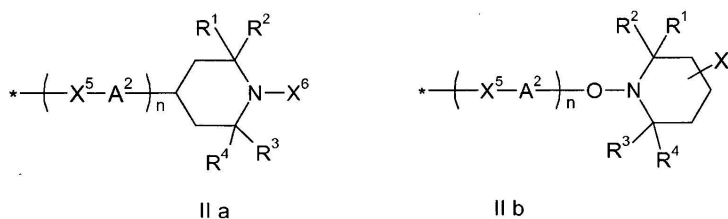
- 5 Heterociclos nitrogenados pueden ser aromáticos, monoinsaturados o saturados. Heterociclos nitrogenados pueden contener uno, dos o tres átomos de nitrógeno, y pueden tener uno o varios sustituyentes, en el caso de heterociclos aromáticos se prefieren uno o varios sustituyentes de hidroxifenilo. Ejemplos de heterociclos aromáticos son benzotriazoles y triazinas, principalmente de las fórmulas



- 10 que pueden tener respectivamente otros, uno o varios, sustituyentes, por ejemplo hidroxilo o alquilo de C₁-C₄, principalmente ter.-butilo, también C(CH₃)₂(C₆H₅) o C(CH₃)₂OH o perfluoro-alquilo de C₁-C₄, principalmente CF₃ o n-C₄F₉. Ejemplos específicos de heterociclos aromáticos nitrogenados con uno o varios sustituyentes son



- 15 Ejemplos de heterociclos saturados nitrogenados son principalmente los sustituyentes de las fórmulas IIa conocidos como HALS (Hindered Amine Light Stabilizer) así como aquellos de la fórmula IIb,



donde las variables que se definen tal como sigue:

- 20 R¹, R², R³ y R⁴ son iguales o diferentes e independientemente entre sí representan alquilo de C₁-C₁₂ como, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, ter.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec.-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec.-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-

nonilo, n-decilo; particularmente se prefiere alquilo de C₁-C₄ como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo y ter.-butilo, principalmente R¹, R², R³ y R⁴ son respectivamente iguales y respectivamente metilo, cicloalquilo de C₃-C₁₂, como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclononilo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; se prefieren ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo,

- 5 o R¹ y R² y/o R³ y R⁴ respectivamente forman juntos un anillo de 4 a 8 miembros con el átomo de carbono al que están conjuntamente enlazados,

X⁵ significa un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un grupo NH, un grupo N-(alquilo de C₁-C₄), un grupo carbonilo; preferible un átomo de oxígeno,

- 10 A² significa un enlace sencillo o un espaciador. Ejemplos de espaciador A² son para-fenileno, meta-fenileno, preferible alquileno de C₁-C₂₀, ramificado o no ramificado, y opcionalmente uno a 6 grupos CH₂ no adyacentes pueden estar reemplazados respectivamente por un átomo de azufre, incluso oxidado, o un átomo de oxígeno. A modo de ejemplo pueden mencionarse:

- 15 -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)₈-, -(CH₂)₉-, -(CH₂)₁₀-, -(CH₂)₁₂-, -(CH₂)₁₄-, -(CH₂)₁₆-, -(CH₂)₁₈-, -(CH₂)₂₀-, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH(C₂H₅)-, -CH₂-CH(CH[CH₃]₂)-, -CH₂-CH(n-C₃H₇)-, -[CH(CH₃)]₂-, -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-CH(CH₃)-, -CH(CH₃)-CH₂-CH(CH₃)-, -CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-, -CH₂-CH(n-C₄H₉)-, -CH₂-CH(iso-C₃H₇)-, -CH₂-CH(ter.-C₄H₉)-, -CH₂-O-, -CH₂-O-CH₂-, -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-, -[(CH₂)₂-O]₂-(CH₂)₂-, -[(CH₂)₂-O]₃-(CH₂)₂-, -CH₂-S-, -CH₂-S-CH₂-, -(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-, -[(CH₂)₂-S]₂-(CH₂)₂-, -[(CH₂)₂-S]₃-(CH₂)₂-, -CH₂-SOCH₂-, -CH₂-SO₂-CH₂-,

espaciadores preferidos A² son grupos alquileno de C₂-C₁₀, ramificados o no ramificados, como -CH₂-CH₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)₈-, -(CH₂)₉-, -(CH₂)₁₀-;

- 20 A² es preferiblemente un enlace sencillo,

n significa cero o uno,

- 25 X⁶ significa hidrógeno, oxígeno, O-alquilo de C₁-C₁₉, preferiblemente grupos alcoxi de C₁-C₆ como metoxi, etoxi, n-propoxi, iso-propoxi, n-butoxi, iso-butoxi, sec.-butoxi, ter.-butoxi, n-pentoxi, iso-pentoxi, n-hexoxi e iso-hexoxi, particularmente preferible metoxi o etoxi, alquilo de C₁-C₁₂, preferiblemente metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, ter.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec.-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec.-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo; particularmente se prefiere alquilo de C₁-C₄ como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo y ter.-butilo, acilo de C₂-C₁₈, por ejemplo acetilo, propionilo, butirilo, benzoilo, estearilo, o ariloxicarbonilo con 7 a 12 átomos de C, por ejemplo C₆H₅-OCO.

- 30 Ejemplos de compuestos HALS (aditivos estabilizadores) particularmente bien adecuados, en los cuales pueden basarse los compuestos con efecto estabilizador arriba mencionados son

4-Amino-2,2,6,6- tetrametilpiperidina,

4-Amino-1,2,2,6,6- pentametilpiperidina,

4-Hidroxi-2,2,6,6- tetrametilpiperidina,

4-Hidroxi-1,2,2,6,6- pentametilpiperidina,

- 35 4-Butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,

4-Butilamino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidina,

4-Amino-2,2,6,6- tetrametilpiperidina-N-oxilo,

4-Hidroxi-2,2,6,6- tetrametilpiperidina-N-oxilo,

4-Butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo,

- 40 4-Hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-oxitoxipiperidina,

4-Amino-2,2,6,6-tetrametil-1-oxitoxipiperidina,

4-Butilamino-2,2,6,6-tetrametil-1-octoxipiperidina.

- 45 Muy particularmente bien adecuados son 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-amino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidina, 4-hidroxi-2,2,6,6- tetrametilpiperidina, 4-hidroxi-1,2,2,6,6-pentametilpiperidina, 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-oxilo y 4-hidroxi-2,2,6,6- tetrametilpiperidina-N-oxilo.

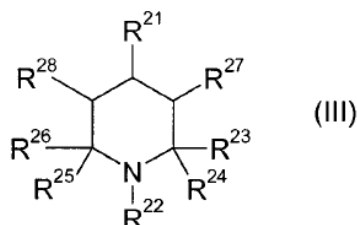
En una forma preferida de realización de la mezcla de la invención se obtiene el policarbonato híper-ramificado que contiene compuestos HALS mediante la reacción de una mezcla que contiene:

(A) uno o varios alcoholes polihídricos,

(B) uno o varios carbonatos,

(C) uno o varios compuestos HALS que contienen un grupo funcional que reaccionan con (A) y/o (B).

Principalmente también son adecuados compuestos HALS de la fórmula general (III):



5 donde,

R^{21} significa OH, SH, NHR o NH_2 ,

R^{22} significa H, alquilo de C_1-C_{22} , alcoxi de C_1-C_8 ,

R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} independientemente entre sí, iguales o diferentes, significan alquilo de C_1-C_{22} o R^{23} y R^{24} y/o R^{25} y R^{26} , conjuntamente con el átomo de carbono al que están enlazados, forman un anillo de 4, 5, 6, 7 u 8 miembros,

10 R^{27} , R^{28} , independientemente entre sí, iguales o diferentes, significan H, alquilo de C_1-C_{22} , y

R^{21} reacciona con (A) y/o (B).

Muy particularmente se prefiere que $R^{21} = OH$, $R^{22} = R^{23} = R^{24} = R^{25} = R^{26} =$ metilo y $R^{27} = R^{28} = H$.

15 En una modalidad de la presente invención, las mezclas de la invención contienen policarbonatos hiper-ramificados con grupos que tienen efecto estabilizador, las cuales se caracterizan porque estos policarbonatos tienen una viscosidad dinámica en el rango de 100 a 150.000 mPa·s, preferible hasta 10.000 mPa·s, determinada a 23°C, por ejemplo de acuerdo con DIN 53019.

20 En una modalidad de la presente invención las mezclas de la invención contienen policarbonatos hiper-ramificados con grupos que tienen efecto estabilizador, las cuales se caracterizan porque estos policarbonatos tienen un peso molecular promedio en número (M_n) de 100 a 15.000, preferentemente de 200 a 12.000 y principalmente de 400 a 10.000 g/mol, determinado, por ejemplo, con GPC, polimetilmetacrilato (PMMA) como estándar y dimetilacetamida como eluyente.

25 En una modalidad de la presente invención las mezclas de la invención contienen policarbonatos hiper-ramificados con grupos que tienen efecto estabilizador, las cuales se caracterizan porque estos policarbonatos presentan una temperatura de transición vítrea T_g en el rango de -70 a 10°C, determinada por termoanálisis diferencial (Differential Scanning Calorimetry).

En una modalidad de la presente invención las mezclas de la invención contienen policarbonatos hiper-ramificados con grupos que tienen efecto estabilizador, las cuales se caracterizan porque estos policarbonatos tienen un número de OH en el rango de 0 a 600, preferentemente 1 a 550 y principalmente de 1 a 500 mg de KOH/g (de acuerdo con DIN 53240, parte 2).

30 En una forma preferida de realización de la presente invención, las mezclas de la invención contienen policarbonatos hiper-ramificados con grupos que tienen efecto estabilizador, las cuales se caracterizan porque estos policarbonatos tienen una viscosidad dinámica en el rango de 100 a 150.000 mPa·s, preferible hasta 10.000 mPa·s, determinada a 23°C, por ejemplo de acuerdo con DIN 53019 y porque estos policarbonatos tienen un promedio en número del peso molecular (M_n) de 100 a 15.000, preferentemente de 200 a 12.000 y principalmente de 400 a 10.000 g/mol, determinable, por ejemplo, con GPC, polimetilmetacrilato (PMMA) como estándar y dimetilacetamida como eluyente y porque estos policarbonatos presentan una temperatura de transición vítrea T_g en el rango de -70 a 10°C, determinada por termoanálisis diferencial (Differential Scanning Calorimetry) y porque estos policarbonatos tienen un número de OH en el rango de 0 a 600, preferentemente 1 a 550 y principalmente de 1 a 500 mg KOH/g (de acuerdo con DIN 53240, parte 2).

