

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 443 793**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/00** (2006.01)

**C08K 5/13** (2006.01)

**C08K 5/36** (2006.01)

**C08L 23/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2009 E 09767588 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2013 EP 2288625**

54 Título: **Sistemas y composiciones para estabilización del color de un polímero**

30 Prioridad:

**16.01.2009 US 354902**

**17.06.2008 US 73262**

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

**20.02.2014**

73 Titular/es:

**VANDERBILT CHEMICALS, LLC (100.0%)**

**30 Winfield Street**

**Norwalk, CT 06856, US**

72 Inventor/es:

**DEMASSA, JOHN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 443 793 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

Sistemas y composiciones para estabilización del color de un polímero.

1. Campo de la Invención

5 La presente descripción se refiere a sistemas y composiciones para estabilización del color de un polímero. Más específicamente, la presente exposición se refiere a sistemas y composiciones que incluyen una mezcla de antioxidantes para mejorar el color y/o la estabilidad térmica del polímero y/o para prevenir la degradación del polímero. La mezcla de antioxidantes puede prolongar el color y la transparencia de un polímero termoplástico expuesto a temperaturas elevadas durante cierto periodo de tiempo. La mezcla de antioxidantes comprende una mezcla de tres componentes para prevenir la descoloración del polímero termoplástico por exposición a las temperaturas elevadas durante el periodo de tiempo de que se trata.

2. Descripción de la Técnica Afín

15 Se sabe en general que las composiciones de polímeros se degradan durante la preparación de y/o el uso de las composiciones de polímero. Se añaden estabilizadores e inhibidores de oxidación a las composiciones de polímero para prevenir o reducir la degradación de las composiciones de polímero durante la preparación y el uso de las composiciones de polímero. A menudo, se añaden a las composiciones de polímero combinaciones de materiales suplementarios, tales como estabilizadores y/o inhibidores de oxidación, para proteger las composiciones contra esta degradación.

20 Por ejemplo, se añaden a las composiciones materiales suplementarios, tales como fenoles impedidos, compuestos organometálicos, aminas aromáticas y compuestos de azufre para prevenir la degradación de las composiciones. Estos materiales suplementarios añadidos a las composiciones de polímero han incluido tradicionalmente, por ejemplo, benzotiazoles, tales como 2-(dialquil-hidroxi-bencil-tio)-benzotiazoles, ésteres de alcoholes hidroxibencilícos, tales como benzoatos, ftalatos, estearatos, adipatos o acrilatos de alcoholes 3,5-dialquil-1-hidroxi-bencilícos, fenil-catecolatos estannosos, dialquilditiocarbamatos de cinc, alquifenoles tales como 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol, y dilauriliodipropionato (DLTDP). Como cantidad típica, se añaden generalmente alrededor de 0,01 por ciento a aproximadamente 5,0 por ciento en peso de uno o más materiales suplementarios a una composición de polímero.

30 Alternativamente, se han añadido sistemas estabilizadores a composiciones de polímeros y/o poliolefinicas para prevenir la descomposición por oxidación de las mismas que incluyen antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, desactivadores de metales, aceptores de ácidos, agentes sinérgicos, agentes antiestáticos, aditivos de formación de núcleos, estabilizadores ultravioleta, aminas, metales o sales metálicas, y aceites minerales o aceites hidrocarbonados sintéticos. Los antioxidantes primarios incluyen aditivos de tipo fenólico de peso molecular superior y los antioxidantes secundarios incluyen aditivos que contienen fósforo, hidroxilaminas, o aditivos de tipo fenólico de peso molecular inferior.

35 Sin embargo, el uso de estas mezclas de estabilizadores con composiciones de polímeros da a menudo como resultado todavía una alteración o degradación sustancial del color de las composiciones de polímero sea durante la preparación de los mismos y/o durante el uso de las composiciones de polímero. Así, estos estabilizadores e inhibidores conocidos no suprimen eficazmente la reacción de oxidación en las composiciones de polímero, conduciendo por tanto a descoloración.