40 Para preparar un policarbonato hiper-ramificado pueden adicionarse opcionalmente además uno o varios compuestos (D) con dos grupos hidroxilo de alcohol por molécula, brevemente también llamados compuestos (D). Ejemplos de compuestos (D) adecuados comprenden etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2- y 1,3-propandiol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol, 1,2-, 1,3- y 1,4-butandiol, 1,2-, 1,3- y 1,5-pentandiol, hexandiol,

5 ciclopentandiol, ciclohexandiol, ciclohexandimetanol, bis(4-hidroxiciclohexil)metano, bis(4-hidroxiciclohexil)etano, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 1,1'-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, resorcinol, hidroquinona, 4,4'-dihidroxifenilo, bis-(4-bis(hidroxi-fenil)sulfuro, bis(4-hidroxifenil)sulfona, bis(hidroximetil)benceno, bis(hidroxi-metil)tolueno, bis(p-hidroxifenil)metano, bis(p-hidroxifenil)etano, 2,2-bis(p-hidroxifenil)propano, 1,1-bis(p-hidroxifenil)ciclohexano, dihidroxibenzofenona, polieterpolioles bifuncionales a base de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o sus mezclas, politetrahidrofurano, policaprolactona o poliesteres a base de dioles y ácidos dicarboxílicos.

10 Además, los policarbonatos híper-ramificados contenidos en las mezclas de la invención contienen, junto a los grupos funcionales (grupos hidroxilo, grupos carbonato o grupos de carbamoilcloruro) que ya han sido obtenidos por la reacción, uno o varios grupos funcionales más. La funcionalidad puede efectuarse en tal caso durante el proceso de incremento del peso molecular o incluso con posterioridad, es decir después de finalizada la propia policondensación.

15 Si antes o durante la propia formación de los policarbonatos mediante policondensación se adicionan componentes que además de grupos hidroxilo o grupos carbonato poseen otros grupos funcionales o elementos funcionales, entonces se obtiene un polímero policarbonato híper-ramificados con funcionalidades aleatoriamente distribuidas diferentes de los grupos carbonato, carbamoilcloruro o hidroxilo.

20 Este tipo de efectos pueden lograrse, por ejemplo, mediante adición de compuestos durante la policondensación, los cuales además de grupos hidroxilo, grupos carbonato o grupos carbamoilcloruro tienen otros grupos funcionales o elementos funcionales, como grupos mercapto, grupos amino primarios, secundarios o terciarios, grupos éter, grupos de ácido carboxílico o sus derivados, grupos de ácido sulfónico o sus derivados, grupos de ácido fosfónico o sus grupos, grupos silano, grupos siloxano, residuos de arilo o residuos de alquilo de cadena larga. Para la modificación por medio de grupos carbamato pueden usarse, por ejemplo, etanolamina, propanolamina, isopropanolamina, 2-(butilamino)-etanol, 2-(ciclohexilamino)etanol, 2-amino-1-butanol, 2-(2'-amino-etoxi)etanol o productos superiores de alcoxilación del amoniaco, 4-hidroxipiperidina, 1-hidroxiethylpiperazina, dietanolamina, dipropanolamina, diisopropanol-amina, tris(hidroximetil) aminometano, tris(hidroxiethyl)aminometano, etilendiamina, propilendiamina, hexametilendiamina o isofofundiamina.

25 Para la modificación con grupos mercapto pueden emplearse mercaptoetanol, por ejemplo. Los grupos amino terciarios pueden generarse, por ejemplo, incorporando trietanolamina, tripropanolamina, N-metildietanolamina, N-metildipropanolamina o N,N-dimetiletanolamina. Los grupos éter pueden generarse, por ejemplo, mediante co-condensación de politeres bi- o poli-funcionales. Adicionando ácidos carboxílicos, ácidos tricarboxílicos, ésteres de ácido dicarboxílico como, por ejemplo tereftalato de dimetilo, o ésteres de ácido tricarboxílico, pueden producirse grupos de ésteres. Mediante reacción con alcanos o alcandioles de cadena larga pueden introducirse restos de alquilo de cadena larga. La reacción con alquil- o arildisocianatos genera policarbonatos que presentan grupos alquilo, arilo y uretano; la adición de aminas primarias o secundarias conduce a la introducción de grupos uretano o de urea.

30 Puede obtenerse una funcionalidad posterior haciendo reaccionar el policarbonato híper-ramificado de la invención en una etapa adicional de proceso con un reactivo adecuado funcional, el cual puede reaccionar con los grupos OH y/o carbonato o carbamoilcloruro del policarbonato.

35 Los policarbonatos híper-ramificados de la invención que contienen grupos hidroxilo pueden modificarse, por ejemplo, adicionando moléculas que contienen grupos ácidos o isocianato. Por ejemplo, pueden obtenerse policarbonatos que contienen grupos ácidos mediante reacción con compuestos que contienen grupos anhídrido. Además, policarbonatos híper-ramificados según la invención que contienen grupos hidroxilo también pueden convertirse en policarbonato-poliéter-polioles polifuncionales mediante reacción con óxidos de alquileo, por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno.

40 En la preparación de policarbonatos híper-ramificados que contienen grupos con efecto estabilizador (b) preferiblemente se procede de tal manera que se mezclan entre sí

(A) al menos un compuesto con al menos tres grupos hidroxilo de alcohol por molécula con

(B) al menos un reactivo de la fórmula general I,

(C) al menos un reactivo de la fórmula general $X^3-(A^1)_mX^4$

45 (D) y opcionalmente al menos un compuesto con dos grupos hidroxilo de alcohol por molécula

Y se calientan a una temperatura en el rango de 60 a 260°C, preferiblemente 80 a 220°C.

50 La reacción del compuesto (A) con el reactivo (B) y el reactivo (C) puede realizarse en una etapa. Aunque también puede efectuarse en dos etapas de modo que primero puede hacerse reaccionar, por ejemplo, el compuesto (A) con el reactivo (B) y producir de esta manera un policarbonato híper-ramificados y después hacerse funcional con el reactivo (C).

5 Durante la reacción con el reactivo (B) usualmente se disocia $H-X^1$ y $H-X^2$. Cuando $H-X^1$ y/o $H-X^2$ son haluro de hidrógeno, principalmente HCl, entonces se prefiere eliminar de la mezcla de reacción el o los haluros de hidrógeno adicionando una base, por ejemplo en cantidades equimolares respecto del haluro de hidrógeno que va a disociarse. Son bases adecuadas, por ejemplo, hidróxidos de metal alcalino o aminas orgánicas, principalmente aminas terciarias como trietilamina y base de Hünig (diisopropiletilamina). Si $H-X^1$ y $H-X^2$ son alcoholes, entonces se prefiere eliminar por destilación los alcoholes que van a disociarse $H-X^1$ y $H-X^2$, preferentemente durante la reacción. La remoción por destilación puede realizarse a presión atmosférica o incluso a presión reducida, por ejemplo a 0,1 hasta 950 mbar, principalmente a 100 hasta 900 mbar. Preferiblemente se destila a presión atmosférica.

10 El proceso de preparación de los policarbonatos híper-ramificados que contienen grupos con efecto estabilizador (b) puede efectuarse en presencia de un disolvente orgánico que es preferentemente aprótico. Ejemplos son, decano, dodecano, o disolvente nafta, también hidrocarburos aromáticos tales como tolueno, etilbenceno, uno o varios xilenos isoméricos, o bien hidrocarburos aromáticos clorados, tales como clorobenceno. Son también adecuados éteres que tienen un punto de ebullición suficientemente elevado, como por ejemplo éter di-n-butílico o 1,4-dioxano. Disolventes adecuados adicionales son N,N-dimetilformamida y N,N-dimetilacetamida. Sin embargo, la preparación de los policarbonatos híper-ramificados que contienen grupos con efecto estabilizador (b) se efectúa preferentemente sin uso de disolventes.

20 El proceso de preparación de los policarbonatos híper ramificados que contienen grupos con efecto estabilizador (b) puede efectuarse en presencia de un catalizador o una mezcla de catalizadores. Catalizadores adecuados son compuestos que catalizan reacciones de esterificación o transesterificación, como por ejemplo, hidróxido de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinos, hidrocarbonatos de metales alcalinos, preferentemente de sodio, potasio o cesio, o bien aminas orgánicas, principalmente aminas terciarias, guanidinas, compuestos de amonio, compuestos de fosfonio, compuestos orgánicos de aluminio, estaño, zinc, titanio, circonio o bismuto, y también los llamados catalizadores de cianuro de metal doble (DMC) de conformidad con lo descrito, por ejemplo, en el documento DE 10138216 o en el DE 10147712.

25 Preferentemente se usa hidróxido de potasio, carbonato de potasio, hidrocarbonato de potasio, hidróxido de sodio, carbonato de sodio, hidrocarbonato de sodio, 1,4-di-aza-[2.2.2]-bicyclooctano (DABCO), diazabicyclononeno (DBN), diazabicycloundeceno (DBU), imidazoles, como por ejemplo imidazol, 1-metilimidazol, o 1,2-dimetilimidazol, tetra-n-butilato de titanio, tetrahidropirilato de titanio, óxido de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dioctoato de estaño, acetilacetato de circonio, o mezclas de los mismos.

30 Se adiciona en general en una cantidad de 50 a 10000 ppm en peso, preferentemente de 100 a 5000 ppm en peso, de catalizador o mezcla de catalizadores, respecto de la cantidad empleada de compuesto (A) utilizado o la totalidad de (A) y (D).

En términos generales, la producción de los policarbonatos híper-ramificados que contienen grupos con efecto estabilizador (b) se efectúa en un rango de presión de 0,1 mbar a 20 bar, preferentemente de 1 mbar hasta 5 bar.

35 El proceso de preparación se efectúa, por ejemplo, en reactores o en cascadas de reactores que operan en lotes, de manera semi-continua o de manera continua, por ejemplo en uno o varios tanques.

Para preparar un policarbonato híper-ramificado puede emplearse:

de 10 a 59 % molar de compuesto (A), preferible de 10 a 55 y particularmente preferible hasta 49 % molar de compuesto (A),

40 de 40 a 60 % molar de reactivo (B), preferiblemente de 45 a 55 % molar y particularmente preferible aproximadamente 50 % molar de reactivo (B)

de 1 a 50 % molar de reactivo (C), preferiblemente hasta 45 y particularmente preferible hasta 40 % molar de reactivo (C),

respectivamente con base en toda la mezcla de reacción de (A), (B) y (C).

45 Por lo general, la cantidad del o de los compuestos (D) empleados es de 0 a 50 % molar respecto del compuesto (A), preferible de 0 a 45 % molar, particularmente preferible hasta 40 % molar y muy particularmente preferible de 0 a 30 % molar.

50 Mediante el establecimiento de las condiciones de reacción previamente mencionadas y opcionalmente seleccionando el disolvente adecuado, los policarbonatos híper-ramificados, que contienen grupos con efecto estabilizador (b), producidos como producto crudo, pueden seguir procesándose sin más purificación después de la preparación.

Además, el policarbonato híper-ramificado de la invención, obtenido como producto crudo, puede ser despojado; es decir, liberado de compuestos volátiles de bajo peso molecular. Para este propósito, el catalizador puede opcionalmente desactivarse después de alcanzar el grado de conversión deseado y los constituyentes de bajos

pesos moleculares, volátiles, por ejemplo, monoalcoholes, fenoles, carbonatos, cloruro de hidrógeno, o bien compuestos oligoméricos o cíclicos volátiles, pueden ser eliminados por destilación, opcionalmente introduciendo un gas, preferentemente nitrógeno, dióxido de carbono o aire, opcionalmente a presión reducida.

5 Existen numerosas formas posibles de detener la reacción de policondensación intramolecular del proceso de preparación de los policarbonatos híper-ramificados que contienen grupos con efecto estabilizador (b). Por ejemplo, puede reducirse la temperatura a un rango en el cual la reacción se suspende y el policarbonato híper-ramificado es estable para almacenamiento. En otra modalidad, el catalizador o la mezcla de catalizador pueden desactivarse; en el caso de un catalizador básico, por ejemplo, adicionando un componente ácido, un ácido de Lewis, por ejemplo, o un ácido prótico orgánico o inorgánico.

10 La reacción también puede detenerse automáticamente cuando ya no se encuentra disponible un número suficiente de grupos funcionales terminales para seguir reaccionando con el reactivo (C).

Además, tan pronto como se encuentra presente un policarbonato híper-ramificado con un grado de policondensación deseado, para detener la reacción puede adicionarse un producto con aquellos grupos que sean reactivos frente al policarbonato híper-ramificado que contiene grupos con efecto estabilizador (b). De esta manera, por ejemplo, puede adicionarse una mono-, di- o poliamina o, por ejemplo, un mono-, di- o poliisocianato, un compuesto que contiene grupos epoxídicos o un derivado de ácido reactivo con grupos OH.

Particularmente preferible como componente (b) de las mezclas de la invención son aquellos carbonatos híper-ramificados que contienen grupos con efecto estabilizador, en los cuales en lo posible muchos, principalmente todos los sustituyentes, símbolos e índices adoptan su significado preferido y particularmente preferido.

20 En otra modalidad preferida de la mezcla de la invención, el polímero ramificado contiene grupos uretano, alofanato, urea, biuret, uretdiona, amida, isocianurato, carbodiimida, uretonimina, oxadiazintrona o iminoxadiazindiona y en el contexto de la presente invención se denomina poliisocianato ramificado. Preferiblemente están contenidos grupos uretano, alofanato, urea y/o grupos biuret.

Los di- y poliisocianatos contienen en promedio 2 a 10, preferentemente 2,1 a 10, particularmente preferible 2,2 a 8, grupos isocianato por molécula. Isocianatos polivalentes son di- o poliisocianatos o sus mezclas.

Como di- y poliisocianatos se toman en consideración los isocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos o sus mezclas, conocidos en el estado de la técnica. Di- o poliisocianatos preferidos son 4,4'-difeníl-metan-diisocianato, 2,4'-difeníl-metan-diisocianato, las mezclas de difeníl-metan-diisocianatos monoméricos y difeníl-metan-diisocianatos oligoméricos (MDI poliméricos), 2,4-toluilén-diisocianato, 2,6-toluilén-diisocianato, 1,5- y 2,6-naftilén-diisocianato, 1,3- y 1,4-fenilén-diisocianato, difeníl-diisocianato, toluidín-diisocianato, tri-isocianato-tolueno, tetra-metilén-diisocianato, hexa-metilén-diisocianato, isoforon-diisocianato, 2,4'- o 4,4'-metilén-bis(ciclohexil)diisocianato, o-, m- o p-xililén-diisocianato, tetra-metil-xililén-diisocianato, dodecil-di-isocianato, diisocianato de éster alquílico de lisina, donde el alquilo es alquilo de C₁ a alquilo de C₁₀, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-hexametilendiisocianato, 1,4-diisocianatociclohexano, 4-isocianatometil-1,8-octametilendiisocianato, 2-butil-2-etilpentametilendiisocianato, 2-isocianatopropilciclohexilisocianato, 3(4)-isocianatometil-1-metilciclohexilisocianato, 1,3- o 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, 1,4-diisocianato-4-metilpentano y 4-metilciclohexan-1,3-diisocianato (HTDI).

Preferentemente se emplean mezclas de dos o más de los poliisocianato mencionados previamente.

40 Son poliisocianatos ramificados adecuados aquellos compuestos que pueden producirse a partir de los di- o poliisocianatos arriba mencionados o sus mezclas mediante conexión por medio de estructuras de uretano, alofanato, urea, biuret, uretdiona, amida, isocianurato, carbodiimida, uretonimina, oxadiazintrona o iminoxadiazindiona. Estos mecanismos de conexión se describen, por ejemplo, en Becker y Braun, Kunststoff-Handbuch (Manual de plásticos) No. 7, Poliuretanos, editorial Carl-Hanser, Múnich 1993. Preferiblemente se usan poliisocianatos que contienen uretano, alofanato, urea, biuret, isocianurato, uretonimina, oxadiazintrona o iminoxadiazindiona.

45 También pueden emplearse mezclas de los poliisocianatos ramificados previamente mencionados como base para el componente (b) de la mezcla de la invención.

El enlace de los di- o poliisocianatos a través de grupos de uretano se efectúa, por ejemplo, usando alcoholes o mezclas de alcohol con una funcionalidad de 2 o más. A modo de ejemplo puede mencionarse la reacción de 3 moles de hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato, tolulendiisocianato o difenilmetilendiisocianato con ≤ 1 mol de triol, por ejemplo glicerina o trimetilolpropano, o sino la reacción de dos moles de un difenilmetandiisocianato oligomérico (MDI polimérico) con ≤ 1 mol de diol, por ejemplo etilenglicol, butandiol, hexandiol o un polioxialquilendiol. Durante estas reacciones se forman poliisocianatos ramificados con una funcionalidad mayor a 2. Sobre esto, véase también Becker y Braun, Kunststoff-Handbuch No. 7, Poliuretanos, Editorial Carl-Hanser Múnich, 1993, página 91.

55 Se generan poliisocianatos que contienen grupos de alofanato a partir de poliisocianatos que contienen grupos uretano, haciendo reaccionar los grupos uretano con otros grupos isocianato. Sobre esto véase también Becker y

- Braun, Kunststoff-Handbuch No. 7, Poliuretanos, Editorial Carl-Hanser Múnich 1993, página 94. Otra vía de producción es la reacción de oxadiazintrionas con alcoholes según la EP 825211. A modo de ejemplo, para la producción de un alofanato puede mencionarse la reacción de hexametilendiisocianato o isofofondiisocianato con monoalcoholes, que de acuerdo con GB 994 890, EP 496 208, EP 524 500 o EP 524 501 conducen a oligoisocianatos con una funcionalidad mayor a 2. Asimismo, puede mencionarse la reacción de hexametilendiisocianato o isofofondiisocianato con alcoholes di- o polihídricos, tal como se describe, por ejemplo, en la EP 1 122 273. Durante estas reacciones se forman poliisocianatos ramificados con una funcionalidad mayor a 2.
- Pueden producirse poliisocianatos que contienen grupos urea y biuret, por ejemplo, mediante reacciones de isocianatos con agua o con aminas. Véase también sobre esto Becker y Braun, Kunststoff-Handbuch No. 7, Poliuretanos, editorial Carl-Hanser Múnich 1993, página 95. A modo de ejemplo puede mencionarse la reacción de hexametilendiisocianato o isofofondiisocianato con agua o sustancias generadoras de agua, tal como se describen en DE-A 28 08 801, DE-A 34 03 277 o DE-A 15 43 178. Durante estas reacciones se forman poliisocianatos ramificados con una funcionalidad mayor a 2.
- Se obtienen poliisocianatos que contienen estructuras de isocianurato, ciclando catalíticamente o térmicamente tres grupos isocianato. Al emplear di- o poliisocianatos como compuestos de partida se generan por lo regular, junto a los propios poliisocianatos triméricos, también oligoméricos superiores. La funcionalidad sumatoria de estos poliisocianatos es de esta manera mayor a 3. Sobre esto véase también Becker y Braun, Kunststoff-Handbuch No. 7, Poliuretanos, editorial Carl-Hanser Múnich 1993, página 91. A modo de ejemplo puede mencionarse la producción de poliisocianatos ramificados mediante la isocianuración de hexametilendiisocianato o isofofondiisocianato, tal como puede realizarse de acuerdo con DE-A 29 16 201 o DE-A 38 10 908.
- Se obtienen poliisocianatos que contienen grupos uretonimina haciendo reaccionar poliisocianatos que contienen grupos carbodiimida con grupos isocianato. Sobre esto véase también Becker y Braun, Kunststoff-Handbuch No. 7, Poliuretanos, editorial Carl-Hanser Múnich 1993, página 94.
- Se obtienen poliisocianatos que contienen grupos oxadiazintriona haciendo reaccionar di- o poliisocianatos con dióxido de carbono tal como se describe, por ejemplo, en la DE-A 16 70 666.
- Poliisocianatos que contienen grupos iminooxadiazindiona se consideran similares asimétricos de los poliisocianatos que contienen grupos isocianurato. La producción de estos compuestos se describe, por ejemplo, en la DE-A 197 34 048.
- Se usan preferiblemente di- o poliisocianatos alifáticos o cicloalifáticos que contienen grupos isocianurato, uretano, alofanato, urea o biuret.
- Los poliisocianatos ramificados contenidos en las mezclas de la invención contienen uno o varios grupos con efecto estabilizador, en cuyo caso los aditivos estabilizados correspondientes a los grupos con efecto estabilizador se enlazan a los poliisocianatos a través de grupos funcionales que pueden reaccionar químicamente con los grupos NCO de los poliisocianatos con la formación de un enlace covalente.
- Una clase de los grupos con efecto estabilizador, los cuales actúan como antioxidantes, son grupos fenol estéricamente impedidos. Grupos de fenol estéricamente impedidos correspondientes ya se han descritos previamente para el caso de los policarbonatos híper-ramificados y se emplean también para el caso de los poliisocianatos ramificados. Los grupos de fenol estéricamente impedidos preferidos en el caso de los policarbonatos híper-ramificados también se prefieren en el caso de los poliisocianatos ramificados.
- Otro grupo de grupos con efecto estabilizador que funcionan como estabilizadores ante la luz se basan en compuestos HALS. Grupos HALS o compuestos HALS correspondientes ya han sido descritos previamente para el caso de los policarbonatos híper-ramificados y se emplean también para el caso de los poliisocianatos ramificados. Los grupos HALS o compuestos HALS preferidos en el caso de los policarbonatos híper-ramificados también son preferidos en el caso de los poliisocianatos ramificados.
- Otro grupo de grupos con efecto estabilizador son grupos amino aromáticos. Grupos amino aromáticos correspondientes ya se han descrito previamente para el caso de los policarbonatos híper-ramificados y también se emplean para el caso de los poliisocianatos ramificados. Los grupos amino aromáticos preferidos en el caso de los policarbonatos híper-ramificados también se prefieren en el caso de los poliisocianatos ramificados.
- En otra modalidad de la mezcla según la invención, los poliisocianatos ramificados contienen dos diferentes grupos con efecto estabilizador, en cuyo caso uno de estos grupos se basa en fenoles estéricamente impedidos y el otro en compuestos HALS.
- La producción de poliisocianatos ramificados, que contienen grupos con efecto estabilizador, se efectúa usualmente mediante una reacción de poliadición de tal modo que al menos un poliisocianato ramificado se ponga en un recipiente de reacción como un grupo de anclaje, opcionalmente con el uso conjunto de un disolvente orgánico, en una atmósfera de gas inerte, preferentemente en nitrógeno, y revolviendo se lleva a la temperatura de reacción. A continuación se adiciona, a esa temperatura de reacción, al menos un grupo con efecto estabilizador de manera