40 Adicionalmente, es conocida la adición de una mezcla de estabilizadores a las resinas termoplásticas para prevenir la degradación de las resinas termoplásticas causada por contacto con los metales incluidos en aplicaciones de conductores y cables. La mezcla de estabilizadores incluye una o más sales metálicas de ditiocarbamato, fenoles estéricamente impedidos, 2,2'-oxamidobis-{etil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato}, 1,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinaoil)-hidrazina, cobre metálico, cobalto metálico, y/o manganeso metálico.

45 Más específicamente, se sabe que puede añadirse di-alquilo inferior-ditiocarbamato de cinc, tal como dibutilditiocarbamato de cinc a una composición de polímero para dar una composición termoplástica termoestable. Composiciones antioxidantes que tienen diarilaminas sustituidas con aralquilo y fenol impedido estéricamente se han añadido a composiciones de polímeros para estabilizar las composiciones de polímeros contra la degradación por oxidación.

50 Otros antioxidantes que se han añadido típicamente a una composición de polímero incluyen antioxidantes de sales ditiocarbamato metálicas, antioxidantes amínicos, antioxidantes fenólicos estéricamente impedidos, antioxidantes de tiodialquilenobis-(3,5-dialquil-4-hidroxi)-hidrocinaomato, un antioxidante de tioéter, antioxidantes de N,N'-alquilenobis-(3,5-dialquil-4-hidroxi)-hidrocinaomamida, antioxidantes de difenilamina aralquil-sustituida y sustituida en posición para, un antioxidante de para-fenilenodiamina, un antioxidante de hidroquinolina polimerizada, un antioxidante de azufre, antioxidante de O,O'-dialquil-3,5-dialquil-4-hidroxibencil-fosfonato, antioxidante de oxamidobis-alquil(3,5)-dialquil-4-hidroxifenil)-propionato, antioxidante de oxamida N,N'-sustituida, o antioxidante de [3-(3,5-dialquil-4-hidroxifenil)propionamido]-alquil-estearato.

5 Existe por tanto necesidad de sistemas y composiciones para estabilización del color de los polímeros. Adicionalmente, existe necesidad de sistemas y composiciones para estabilización del color de un polímero que puedan proporcionar una mezcla de antioxidantes para mejorar el color y la estabilidad térmica del polímero y/o prevenir la degradación del polímero. Adicionalmente, existe necesidad de sistemas y composiciones para estabilización del color de un polímero que reduzcan la oxidación y descoloración del polímero durante la exposición a temperaturas elevadas a lo largo de cierto periodo de tiempo. Y aún más, existe necesidad de sistemas y composiciones para estabilización del color de un polímero que estabilicen el polipropileno a lo largo de un periodo de calentamiento a una temperatura elevada de aproximadamente 150°C.

#### SUMARIO

10 Los sistemas y composiciones pueden incluir una mezcla de antioxidantes de tres componentes para prolongación del color y la transparencia de un polímero termoplástico. La mezcla de antioxidantes tiene un ditiocarbamato de cinc, un componente fenólico y un tioéter con una ratio de pesos moleculares de 1:1:2. Un nivel de carga de la mezcla de antioxidantes puede ser desde aproximadamente 0,01% en peso a aproximadamente 1% en peso de una composición total de polímero.

15 A este fin, en una realización de la presente invención, se proporciona un aditivo antioxidante para estabilización de polímeros. El antioxidante incluye un ditiocarbamato de cinc, un compuesto fenólico, y un tioéter.

El ditiocarbamato de cinc puede ser, por ejemplo, dibutil-ditiocarbamato de cinc, diamilditiocarbamato de cinc o pentametileno-ditiocarbamato de piperidinio.