continua o discontinua. La cantidad de grupos con efecto estabilizador depende del número de los grupos de NCO del poliisocianato ramificado y se selecciona preferentemente de tal manera que la proporción entre el número de moles de los grupos isocianato y el número de moles de los grupos reactivos con éstos de la sustancia activa es esencialmente de 1:1. Si se hacen reaccionar varias sustancias activas simultáneamente o sucesivamente con el poliisocianato, entonces la cantidad total de los grupos reactivos de las sustancias activas se calcula de tal modo que corresponda esencialmente a la cantidad total de los grupos isocianato. Los poliisocianatos ramificados producidos de tal manera, que contienen grupos con efecto estabilizador, pueden, no obstante, tener además hasta 20 % molar, preferentemente hasta 10 % molar de grupos NCO libres, es decir grupos NCO, que no han reaccionado con el grupo que tiene efecto estabilizador. Sin embargo, los estabilizadores de la invención preferentemente no tienen en esencia grupos NCO libres.

El tiempo de reacción se selecciona por lo regular de tal modo que los grupos NCO de los poliisocianatos ramificados reaccionen completamente con los grupos reactivos de los grupos con efecto estabilizador. La reacción previamente mencionada con los grupos con efecto estabilizador y las sustancias adyuvantes puede efectuarse opcionalmente en presencia de catalizadores que se emplean en cantidades de 0,0001 a 1 % en peso, principalmente de 0,001 a 0,1 % en peso, respectivamente con base en la cantidad de los poliisocianatos ramificados. Como catalizadores para reacciones de poliadición pueden tomarse en cuenta compuestos organometálicos, especialmente compuestos orgánicos de estaño, cinc, titanio, bismuto o circonio. Particularmente se prefieren, por ejemplo, dilaurato de dibutilestaño, óxido de dibutilestaño, tetrabutolato de titanio, acetilacetato de cinc o acetilacetato de circonio. También pueden emplearse bases fuertes, preferentemente compuestos nitrogenados, como tributilamina, quinuclidina, diazabiciclooctano, diazabiciclononano, diazabiciclononeno, diazabiciclundecano o diazabiciclundeceno.

Como disolventes adecuados pueden usarse aquellos que son inertes en condiciones de reacción frente a las sustancias reactantes. Son adecuados, por ejemplo, acetona, 2-butanona, acetato de etilo, acetato de butilo, tetrahidrofurano, dioxano, benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, clorobenceno, diclorobenceno, dimetilformamida, dimetilacetamida o N-metilpirrolidona.

La temperatura de reacción para la reacción de poliadición usualmente es de -10 a 220°C, preferiblemente de 0 a 180°C. La reacción se efectúa tanto a presión atmosférica como también a una presión por encima o también por debajo de la presión atmosférica, por ejemplo a una presión de 2 a 20 bar o a 0,1 a 0,001 bar.

En una modalidad de la presente invención las mezclas de la invención contienen poliisocianatos ramificados con grupos que tienen efecto estabilizador, las cuales se caracterizan porque estos poliisocianatos tienen una viscosidad dinámica en el rango de 100 a 150.000 mPa·s, preferiblemente a 10.000 mPa·s, determinada a 40°C, por ejemplo de modo análogo a la DIN 53019.

En una modalidad de la presente invención las mezclas de la invención contienen poliisocianatos ramificados con grupos que tienen efecto estabilizador, las cuales se caracterizan porque estos poliisocianatos tienen un promedio en número del peso molecular (M_n) de 100 a 15.000, preferentemente de 200 a 12.000 y principalmente de 400 a 10.000 g/mol, determinable por ejemplo con GPC, polimetilmetacrilato (PMMA) como estándar y tetrahidrofurano como eluyente,

En una forma preferida de realización de la presente invención, las mezclas de la invención contienen poliisocianatos ramificados con grupos que tienen efecto estabilizador, las cuales se caracterizan porque estos poliisocianatos tienen una viscosidad dinámica en el rango de 100 a 150.000 mPa·s, preferiblemente hasta 10.000 mPa·s, determinada a 40°C, por ejemplo de modo análogo a la DIN 53019 y porque estos poliisocianatos tienen un promedio en número del peso molecular (M_n) de 100 a 15.000, preferentemente de 200 a 12.000 y principalmente de 400 a 10.000 g/mol, determinable, por ejemplo, con GPC, polimetilmetacrilato (PMMA) como estándar y tetrahidrofurano como eluyente.

En una modalidad la mezcla según la invención, como polímero ramificado que contiene grupos con efecto estabilizador se emplea el polímero que se obtiene mediante la reacción de una mezcla que contiene:

(A') uno o varios isocianatos polivalentes

(B') uno o varios compuestos HALS, que contienen un grupo funcional, los cuales reaccionan con (A'),

(C') disolvente inerte o mezclas de disolventes inertes,

50 (D') catalizador opcional.

En este caso el isocianato (A') tiene preferiblemente una funcionalidad mayor a 2 y el isocianato (A') es de modo particularmente preferido un isocianato oligomérico a base de hexametilendiisocianato o isoforondiisocianato.

Como compuesto HALS (B') también se prefiere un compuesto de la fórmula general (III) descrita en términos generales, donde R^{21} reacciona con el isocianato polivalente (A') o los grupos NCO del poliisocianato ramificado.

Muy particularmente preferido es $R^{21} = OH$, $R^{22} = R^{23} = R^{24} = R^{25} = R^{26} = \text{metilo}$ y $R^{27} = R^{28} = H$.

El disolvente inerte (C') es preferiblemente acetona, 2-butanona, tetrahidrofurano, acetato de etilo o acetato de butilo.

5 El catalizador opcional (D') es preferiblemente dilaurato de dibutilestaño, óxido de dibutilestaño o tetrabutolato de titanio.

En las mezclas de la invención el componente (c) también pueden comprender de modo opcional uno o varios aditivos.

10 La mezcla de la invención contiene como alternativa otros aditivos (c) opcionales en calidad de componente (c) o el material orgánico no vivo a estabilizar por la mezcla adicionalmente al menos otro estabilizador frente a la luz y/u otros (co)estabilizadores. Estabilizadores adecuados ante la luz y otros (co)estabilizadores se seleccionan, por ejemplo, de los grupos a) a s):

a) 4,4-Diarilbutadienos,

b) Cinamatos,

c) Benzotriazoles,

15 d) Hidroxibenzofenonas,

e) Difenilcianacrilatos,

f) Oxamidas,

g) 2-Fenil-1,3,5-triazinas,

h) Antioxidantes,

20 i) Compuestos de níquel,

j) Aminas estéricamente impedidas que no se enlazan como grupos estabilizadores al polímero ramificado,

k) Desactivadores de metal,

l) Fosfitos y fosfonitos,

m) Hidroxilaminas,

25 n) Nitronas,

o) Óxidos de amina,

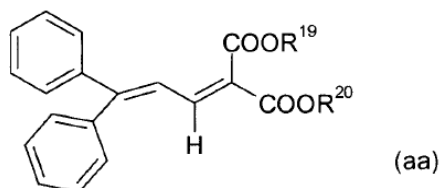
p) Benzofuranonas e indolinonas,

q) Tiosinérgicos,

r) Compuestos destructores de peróxido y

30 s) Coestabilizadores básicos.

En el grupo a) de los 4,4-diarilbutadienos se cuentan, por ejemplo, compuestos de la fórmula (aa)



Los compuestos se conocen de la EP-A-916 335. Los sustituyentes R^{19} y R^{20} significan, independientemente entre sí, iguales o diferentes, preferiblemente alquilo de C_1-C_8 y cicloalquilo de C_5-C_8 .

35 En el grupo b) de los cinamatos se cuentan, por ejemplo, 4-metoxicinamato de 2 isoamilo, 4-metoxicinamato de 2-etilhexilo, α -metoxicarbonilcinamato de metilo, α -ciano- β -metil- β -metoxicinamato de metilo, α -ciano- β -metil-p-metoxicinamato de butilo y α -metoxicarbonil-p-metoxicinamato de metilo.

En el grupo c) de los benzotriazoles se cuentan, por ejemplo 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazoles como 2-(2'-hidroxil-5'-metilfenil)-benzotriazol, 2-(3',5'-di-ter-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(5'-ter-butil-2'-hidroxifenil)-benzotriazol, 2-(2'-hidroxil-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-ter-butil-2'-hidroxifenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-ter-butil-2'-hidroxil-5'-metilfenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-sec-butil-5'-ter-butil-2'-hidroxifenil)-benzotriazol, 2-(2'-hidroxil-4'-octiloxifenil)-benzotriazol, 2-(3',5'-di-ter-amil-2'-hidroxifenil)-benzotriazol, 2-(3',5'-bis-(α,α -dimetilbencil)-2'-hidroxifenil)-benzotriazol, 2-(3'-ter-butil-2'-hidroxil-5'-(2-octiloxicarboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-ter-butil-5'-[2-(2-etilhexiloxi)-carboniletil]-2'-hidroxifenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-ter-butil-2'-hidroxil-5'-(2-metoxicarboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-ter-butil-2'-hidroxil-5'-(2-metoxicarboniletil)fenil)-benzotriazol, 2-(3'-ter-butil-5'-[2-(2-etilhexiloxi)carboniletil]-2'-hidroxifenil)-benzotriazol, 2-(3'-dodecil-2'-hidroxil-5'-metilfenil)-benzotriazol y 2-(3'-ter-butil-2'-hidroxil-5'-(2-isooctiloxi-carboniletil)-fenil)benzotriazol, 2,2'-metilen-bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-benzotriazol-2-il-fenil]; el producto de la esterificación de 2-[3'-ter-butil-5'-(2-metoxicarboniletil)-2'-hidroxifenil]-2H-benzotriazol con polietilenglicol 300; $[RCH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2$, con R = 3'-ter-butil-4'-hidroxil-5'-2H-benzotriazol-2-il-fenilo y mezclas de los mismos.