20 El compuesto fenólico puede ser tetraquis[metileno-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato)-metano, tiodietileno-bis-[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato], octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato, N,N'-hexametilenobis-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamamida), iso-octil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato, 2,2'-etilidenobis-(4,6-di-terc-butilfenol), trietilen-glicol-bis-3-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)-propionato, tris-(3,5-di-terc-butilhidroxibencil)isocianurato, y 4, 4'-tiobis-(6-terc-butil-m-cresol).

25 El tioéter puede ser tiodipropionato de diestearilo, estearil-tiodipropionato de laurilo, 3,3'-tiodipropionato de dilaurilo o tetraquis-(3-lauriltiopropionato de pentaeritrito).

En otra realización, se proporciona una composición de polipropileno. La composición de polipropileno incluye el aditivo antioxidante de inventiva a aproximadamente 0,1% hasta aproximadamente 1% en peso de una composición de polipropileno total.

30 Por consiguiente, es una ventaja de la presente descripción proporcionar sistemas y composiciones para estabilización del color de un polímero que pueden mejorar el color y/o la estabilidad térmica del polímero y prevenir la degradación del polímero.

Otra ventaja de la presente descripción es proporcionar sistemas y composiciones para estabilización del color de un polímero que pueden prolongar el color y la transparencia del polímero y prevenir la descoloración del polímero por exposición a temperaturas elevadas durante cierto periodo de tiempo.

35 Una ventaja adicional de la presente descripción es proporcionar sistemas y composiciones para estabilización del color de un polímero que pueden eliminar los radicales libres en el polímero y reducir la oxidación del polímero inducida térmicamente.

Además, una ventaja de la presente descripción es proporcionar sistemas y composiciones para estabilización del color de un polímero que pueden proporcionar una mezcla ternaria de antioxidantes que exhibe mayor longevidad y estabilización del color que las mezclas binarias de antioxidantes convencionales.

40 Y otra ventaja de la presente descripción es proporcionar sistemas y composiciones para estabilización del color de un polímero que pueden proporcionar una mezcla ternaria de antioxidantes que tiene una sinergia excepcional cuando se compara con otras combinaciones de antioxidantes.

45 Otra ventaja adicional de la presente descripción es proporcionar sistemas y composiciones para estabilización del color de un polímero que pueden proporcionar una mezcla ternaria de antioxidantes que incluye un ditiocarbamato de cinc, un compuesto fenólico y un tioéter.

Características y ventajas adicionales de la presente descripción se describen en, y serán evidentes a partir de, la descripción detallada de las presentes realizaciones preferidas actualmente, y de los dibujos.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

50 FIG. 1 ilustra un gráfico de valores delta E frente a horas para una mezcla binaria de antioxidantes convencional y una mezcla ternaria de antioxidantes según la presente descripción;

FIG. 2 ilustra un gráfico de diferencias delta E frente a horas para mezclas de antioxidantes según la presente descripción;

FIG. 3 ilustra un gráfico de valores delta E frente a horas para mezclas de antioxidantes ternarias según la presente descripción; y

5 FIG. 4 ilustra un gráfico de horas hasta el fallo frente a valores medios delta E para mezclas de antioxidantes ternarias según la presente descripción.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

10 Los sistemas y composiciones pueden comprender una mezcla ternaria de antioxidantes que incluye un ditiocarbamato de cinc, un compuesto fenólico y un tioéter. La mezcla de antioxidantes puede eliminar los radicales libres en el polímero termoplástico y/o puede producir la oxidación inducida térmicamente de los polímeros termoplásticos expuestos a aplicaciones de temperatura elevada.

15 El ditiocarbamato de cinc puede ser dibutil-ditiocarbamato de cinc, tal como, por ejemplo, BUTIL ZIMATE® (en lo sucesivo "BZ") disponible de R.T. Vanderbilt Company, Inc. de Nowalk, Connecticut. En otras realizaciones, el ditiocarbamato de cinc puede ser, por ejemplo, diamilditiocarbamato de cinc o pentametileno-ditiocarbamato de piperidinio.