Entre el grupo d) de las hidroxibenzofenonas se cuentan, por ejemplo, 2-hidroxibenzofenonas como 2-hidroxil-4'-metoxibenzofenona, 2,2'-dihidroxil-4'-metoxibenzofenona, 2,4-dihidroxibenzofenona, 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona, 2,2'-dihidroxil-4,4'-dimetoxibenzofenona, 2,2'-dihidroxil-4,4'-dimetoxibenzofenona, 2-hidroxil-4-(2-etilhexiloxi)benzofenona, 2-hidroxil-4-(n-octiloxi)benzofenona, 2-hidroxil-4-metoxi-4'-metilbenzofenona, 2-hidroxil-3-carboxibenzofenona, ácido 2-hidroxil-4-metoxibenzofenon-5-sulfónico y su sal de sodio, ácido 2,2'-dihidroxil-4,4'-dimetoxibenzofenon-5,5'-bissulfónico y su sal de sodio.

Entre el grupo e) de los difenilcianacrilatos se cuentan, por ejemplo, etil-2-cian-3,3-difenilacrilato, el cual se encuentra disponible en el comercio, por ejemplo, bajo el nombre Uvinul® 3035 de la empresa BASF AG, Ludwigshafen, 2-etilhexil-2-cian-3,3-difenilacrilato, el cual se encuentra disponible, por ejemplo, en el comercio bajo el nombre Uvinul® 3039 de BASF SA, en Ludwigshafen, y 1,3-bis-[(2'-ciano-3',3'-difenilacriloil)oxi]-2,2-bis[[2'-ciano-3',3'-difenil-acriloil)oxi]metil]propan, el cual se encuentra disponible, por ejemplo, en el comercio bajo el nombre Uvinul® 3030 de BASF SA, en Ludwigshafen.

Entre el grupo f) de las oxamidas se cuentan, por ejemplo, 4,4'-dioctiloxioxanilida, 2,2'-dietoxioxanilida, 2,2'-dioctiloxi-5,5'-di-ter-butoxanilida, 2,2'-didodeciloxi-5,5'-di-ter-butoxanilida, 2-etoxi-2'-etiloxanilida, N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)oxamida, 2-etoxi-5-ter-butil-2'-etoxanilida y su mezcla con 2-etoxi-2'-etil-5,4'-di-ter-butoxanilida, así como mezclas de oxanilidas orto-, para-metoxi-disubstituidas y mezclas de oxanilidas orto- y para-etoxi-disubstituidas.

Entre el grupo g) de las 2-fenil-1,3,5-triazinas se cuentan, por ejemplo, 2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazinas como 2,4,6-tris(2-hidroxil-4'-octiloxifenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxil-4'-octiloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2,4-dihidroxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2,4-bis(2-hidroxil-4'-propiloxifenil)-6-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxil-4'-octiloxifenil)-4,6-bis(4-metilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxil-4'-dodeciloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxil-4'-trideciloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxil-4-(2-hidroxil-3-butiloxi-propoxi)-fenil]-4,6-bis(2,4-dimetil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxil-4-(2-hidroxil-3-octiloxi-propoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetil)-1,3,5-triazina, 2-[4-(dodeciloxi/trideciloxi-2-hidroxipropoxi)-2-hidroxil-fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxil-4-(2-hidroxil-3-dodeciloxipropoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxil-4-hexiloxifenil)-4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxil-4-metoxifenil)-4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris[2-hidroxil-4-(3-butoxi-2-hidroxil-propoxi)fenil]-1,3,5-triazina y 2-(2-hidroxifenil)-4-(4-metoxifenil)-6-fenil-1,3,5-triazina.

El grupo h) de los antioxidantes comprende, por ejemplo:

Monofenoles alquilados como, por ejemplo, 2,6-di-ter-butil-4-metilfenol, 2-ter-butil-4,6-dimetilfenol, 2,6-di-ter-butil-4-etilfenol, 2,6-di-ter-butil-4-n-butilfenol, 2,6-di-ter-butil-4-isobutilfenol, 2,6-diciclopentil-4-metilfenol, 2-(α -metilciclohexil)-4,6-dimetilfenol, 2,6-dioctadecil-4-metilfenol, 2,4,6-triciclohexilfenol, 2,6-di-ter-butil-4-metoximetilfenol, nonilfenoles no ramificados o ramificados en la cadena lateral como, por ejemplo, 2,6-di-nonil-4-metilfenol, 2,4-dimetil-6-(1-metilundec-1-il)-fenol, 2,4-dimetil-6-(1-metilheptadec-1-il)-fenol, 2,4-dimetil-6-(1-metiltridec-1-il)-fenol y mezclas de los mismos.

Alquilotiometilfenoles como, por ejemplo, 2,4-dioctiltiometil-6-ter-butilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-metilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-etilfenol, 2,6-didodeciltiometil-4-nonilfenol.

Hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas como, por ejemplo, 2,6-di-ter-butil-4-metoxifenol, 2,5-di-ter-butilhidroquinona, 2,5-di-ter-amilhidroquinona, 2,6-difenil-4-octadeciloxifenol, 2,6-di-ter-butilhidroquinona, 2,5-di-ter-butil-4-hidroxianisol, 3,5-di-ter-butil-4-hidroxianisol, estearato de 3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenilo, adipato de bis-(3,5-diter-butil-4-hidroxifenilo).

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

Éteres de tiodifenilo hidroxilados como, por ejemplo, 2,2'-tio-bis(6-ter-butil-4-metilfenol), 2,2'-tio-bis(4-octilfenol), 4,4'-tio-bis(6-ter-butil-3-metilfenol), 4,4'-tio-bis(6-ter-butil-2-metilfenol), 4,4'-tio-bis-(3,6-disec-amilfenol), 4,4'-bis(2,6-dimetil-4-hidroxifenil)disulfuro.

Alquiliden-bisfenoles como, por ejemplo, 2,2'-metilen-bis(6-ter-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilen-bis(6-terbutil-4-etilfenol), 2,2'-metilen-bis[4-metil-6-(α -metilciclohexil)-fenol], 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metilen-bis(6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metilen-bis(4,6-di-ter-butilfenol), 2,2'-etiliden-bis(4,6-di-ter-butilfenol), 2,2'-etiliden-bis(6-ter-butil-4-isobutilfenol), 2,2'-metilen-bis[6-(α -metilbencil)-4-nonilfenol], 2,2'-metilen-bis[6-(α,α -dimetilbencil)-4-nonilfenol], 4,4'-metilen-bis(2,6-di-ter-butilfenol), 4,4'-metilen-bis(6-ter-butil-2-metilfenol), 1,1-bis(5-ter-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-butano, 2,6-bis(3-ter-butil-5-metil-2-hidroxibencil)-4-metilfenol, 1,1,3-tris(5-ter-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 1,1-bis(5-ter-butil-4-hidroxi-2-metil-fenil)-3-n-dodecilmercaptobutano, etilenglicol-bis-[3,3-bis(3-ter-butil-4-hidroxifenil)butirato], bis(3-ter-butil-4-hidroxi-5-metil-fenil)diciclopentadieno, bis[2-(3'-ter-butil-2-hidroxi-5-metilbencil)-6-terbutil-4-metilfenil]tereftalato, 1,1-bis-(3, 5-dimetil-2-hidroxifenil)butano, 2,2-bis-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis-(5-ter-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-4-n-dodecilmercaptobutano, 1,1,5,5-Tetra-(5-ter-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-pentano.

Compuestos de bencilo como, por ejemplo, 3,5,3',5'-tetra-ter-butil-4,4'-dihidroxi-dibencil éter, 4-hidroxi-3,5-dimetilbencilmercaptoacetato de octadecilo, 4-hidroxi-3,5-di-ter-butilbencilmercaptoacetato de tridecilo, tris(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)amina, 1,3,5-tri-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno, di-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)sulfuro, 3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil-mercapto-acetato de isooctilo, bis-(4-ter-butil-3-hidroxi-2, 6-dimetilbencil)ditioltereftalato, 1,3,5-tris-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)isocianurato, 1,3,5-tris-(4-ter-butil-3-hidroxi-2, 6-dimetilbencil)isocianurato, 3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil-fosfato de dioctadecilo y 3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil-fosfato de monoetilo, sal de calcio.

Malonatos hidroxibencilados como, por ejemplo, 2,2-bis-(3,5-di-ter-butil-2-hidroxibencil)-malonato de dioctadecilo, 2-(3-ter-butil-4-hidroxi-5-metilbencil)-malonato de di-octadecil-mercaptoetilo, 2,2-bis-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)malonato de di-dodecilo, 2,2-bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)malonato de bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenilo].

Hidroxibencilos aromáticos como, por ejemplo, 1,3,5-tris-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno, 1,4-bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)-2,3,5,6-tetrametilbenceno, 2,4,6-tris(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)fenol.

Compuestos de triazina como, por ejemplo, 2,4-bis(octilmercapto)-6-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenoxi)-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenoxi)-1,2,3-triazina, isocianurato de 1,3,5-tris-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil), isocianurato de 1,3,5-tris(4-ter-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencilo), 2,4,6-tris(3,5-diter-butil-4-hidroxifeniletil)-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hexahidro-1,3,5-triazina, isocianurato de 1,3,5-tris(3,5-diciclohexil-4-hidroxibencilo).

Bencilfosfonatos como, por ejemplo, 2,5-di-ter-butil-4-hidroxibencilfosfonato de dimetilo, éster dietílico de ácido 3,5-diter-butil-4-hidroxibencilfosfónico ((3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil)metil)fosfonato de dietilo, 3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencilfosfonato de dioctadecilo, 5-ter-butil-4-hidroxi-3-metilbencilfosfonato de dioctadecilo, sal de calcio del éster monoetilico de ácido 3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencilfosfónico.

Acilaminofenoles como, por ejemplo, anilida de ácido 4-hidroxi-láurico, anilida de ácido 4-hidroxiesteárico, 2,4-bis-octilmercapto-6-(3,5-ter-butil-4-hidroxianilino)-s-triazina y octil-N-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil)-carbamato.

Ésteres del ácido β -(3,5-Di-ter-butil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono- y polihídricos como, por ejemplo, con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexandiol, 1,9-nonandiol, etilenglicol, 1,2-propandiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, isocianurato de tris(hidroxietilo), diamida de ácido N,N'-bis-(hidroxietil)oxálico, 3-Tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexandiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.

Ésteres del ácido β -(5-ter-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propiónico con alcoholes mono- y polihídricos como, por ejemplo, con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexandiol, 1,9-nonandiol, etilenglicol, 1,2-propandiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, isocianurato de tris(hidroxietilo), diamida de ácido N,N'-bis-(hidroxietil)oxálico, 3-Tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexandiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.