20 El compuesto fenólico puede ser tetraquis[metileno-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato)-metano, tal como IRGANOX® 1010 (en lo sucesivo "1010") disponible de Ciba Specialty Chemicals Corporation. En otras realizaciones, el compuesto fenólico puede ser, por ejemplo, tiodietileno-bis-[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato], octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato, N,N'-hexametileno-bis-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamamida), iso-octil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato, 2,2'-etilidenobis-(4,6-di-terc-butil-fenol), trietilen-glicol-bis-3-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)-propionato, tris-(3,5-di-terc-butilhidroxi-bencil)-isocianurato, y 4, 4'-tiobis-(6-terc-butil-m-cresol).

25 El tioéter puede ser tiodipropionato de diestearilo (en lo sucesivo "DSTDP"), estearil-tiodipropionato de laurilo (en lo sucesivo "LSTDP"), 3,3'-tiodipropionato de dilaurilo (en lo sucesivo "LTDP") o tetraquis-(3-lauriltiopropionato) de pentaeritritilo (en lo sucesivo "PETLTP").

La invención comprende una mezcla de antioxidantes de tres componentes de ditiocarbamato de cinc: compuesto fenólico: v.g., tioéter 1010: DSTDP:BZ y que tiene un intervalo de ratios en peso de 1:2:1. El nivel de carga de la mezcla de componentes antioxidantes como parte de una composición de polipropileno total puede ser desde aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 1% en peso de la composición de polipropileno total.

30 En realizaciones, la mezcla de antioxidantes de tres componentes puede mezclarse en seco y combinarse para extrusión en un extrusor. La extrusión de la mezcla de antioxidantes de tres componentes puede prensarse en una o más hojas para envejecimiento térmico.

35 Si bien cada componente es un antioxidante conocido, la combinación representada por la mezcla de antioxidantes ofrece una sinergia excepcional comparada con otras combinaciones ilustradas en la TABLA 1. La TABLA 1 ilustra lecturas de color con el Brillómetro (L, a, b) y valores de diferencia delta E para mezclas de antioxidantes según la presente descripción. La TABLA 2 ilustra lecturas de color con el Brillómetro (L, a, b) y valores de diferencia delta E para una mezcla binaria de antioxidantes convencional y una mezcla ternaria de antioxidantes según la presente descripción. La TABLA 3 ilustra diferencias medias delta E a lo largo de intervalos para mezclas de antioxidantes según la presente descripción. La TABLA 4 ilustra lecturas de color con el Brillómetro (L, a, b) y valores de diferencia delta E para mezclas de antioxidantes ternarias según la presente descripción.

40 El ejemplo C33 es un ejemplo de un aditivo según la presente invención, y los otros ejemplos son comparativos.

TABLA 1

Número de Compuesto >	C3R Irganox 1010 (0,4 g)	C4R Irganox 1010 (0,2 g) TDBP (0,2 g)	C5R Irganox 1010 (0,2 g) BZ (0,2 g)	C23 Irganox 1010 (0,2 g) DSTDP (0,231 g)	C25 Irganox 1010 (0,127 g) DSTDP (0,146 g) BZ (0,127 g)
Sin envejecer					
Brillo	61,25	61,86	60,55	63,60	64,27
L	80,71	81,05	80,43	81,98	82,36
A	0,41	0,36	0,49	0,54	0,61
B	3,78	3,80	3,18	3,42	3,42
24 Horas					
Brillo	61,01	61,19	59,91	64,02	64,60
L	80,71	80,72	79,53	82,52	82,72
A	0,16	0,29	0,57	0,18	-0,10
B	3,84	3,50	3,37	3,75	3,48
<b>Delta E</b>	<b>0,26</b>	<b>0,45</b>	<b>0,92</b>	<b>0,73</b>	<b>0,39</b>
96 Horas					
Brillo	59,37	61,73	59,14	61,94	62,03
L	79,79	81,08	79,40	81,31	80,98
A	0,42	0,28	0,40	0,48	0,61

ES 2 443 793 T3

(continuación)

Número de Compuesto >	C3R Irganox 1010 (0,4 g)	C4R Irganox 1010 (0,2 g) TDBP (0,2 g)	C5R Irganox 1010 (0,2 g) BZ (0,2 g)	C23 Irganox 1010 (0,2 g) DSTDP (0,231 g)	C25 Irganox 1010 (0,127 g) DSTDP (0,146 g) BZ(0,127 g)
B	4,19	3,73	3,83	4,01	3,51
<b>Delta E</b>	<b>1,01</b>	<b>0,11</b>	<b>1,22</b>	<b>0,89</b>	<b>1,01</b>
120 Horas					
Brillo	59,01	62,07	59,01	61,92	61,63
L	79,45	81,09	79,03	81,56	80,72
A	0,41	0,30	0,64	0,43	0,68
B	4,06	3,60	3,51	4,24	3,48
<b>Delta E</b>	<b>1,29</b>	<b>0,21</b>	<b>1,45</b>	<b>0,83</b>	<b>1,27</b>
192 Horas					
Brillo	59,48	62,15	61,74	60,91	62,61
L	79,92	81, 53	80,90	80,88	81,55
A	0,34	0,24	0,68	0,51	0,80
B	4,36	4,05	3,60	4,45	3,45
<b>Delta E</b>	<b>0,98</b>	<b>0,55</b>	<b>0,66</b>	<b>1,51</b>	<b>0,50</b>
288 Horas					
Brillo	60,52	61,52	61,78	61,50	63,11
L	80,93	81,38	81,32	81,68	81,74
A	0,11	0,21	0,15	0,13	0,55
B	4,56	4,64	4,27	5,18	3,96
<b>Delta E</b>	<b>0,86</b>	<b>0,91</b>	<b>1,45</b>	<b>1,83</b>	<b>0,50</b>
408 Horas					
Brillo	60,10	59,73	57,60	58,81	61,78
L	80,67	80,86	78,64	80,77	80,87
A	-0,17	-0,01	0,43	-0,12	0,79
B	5,02	5,58	4,43	6,19	3,69
<b>Delta E</b>	<b>1,37</b>	<b>1,83</b>	<b>2,18</b>	<b>3,09</b>	<b>1,17</b>
432 Horas					
Brillo	57,66	58,26	56,46	57,63	61,91
L	79,61	79,91	78,02	79,96	80,98
A	0,12	0,03	0,21	-0,04	0,52
B	5,61	5,49	4,43	6,18	3,66
<b>Delta E</b>	<b>2,15</b>	<b>2,07</b>	<b>2,73</b>	<b>3,47</b>	<b>1,03</b>
504 Horas					
Brillo	56,08	57,72	58,49	56,27	62,47
L	79,12	79,93	79,70	79,75	81,47
A	-0,40	-0,32	0,23	-0,36	0,42

ES 2 443 793 T3

(continuación)