Ésteres del ácido β -(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono- y polihídricos como, por ejemplo, con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexandiol, 1,9-nonandiol, etilenglicol, 1,2-propandiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, isocianurato de tris(hidroxietilo), diamida de ácido N,N'-bis-(hidroxietil)oxálico, 3-Tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexandiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.

Ésteres del ácido 3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenilacético con alcoholes mono- y polihídricos como, por ejemplo, con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexandiol, 1,9-nonandiol, etilenglicol, 1,2-propandiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, isocianurato de tris(hidroxietilo), diamida de ácido N,N'-bis-(hidroxietil)oxálico, 3-Tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexandiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.

Amidas del ácido β -(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil)propiónico como, por ejemplo, N,N'-bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hexametilendiamida, N,N'-bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenilpropionil)-trimetilendiamida, N,N'-bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hidrazida, N,N'-bis[2-(3-[3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil]-propioniloxi)etil]-oxamida (por ejemplo, Naugard®XL-1 de Uniroyal).

5 Ácido ascórbico (vitamina C)

Antioxidantes amínicos como, por ejemplo, N,N'-di-isopropil-p-fenilendiamina, N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-etil-3-metilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-metilheptil)-p-fenilendiamina, N,N'-diciclohexil-p-fenilendiamina, N,N'-difenil-p-fenilendiamina, N,N'-bis(2-naftil)-p-fenilendiamina, N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1-metilheptil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-ciclohexil-N'-fenil-p-fenilendiamina, 4-(p-toluenosulfamoil)difenilamina, N,N'-dimetil-N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, difenilamina, N-alildifenilamina, 4-isopropoxidifenilamina, N-fenil-1-naftilamina, N-(4-ter-octilfenil)-1-naftilamina, N-fenil-2-naftilamina, difenilamina octilada, por ejemplo p,p'-di-ter-octildifenilamina, 4-n-butilaminofenol, 4-butilaminofenol, 4-nonanoilaminofenol, 4-dodecanoilaminofenol, 4-octadecanoilaminofenol, bis(4-metoxifenil)amina, 2,6-di-ter-butil-4-dimetilaminometilfenol, 2,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilmetano, N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-diaminodifenilmetano, 1,2-bis-[(2-metilfenil)amino]etano, 1,2-bis(fenilamino)-propano, (o-tolil)-biguanida, bis[4-(1',3'-dimetilbutil)fenil]amina, N-fenil-1-naftilamina ter-octilada, mezcla de ter-butil/ter-octildifenilaminas mono- y dialquiladas, mezcla de nonildifenilaminas mono- y dialquiladas, mezcla de dodecildifenilaminas mono- y dialquiladas, mezcla de isopropil/isohehexildifenilamina mono- y dialquiladas, mezcla de ter-butildifenilaminas mono- y dialquiladas, 2,3-dihidro-3,3-dimetil-4H-1,4-benzotiazina, fenotiazina, mezcla de ter-butil/ter-octil-fenotiazinas mono- y dialquiladas, mezcla de ter-octil-fenotiazinas mono- y dialquiladas, N-alilfenotiazina, N,N,N',N'-tetrafenil-1,4-diaminobut-2-eno, N,N-bis-(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-il-hexametilendiamina, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ona, 2,2,6,6 tetrametilpiperidin-4-ol, el polímero de succinato de dimetilo con 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinetanol [número CAS 65447-77-0], (por ejemplo Tinuvin® 622 de Ciba Specialty Chemicals, Inc.), polímero de 2,2,4,4-tetrametil-7-oxa-3,20-diazadispiro[5.1.11.2]-heneicosan-21-ona y epíclorhidrina [CAS-No.: 202483-55-4], por ejemplo (Hostavin® N 30 de Clariant).

Al grupo i) de los compuestos de níquel pertenecen, por ejemplo, complejos de níquel del 2,2'-tio-bis-[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol], tal como el complejo 1:1 o 1:2, opcionalmente con ligandos adicionales como la n-butilamina, trietanolamina o N-ciclohexildietanolamina, dibutilditiocarbamato de níquel, sales de níquel del 4-hidroxi-3,5-di-terbutilbencilfosfonato de monoalquilo como, por ejemplo, el éster de metilo o de etilo, complejos de níquel de quetoximeas como, por ejemplo, de 2-hidroxi-4-metilfenilundecilquetoxima, complejo de níquel de 1-fenil-4-lauroil-5-hidroxi-pirazol, opcionalmente con ligandos adicionales.

Al grupo j) de las aminas estéricamente impedidas pertenecen, por ejemplo, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-alil-4-hidroxi-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), sebacato de bis(1-octiloxi-2, 2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), malonato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-n-butil-3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencilo (éster de bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidilo) de ácido n-butil-3,5-di-ter-butil-4-hidroxi-bencil-malónico), producto de condensación de 1-(2-hidroxietil)-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico, productos de condensación lineales o cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-ter-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, nitrilo triacetato de tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), 1,2,3,4-butan-tetracarboxilato de tetrakis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), 1,1'-(1,2-etandil)-bis(3,3,5,5-tetrametilpiperazinona), 4-benzoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, bis-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-2-n-butil-2-(2-hidroxi-3,5-di-ter-butilbencil)malonato, 3-n-octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro [4.5]decan-2,4-diona, sebacato de bis-(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidilo), succinato de bis-(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidilo), productos de condensación 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, producto de condensación 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, producto de condensación 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-triazaspiro[4.5]decan-2,4-diona, 3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)pirrolidin-2,5-diona, 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)pirrolidin-2,5-diona, mezcla de 4-hexadeciloxi- y 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, producto de condensación de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-ciclohexilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, producto de condensación 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 (No. 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)-n-dodecilsuccinimida, 2-undecil-7,7,9,9-tetrametil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4, 5]decano, producto de reacción de 7,7,9,9-tetrametil-2-cicoundecil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4,5]decano y epíclorhidrina, 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)oxicarbonil-2-(4-metoxifenil)etenp, diéster del ácido 4-metoxi-metilenmalónico con 1,2,2,6,6-pentametil-4-hidroxipiperidina, poli[metilpropil-3-oxo-4-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)]siloxano, 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 y un residuo de carbono de alcohol t-amílico, 1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-4-oxo-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), succinato 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), 2,4-bis{N[1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il]-N-butilamino}-6-(2hidroxietilamino)-s-triazina, hexahidro-2,6-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1H,4H,5H,8H-2,3a,4a,6,7a,8a-hexaazaciclopenta[deffluorena-4,8-diona (por ejemplo, Uvinul® 4049 de BASF AG, Ludwigshafen), poli[[6-[(1,1,3,3-tetrametilbutil)amino]-1,3,5-triazin-2,4-diil][(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)imino]1,6-hexandiil[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)imino]]] [CAS No. 71878-19-8], 1,3,5-triazin-2,4,6-triamina,N,N''-[1,2-etandiil-bis [[4,6-bis-[butil(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)amino]-1,3,5-triazin-2-il]imino]-3,1-propandiil]]bis[N',N''-dibutyl-N',N''-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinilo) (CAS No. 106990-43-6) (por ejemplo, Chimassorb 119 de Ciba Specialty Chemicals, Inc.) .

Al grupo k) pertenecen desactivadores de metal, por ejemplo diamida de ácido N,N'-difeniloxálico, N-salicilal-N'-saliciloil-hidrazina, N,N'-bis(saliciloil)hidrazina, N,N'-bis(3,5-di-ter-butyl-4-hidroxifenilpropionil)hidrazina, 3-saliciloilamino-1,2,4-triazol, bis(benciliden)-oxalidihidrazida, oxanilida, isoftaloildihidrazida, sebacoilbisfenilhidrazida, dihidrazida de ácido N,N'-diacetiladípico, dihidrazida de ácido N,N'-bis(saliciloil)oxálico, N,N'-bis(saliciloil)tiopropionildihidrazida.

Al grupo l) de los fosfitos y fosfonitos pertenecen, por ejemplo, trifenilfosfito, difenilalquilofosfitos, fenildialquilofosfitos, tris(nonilfenil)fosfito, trilaurilfosfito, trioctadecilfosfito, distearilpentaeritritoldifosfito, tris(2,4-di-ter-butilfenil)fosfito, diisododecylpentaeritritoldifosfito, bis(2,4-di-ter-butylfenil)pentaeritritoldifosfito, bis(2,6-di-ter-butyl-4-metilfenil)-pentaeritritoldifosfito, diisododecylpentaeritritoldifosfito, bis(2,4-di-ter-butyl-6-metilfenil)-pentaeritritoldifosfito, bis(2,4,6-tris(ter-butylfenil)pentaeritritol-difosfito, triestearilsorbitoltrifosfito, tetrakis-(2,4-di-ter-butylfenil)-4,4'-bifenilendifosfonito, 6-isooctiloxi-2,4,8,10-tetrater-butyl-dibenz[d,f][1,3,2]di-oxafosfepina, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-ter-butyl-12-metil-dibenz[d,g][1,3,2]di-oxafosfocina, bis(2,4-di-ter-butyl-6-metilfenil)metilfosfito, bis(2,4-di-ter-butyl-6-metilfenil)etilfosfito, 2,2',2''-nitrido[trietil-tris(3,3', 5,5'-tetra-ter-butyl-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfito], 2-etilhexil-(3,3', 5,5'-tetra-ter-butyl-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfito.

Al grupo m) de las hidroxilaminas pertenecen, por ejemplo, N,N-dibencilhidroxilamina, N,N-dietilhidroxilamina, N,N-diocilhidroxilamina, N,N-dilaurilhidroxilamina, N,N-ditetradecilhidroxilamina, N,N-dihexadecilhidroxilamina, N,N-diocadecil-hidroxilamina, N-hexadecil-N-octadecilhidroxilamina, N-heptadecil-N-octadecilhidroxilamina, N-metil-N-octadecilhidroxilamina y N,N-dialquilohidroxilamina de aminas grasas sebáceas hidrogenadas.

Al grupo n) de las nitronas pertenecen, 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-hexadecil- α -heptadecilnitrona, N-octadecil- α -pentadecilnitrona, N-heptadecil- α -heptadecilnitrona, N-octadecil- α -hexadecilnitrona, N-metil- α -heptadecilnitrona y nitronas derivadas de N,N-dialquilohidroxilaminas preparadas a partir de aminas grasas sebáceas hidrogenadas.

Al grupo o) de los óxidos de amina pertenecen, por ejemplo, derivados de óxido de amina tal como se describen en las patentes estadounidenses Nos. 5,844,029 y 5,880,191, óxido de didecilmetilamina, óxido de tridecilamina, óxido de tridodecilamina y óxido de trihexadecilamina.

Al grupo p) de las benzofuranonas e indolinonas pertenecen, por ejemplo, las descritas en las patentes estadounidenses 4,325,863; 4,338,244; 5,175,312; 5,216,052; 5,252,643; en la DE-A-4316611; en la DE-A-4316622; en la DE-A-4316876; en la EP-A-0589839 o EP-A-0591102 o 3-[4-(2-acetoxietoxi)fenil]-5,7-di-ter-butyl-benzofuran-2-ona, 5,7-di-ter-butyl-3-[4-(2-estearoiloxietoxi)fenil]benzofuran-2-ona, 3,3'-bis[5,7-di-ter-butyl-3-(4-[2-hidroxietoxi]fenil)benzofuran-2-ona], 5,7-di-ter-butyl-3-(4-etoxifenil)benzofuran-2-ona, 3-(4-acetoxi-3,5-dimetilfenil)-5,7-di-ter-butyl-benzofuran-2-ona, 3-(3,5-dimetil-4-pivaloiloxifenil)-5,7-di-ter-butyl-benzofuran-2-ona, 3-(3,4-dimetilfenil)-5,7-di-ter-butyl-benzofuran-2-ona, Irganoxs HP-136 de Ciba Specialty Chemicals, y 3-(2,3-dimetilfenil)-5,7-di-ter-butyl-benzofuran-2-ona.

Al grupo q) de los tiosinérgicos pertenecen, por ejemplo, tiodipropionato de dilaurilo o tiodipropionato de diestearilo.

Al grupo r) de los compuestos destructores de peróxido pertenecen, por ejemplo, ésteres del ácido β -tiodipropiónico, por ejemplo el éster laurílico, el estearílico, el miristílico o el tridecílico, mercaptobencimidazol o la sal de cinc del 2-mercaptobencimidazol, ditiocarbamato de cincdibutilo, dioctadecildisulfuro, propionato de pentaeritritol-tetrakis(β -dodecilmercapto).

Al grupo s) de los co-estabilizadores básicos pertenecen, por ejemplo, melamina, polivinilpirrolidona, diciandiamida, trialilcianurato, derivados de urea, derivados de hidrazina, aminas, poliamidas, poliuretanos, sales de metal alcalino y alcalino-térreo de ácidos grasos superiores, por ejemplo estearato de calcio, estearato de cinc, behenato de magnesio, estearato de magnesio, ricinoleato de sodio y palmitato de potasio, pirocatecolato de antimonio o pirocatecolato de cinc.

La mezcla de la invención, como componente (c), o el plástico, pueden comprender además otros aditivos y adiciones t). Aditivos adecuados del grupo t) son los aditivos habituales tales como pigmentos, colorantes, agentes de nucleación, agentes de carga, agentes de refuerzo, agentes anti nublado, biocidas y anti-estáticos, por ejemplo.

Pigmentos adecuados son pigmentos inorgánicos, por ejemplo dióxido de titanio en sus tres modificaciones rutilo, anatasa o bruquita, azul ultramarina, óxidos de hierro, vanadatos de bismuto o negro de humo así como la clase de

los pigmentos orgánicos, por ejemplo compuestos de la clase de las ftalocianinas, perilenos, azocompuestos, isoindolina, quinoftalonas, diquetopirolopiroles, quinacridonas, dioxazinas, indantronas.

5 Por tintes se entienden todos los colorantes que se disuelven totalmente en el plástico utilizado o están presentes en una distribución molecularmente dispersa y pueden por consiguiente utilizarse para la coloración de alta transparencia, no dispersa, de polímeros. Asimismo, se consideran como tintes a los compuestos orgánicos que presentan una fluorescencia en la parte visible del espectro electromagnético, como los tintes fluorescentes.

10 Como agentes de nucleación adecuados comprenden, por ejemplo, sustancias inorgánicas, por ejemplo talco, óxidos de metal, como dióxido de titanio u óxido de magnesio, fosfatos, carbonatos o sulfatos, preferentemente de metales alcalino térreos; compuestos orgánicos tales como ácidos monocarboxílicos o policarboxílicos, y también sus sales, como por ejemplo ácido 4-terc-butilbenzoico, ácido adípico, ácido difenilacético, succinato de sodio o benzoato de sodio; compuestos poliméricos, como por ejemplo copolímeros iónicos ("ionómeros II).

15 Materiales de soporte y agentes de refuerzo adecuados comprenden, por ejemplo, carbonato de calcio, silicatos, talco, mica, caolín, mica, sulfato de bario, óxido de metal e hidróxido de metal, negro de humo, grafito, madera molida y harinas o fibras de otros productos naturales, fibras sintéticas. Como ejemplos de materiales de carga fibrosos o pulverulentos se toman en consideración fibras de carbono o fibras de vidrio en forma de tejidos de vidrio, esteras de vidrio o hilados de vidrio en filamentos, vidrio cortado, perlas de vidrio, y wollastonita. Las fibras de vidrio pueden incorporarse ya sea en forma fibras de vidrio cortas o en forma de fibras continuas (hilados).

20 Antiestáticos adecuados son, por ejemplo, derivados de amina como N,N-bis(hidroxiálquilo)alquiloaminas o -alquilenaminas, ésteres y éteres de polietilenglicol, ésteres y amidas de ácidos carboxílicos etoxilados y mono- y -diestearatos de glicerina, así como sus mezclas.

Adicionalmente, como componente (c) adicional en las mezclas de la invención se prefieren antioxidantes, agentes ignífugos y/o colorantes.

25 La proporción en peso de los componentes (a) y (b) en las mezclas de la invención es en términos generales de 5:1 a 1:5, preferible de 2:1 a 1:2, particularmente preferible de 1,2:1 a 1:1,2, principalmente se prefiere una mezcla en proporción de peso de aproximadamente 1:1.

La proporción en peso de los componentes (a) y (b) al componente (c) en las mezclas de la invención, si el componente (c) está presente, en términos generales es de 100:1 a 2:1, preferible de 50:1 a 5:1, particularmente preferible de 30:1 a 7:1 principalmente se prefiere una mezcla en proporción de peso de aproximadamente 10:1.

30 La producción de las mezclas de la invención puede efectuarse según métodos conocidos, corrientes para el experto en la materia.

Por ejemplo, si el componente (b) es un sólido, el componente (b) puede adicionarse mezclando al componente (a) líquido.

Si el mismo componente (b) es líquido, entonces para la mezcla del componente líquido (a) pueden emplearse los procesos conocidos al experto en la materia para mezcla de líquidos.

35 En una forma preferida de realización, la mezcla de la invención es líquida.

En términos generales, los componentes (a), (b) y opcionalmente (c) pueden mezclarse en cualquier en cualquier secuencia.

Por ejemplo, el componente (c) de la mezcla de los componentes (a) y (b) pueden adicionarse y luego homogenizarse.

40 Pero primero pueden mezclarse los componentes (c) con (a) y/o (b) y luego generar la mezcla final.

Por lo tanto, también es objeto de la invención un proceso correspondiente para preparar las mezclas de la invención.

Las mezclas de la invención también pueden generarse solo en los materiales orgánicos no vivos adicionando los componentes (a), (b) y opcionalmente (c).

45 Puede ser ventajoso realizar el mezclado de los componentes a temperatura elevada. Principalmente, el componente (a) y opcionalmente el componente (c) pueden adicionarse al componente (b) inmediatamente después de la síntesis.

Particularmente se prefieren las siguientes combinaciones de compuestos de los componentes (a) y de los polímeros ramificados que contienen grupos con efecto estabilizador (b) de las fórmulas IIa y IIb:

1. (2-Etilhexil)-2-ciano-3,3-difenilacrilat y compuestos de las fórmulas IIa o IIb que se basan en 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
2. (2-Etilhexil)-2-ciano-3,3-difenilacrilato y compuestos de las fórmulas IIa o IIb que se basan en 4-amino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidina,
- 5 3. (2-Etilhexil)-2-ciano-3,3-difenilacrilato y compuestos de las fórmulas IIa o IIb que se basan en 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
4. (2-Etilhexil)-2-ciano-3,3-difenilacrilato y compuestos de las fórmulas IIa o IIb que se basan en 4-hidroxi-1,2,2,6,6-pentametilpiperidina,
- 10 5. (2-Etilhexil)-2-ciano-3,3-difenilacrilato y compuestos de las fórmulas IIa o IIb que se basan en 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo,
6. (2-Etilhexil)-2-ciano-3,3-difenilacrilato y compuestos de las fórmulas IIa o IIb que se basan en 4-hidroxi- 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-oxilo,
7. 2-Etilhexil-4-metoxicinamato y compuestos de las fórmulas IIa o IIb que se basan en 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
- 15 8. 2-Etilhexil-4-metoxicinamato y compuestos de las fórmulas IIa o IIb que se basan en 4-amino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidina,
9. 2-Etilhexil-4-metoxicinamato y compuestos de las fórmulas IIa o IIb que se basan en 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
- 20 10. 2-Etilhexil-4-metoxicinamato y compuestos de las fórmulas IIa o IIb que se basan en 4-hidroxi-1,2,2,6,6-pentametilpiperidina,
11. 2-Etilhexil-4-metoxicinamato y compuestos de las fórmulas IIa o IIb que se basan en 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-oxilo,
12. 2-Etilhexil-4-metoxicinamato y compuestos de las fórmulas IIa o IIb que se basan en 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-oxilo,
- 25 Las mezclas de la invención son adecuadas de manera sobresaliente para usarse como estabilizadores para estabilizar material orgánico no vivo contra la acción de la luz, el oxígeno y el calor. Las mezclas de la invención se adicionan por lo regular en una concentración que es suficiente para lograr el efecto estabilizador deseado (= cantidad efectiva). Las mezclas de la invención se adicionan preferiblemente en una concentración de 0,01 a 5 % en peso, preferentemente de 0,02 a 1 % en peso, respecto del material orgánico no vivo, antes, durante o después
- 30 de la preparación del material orgánico no vivo.
- Es un objeto de la invención, además, un método para estabilizar materiales orgánicos no vivos, principalmente plásticos y lacas, contra la acción de la luz, el oxígeno y el calor, el cual comprende la adición de las mezclas de la invención a los materiales orgánicos no vivos, preferentemente en las concentraciones indicadas arriba.
- 35 La mezcla de la invención puede adicionarse al material orgánico no vivo a proteger como una mezcla preparada previamente de los componentes (a), (b) y opcionalmente (c), aunque también es posible la adición por separado de los componentes (a), (b) y opcionalmente (c) al material a proteger; entonces la mezcla se genera solo en el material a proteger. En el caso de una adición por separado de los componentes (a), (b) y opcionalmente (c), esta puede efectuarse simultáneamente o en tiempos distintos, en cuyo caso, en términos generales, la secuencia no es relevante.
- 40 Por material orgánico no vivo se entienden, por ejemplo, preparados cosméticos tales como ungüentos y lociones, formulaciones farmacéuticas como pastillas y supositorios, material de registro fotográfico como las emulsiones fotográficas o las materias primas para plásticos y lacas, aunque principalmente los mismos plásticos y lacas. A partir del material orgánico no vivo pueden producirse artículos.
- 45 Además, es objeto de la invención el material orgánico no vivo estabilizado contra la acción de la luz, el oxígeno y el calor, principalmente plásticos y lacas, que contienen las mezclas de la invención, preferentemente en las concentraciones indicadas con anterioridad.
- Para hacer la mezcla según la invención, ante todo con plásticos, pueden emplearse todos los dispositivos y métodos conocidos para incorporar a la mezcla los agentes estabilizadores u otros aditivos a los polímeros.
- Como plásticos que pueden estabilizarse mediante las mezclas de la invención pueden mencionarse, por ejemplo:
- 50 Elastómeros Termoplásticos;