Número de Compuesto >	C3R Irganox 1010 (0,4 g)	C4R Irganox 1010 (0,2 g) TDBP (0,2 g)	C5R Irganox 1010 (0,2 g) BZ (0,2 g)	C23 Irganox 1010 (0,2 g) DSTDP (0,231 g)	C25 Irganox 1010 (0,127 g) DSTDP (0,146 g) BZ(0,127 g)
B	6,45	6,13	4,94	7,11	3,77
<b>Delta E</b>	<b>3,21</b>	<b>2,67</b>	<b>1,92</b>	<b>4,40</b>	<b>0,63</b>
672 Horas					
Brillo	54,73	58,90	59,97	53,97	62,64
L	79,03	81,18	81,22	79,36	81,72
A	-0,56	-0,40	-0,12	-0,64	0,44
B	7,59	6,81	5,85	8,98	4,01
<b>Delta E</b>	<b>4,28</b>	<b>3,11</b>	<b>2,85</b>	<b>6,26</b>	<b>0,65</b>
696 Horas					
Brillo	55,15	55,49	53,96	51,38	60,09
L	79,59	79,65	77,68	77,88	80,50
A	-0,67	-0,67	-0,25	-0,61	0,65
B	7,96	7,71	6,46	9,07	4,70
<b>Delta E</b>	<b>4,46</b>	<b>4,28</b>	<b>4,34</b>	<b>7,07</b>	<b>1,96</b>
744 Horas					
Brillo	56,18	56,09	56,84	53,94	61,54
L	79,88	80,08	79,89	79,71	81,25
A	-0,60	-0,65	-0,15	-0,76	0,37
B	7,45	7,74	6,74	9,19	4,40
<b>Delta E</b>	<b>3,90</b>	<b>4,18</b>	<b>3,66</b>	<b>6,34</b>	<b>1,23</b>
840 Horas			<i>Fallo</i>		
Brillo	55,29	56,07	4,08	51,72	60,13
L	80,21	80,28	43,30	79,36	80,61
A	-0,85	-0,89	18,23	-0,88	0,78
B	8,74	8,13	23,78	10,86	4,62
<b>Delta E</b>	<b>5,14</b>	<b>4,57</b>	<b>46,02</b>	<b>8,01</b>	<b>1,84</b>
1008 Horas		<i>Fallo</i>		<i>Fallo</i>	
Brillo	52,44	25,02		23,38	57,24
L	78,66	70,66		75,40	79,78
A	-1,05	1,87		2,83	0,30
B	9,25	25,65		31,95	6,17
<b>Delta E</b>	<b>6,02</b>	<b>24,24</b>		<b>2937</b>	<b>3,53</b>
1200 Horas	<i>Fallo</i>				
Brillo	36,32				57,90
L	80,49				80,32
A	-1,12				0,15

ES 2 443 793 T3

(continuación)

Número de Compuesto >	C3R Irganox 1010 (0,4 g)	C4R Irganox 1010 (0,2g) TDBP (0,2 g)	C5R Irganox 1010 (0,2 g) BZ (0,2 g)	C23 Irganox 1010 (0,2 g) DSTDP (0,231 g)	C25 Irganox 1010 (0,127 g) DSTDP (0,146 g) BZ(0,127 g)
B	23,87				6,46
<b>Delta E</b>	<b>22,14</b>				<b>3,49</b>
1224 Horas					Fallo
Brillo					55,15
L					81,77
A					-1,50
B					10,81
<b>Delta E</b>					<b>7,67</b>

TABLA 2

Número de Compuesto >		C23 1010 (0,2g) DSTDP (0,231 g)	C33 1010 (0,1 g) DSTDP (0,2 g) BZ (1 g)	Diferencia delta E
No expuesto				
Brillo		68,80	66,13	
L		83,67	82,55	
a		-0,46	-0,48	
b		1,31	2,04	-
168 Horas				
Brillo		65,76	64,69	
L		82,04	82,19	
a		-0,31	-0,59	
b		1,72	2,83	
<b>Delta E</b>		<b>1,68</b>	<b>0,88</b>	0,8
336 Horas				
Brillo		64,90	62,34	
L		81,73	79,85	
a		-0,36	-0,06	
b		2,02	1,59	
<b>Delta E</b>		<b>2,06</b>	<b>2,77</b>	-0,71
504 Horas				
Brillo		65,64	63,91	
L		82,20	80,97	
a		-0,35	-0,20	
b		2,02	1,80	
<b>Delta E</b>		<b>1,63</b>	<b>1,62</b>	0,01

ES 2 443 793 T3

(continuación)