Polímeros de mono- y diolefinas como, por ejemplo, polietileno de densidad baja y alta, polipropileno, polibuteno-1 lineal, poliisopreno, polibutadieno así como copolímeros de mono- o diolefinas o mezclas de los polímeros mencionados;

5 Copolímeros de mono- o diolefinas con otros monómeros de vinilo como, por ejemplo, copolímeros de etileno-alquilacrilato, copolímeros de etileno-alquilmecrilato, copolímeros de etileno-acetato de vinilo o copolímeros de etilen-ácido acrílico;

10 Poliestireno así como copolímeros de estireno o α -metilestireno con dienos y/o derivados de acrílo como, por ejemplo estireno-butadieno, estireno-acrilonitrilo (SAN), estireno-metacrilato de etilo, estireno-butadieno-acrilato de etilo, estireno-acrilonitrilo metacrilato, acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) o metacrilato de metilo-butadieno-estireno (MBS);

Polímeros halogenados como, por ejemplo policloruro de vinilo, polifluoruro de vinilo, polifluoruro de vinilideno así como sus copolímeros;

Polímeros que se derivan de ácidos α,β -insaturados y sus derivados tales como poliacrilatos, polimetacrilatos, poliacrilamidas y poliacrilonitrilos;

15 Polímeros que se derivan de alcoholes y aminas insaturados y de sus derivados de acrílo o acetales, por ejemplo alcohol polivinílico y acetato polivinílico;

Poliuretanos, poliamidas, poliureas, poliésteres, policarbonatos, polisulfonas, polietersulfonas y polietercetonas.

20 Con las mezclas de la invención pueden estabilizarse revestimientos por lacas, por ejemplo pinturas industriales. Entre estas pueden resaltarse particularmente pinturas de horneado, entre éstas a su vez pinturas para coches, preferentemente pinturas de dos capas. Otro campo de utilización son las pinturas para pintar exteriores de edificios, de otras obras o aparatos industriales.

Las mezclas de la invención pueden adicionarse en forma sólida o disuelta a la laca. Su buena solubilidad en el sistema de lacas es en este caso de ventaja particular.

25 Las mezclas de la presente invención se utilizan preferentemente para estabilizar elastómeros termoplásticos, a base de poliolefinas, por ejemplo. Las mezclas de la presente invención encuentran aplicación principalmente en la estabilización de composiciones moldeables hechas de los materiales mencionados.

Otro campo de aplicación preferido es la estabilización de polietileno de baja y alta densidad, así como de polipropileno y poliamida, por ejemplo, incluso las fibras de los mismos.

30 Asimismo se usan preferiblemente las mezclas de la invención para estabilizar plásticos que se componen de al menos un polímero seleccionado de elastómeros termoplásticos, poliolefinas, poliestireno, copolímeros de estireno o α -metilestireno, poliésteres, poliéteres, policarbonatos, policloruro de vinilo, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliuretanos, así como mezclas físicas de los polímeros acabados de mencionar.

35 Las mezclas de la invención muestran una estabilización mejorada de materia orgánica no viva frente a la luz con un alto contenido de radiación UV y/o alta intensidad de luz. Además, las mezclas de la invención se basan en materias primas de fácil acceso. Con ayuda de las mezclas de la invención es posible garantizar una protección eficiente de materia orgánica no viva frente al oxígeno o el calor.

Las modalidades anteriores del método de la invención y los siguientes ejemplos ilustran la presente invención a modo de ejemplo. Sin embargo, para el experto en la materia son concebibles muchas otras variaciones del método y combinaciones de las características del método de la invención, sin abandonar el marco de las reivindicaciones.

40 Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación de mezclas según la invención

972 g de trimetilolpropano, eterificado aleatoriamente con 1 mol de óxido de etileno por mol de grupos hidroxilo, 411 g de 1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-ol y 709 g de carbonato de dietilo se cargan en un recipiente de reacción equipado con mezclador, condensador de reflujo y termómetro interno, luego se adicionan 0,2 g de carbonato de potasio, la mezcla se calienta revolviendo a 140°C y se revuelve por 3,5 h a 140°C. A continuación el condensador de reflujo se intercambia por un condensador descendente, se retira etanol por destilación y la temperatura de la mezcla de reacción se eleva lentamente hasta 200°C. El destilado (490 g) se recogió en un matraz redondo enfriado. En seguida la mezcla de reacción se enfrió a 140°C, se adicionó 0,1 g de ácido fosfórico al 85% para la desactivación y luego durante 10 min a 100 mbar se liberaron los componentes volátiles. A continuación el producto se enfrió a temperatura ambiente y se analizó mediante cromatografía de permeación de gel; el eluyente fue dimetilacetamida, como estándar de calibración se usó polimetilmetacrilato (PMMA). El peso molecular promedio en número M_n fue de 810 g/mol y el peso molecular promedio en peso M_w fue de 1590 g/mol. La viscosidad determinada a 23°C según DIN 53019, fue de 1100 mPas.

500g del policarbonato que contiene grupos estabilizadores según la invención se calentaron a continuación a 80°C, se adicionaron 500 g (2-etilhexil)-2-ciano-3,3-difenilacrilato (CAS-No. 6197-30-4) y se revolvió por 2 h hasta lograr la homogeneidad. La mezcla estabilizadora tenía una viscosidad, determinada a 23°C según DIN 53019, de 5800 mPas.

5 **Ejemplo 2: Preparación de mezclas de la invención**

En un recipiente de reacción con mezclador, tubo de entrada de gas y embudo de goteo con compensación de presión, con gasificación con nitrógeno seco, se cargaron 588 g de BASONAT® HA 300, se disolvieron en la misma cantidad por peso de 2-butanona seca, se adicionaron 300 ppm (respecto del isocianato) de dilaurato de dibutilestaño a temperatura ambiente y la mezcla se calentó a 50°C. Después, 453,6 g de 1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-ol, disueltos en la misma cantidad por peso de 2-butanona seca, se adicionaron gota a gota durante 30 minutos. Después de finalizada la adición, la mezcla de reacción siguió revolviéndose todavía por una 1 h a 50°C. En seguida se retiró el disolvente al vacío en el evaporador por rotación. Las masas molares promedio del estabilizador polimérico se determinaron por medio de cromatografía de permeación de gel (GPC). Se eluyó con tetrahidrofurano como fase móvil, la calibración de las columnas se efectuó con polimetilmetacrilato como estándar. $M_n = 1060$ g/mol, $M_w = 1190$ g/mol.

500g del poliuretano que contiene los grupos estabilizadores de acuerdo con la invención se calentaron a continuación en un matraz redondo a 80°C, se adicionaron 500 g de (2-etilhexil)-2-ciano-3,3-difenilacrilato (CAS-No. 6197-30-4) y se revolvió por 2 h hasta lograr la homogeneidad. La mezcla de estabilizador presentó una viscosidad, determinada a 40°C de modo análogo a DIN 53019, de 8100 mPas.

20 BASONAT® HA 300 (BASF SA): poliisocianato, a base de hexametildiisocianato, que contiene grupos alofanato; la viscosidad a 23°C (DIN 53019) es de 200 - 400 mPas.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla que contiene
- (a) uno o varios absorbentes de radiación UV líquidos a una temperatura de 5 a 40°C y una presión de 500 a 1500 mbAR (50 a 150 kPa), con la condición de que está excluida la mezcla de 95 % de ésteres 3-(2H-benzotriazol-2-il)-5-(1,1-dimetiletil)-4-hidroxi-alquílicos de C7-9, ramificados y lineales, de ácido bencenopropanoico y 5 % de ésteres del ácido 1-metoxi-2-propil acético como absorbente líquido de radiación UV,
- (b) uno o varios polímeros ramificados, que contienen grupos con efecto estabilizador,
- (c) opcionalmente otros, uno o varios, aditivos,
- en cuyo caso la mezcla es líquida a temperatura ambiente.
2. Mezcla según la reivindicación 1, **caracterizada porque** los polímeros ramificados, que contienen grupos con efecto estabilizador (b), son líquidos a temperatura ambiente.
3. Mezcla según las reivindicaciones 1 a 2, donde el absorbente de radiación UV (a) se selecciona de la clase de los cianoacrilatos, cinamatos, benzotriazoles, triazinas.
4. Mezcla según la reivindicación 3, donde el absorbente de radiación UV (a) es (2-etilhexil)-2-ciano-3,3-difenilacrilato o 2-etilhexil-4-metoxicinamato.
5. Mezcla según la reivindicación 1 a 4, donde el polímero ramificado que contiene grupos con efecto estabilizador presenta una estructura hiper-ramificada.
6. Mezcla según las reivindicaciones 1 a 5, donde el polímero ramificado contiene grupos carbonato.
7. Mezcla según las reivindicaciones 1 a 5, donde el polímero ramificado contiene grupos uretano, alofanato, urea y/o biuret.
8. Mezcla según las reivindicaciones 1 a 7, donde el polímero ramificado contiene grupos HALS como grupos con efecto estabilizador.
9. Mezcla según las reivindicaciones 1 a 8, donde adicionalmente como componente (c) opcional están contenidos antioxidantes, agentes ignífugos y/o colorantes.
10. Uso de la mezcla según las reivindicaciones 1 a 9 para estabilizar plásticos frente a la acción de la luz, el oxígeno y/o el calor.
11. Uso según la reivindicación 10 para estabilizar plásticos compuestos de al menos un polímero seleccionado de elastómeros termoplásticos, poliolefinas, poliestireno, copolímeros de estireno o α -metilestirenos, poliésteres, poliéteres, policarbonatos, policloruro de vinilo, poliácridatos, polimetacrilatos, poliuretanos así como mezclas físicas de los polímeros mencionados previamente.
12. Uso según la reivindicación 10 para estabilizar lacas.
13. Plásticos que contienen al menos una mezcla según las reivindicaciones 1 a 9.
14. Artículos producidos a partir de plásticos según la reivindicación 13.
15. Método para estabilizar plásticos frente a la acción de la luz, el oxígeno y/o el calor **caracterizado porque** a los plásticos se adiciona al menos una mezcla según las reivindicaciones 1 a 9 en una cantidad efectiva.