Número de Compuesto >		C23 1010 (0,2 g) DSTDP (0,231 g)	C33 1010 (0,1 g) DSTDP (0,2 g) BZ (1 g)	Diferencia delta E
No expuesto				
672 Horas				
Brillo		65,75	65,10	
L		82,15	81,76	
A		-0,50	-0,34	
b		1,91	1,85	
<b>Delta E</b>		<b>1,63</b>	<b>0,82</b>	0,81
840Horas				
Brillo		65,39	64,04	
L		82,09	81,33	
a		-0,51	-0,44	
b		2,18	2,21	
<b>Delta E</b>		<b>1,79</b>	<b>1,23</b>	0,56
1 008 Horas				
Brillo		64,72	65,12	
L		82,00	81,81	
a		-0,64	-0,39	
b		2,64	1,94	
<b>Delta E</b>		<b>2,13</b>	<b>0,75</b>	1,38
1104 Horas				
Brillo		63,62	61,42	
L		81,61	80,00	
a		-0,75	-0,33	
b		3,01	2,65	
<b>Delta E</b>		<b>2,34</b>	<b>0,49</b>	1,85
1248 Horas				
Brillo		63,44	65,81	
L		81,82	82,30	
a		-0,92	-0,50	
b		3,53	2,05	
<b>Delta E</b>		<b>2,91</b>	<b>0,25</b>	2,66
1344 Horas				
Brillo		62,61	63,15	
L		81,47	80,91	
a		-0,95	-0,45	

ES 2 443 793 T3

(continuación)

Número de Compuesto >		<b>C23</b> 1010 (0,2g) DSTDP (0,231 g)	<b>C33</b> 1010 (0,1 g) DSTDP (0,2 g) BZ (1 g)	Diferencia delta E
No expuesto				
b		3,79	2,43	
<b>Delta E</b>		<b>3,34</b>	<b>0,83</b>	2,51
1440 Horas				
Brillo		60,71	60,70	
L		80,99	80,10	
a		-1,28	-0,70	
b		4,84	3,47	
<b>Delta E</b>		<b>4,49</b>	<b>1,93</b>	2,56
1512 Horas				
Brillo		60,77	60,50	
L		81,55	80,02	
a		-1,46	-0,79	
b		5,61	3,57	
<b>Delta E</b>		<b>4,88</b>	<b>2,97</b>	1,91
1680 Horas				
Brillo		57,45	56,79	
L		79,50	79,21	
a		-1,65	-1,18	
b		5,75	5,86	
<b>Delta E</b>		<b>6,19</b>	<b>5,12</b>	1,07
1738 Horas		1696		
Brillo		58,88	62,04	
L		81,06	81,36	
a		-1,64	-1,01	
b		6,53	4,15	
<b>Delta E</b>		<b>5,94</b>	<b>2,48</b>	3,46
1848 Horas				
Brillo			62,45	
L			81,60	
a			-0,95	
b			4,09	
<b>Delta E</b>			<b>2,31</b>	

ES 2 443 793 T3

(continuación)

Número de Compuesto >		<b>C23</b> 1010 (0,2g) DSTDP (0,231 g)	<b>C33</b> 1010 (0,1 g) DSTDP (0,2 g) BZ (1 g)	Diferencia delta E
No expuesto				
2040 Horas				
Brillo			47,22	
L			81,13	
a			-2,73	
b			16,97	
<b>Delta E</b>			<b>15,17</b>	

**TABLA 3**

Entrada	Horas Acumuladas Aproximadas	Diferencia delta E media
1	0-1000	0,23
2	1000-2000	2,20

5

**TABLA 4**

Lecturas de Color del Brillómetro 150C (L, a, b )	<b>C32</b> 1010 (0,2 g) DSTDP (0,1 g) BZ (0,1 g)	<b>C33</b> 1010 (0,1 g) DSTDP (0,2 g) BZ (0,1 g)	<b>C34</b> 1010 (0,1 g) DSTDP (0,1 g) BZ (0,2 g)	<b>C35</b> 1010 (0,133 g) DSTDP (0,133 g) BZ (0,133 g)
No expuesto				
Brillo	59,34	66,13	60,83	61,30
L	79,53	82,55	80,35	80,31
a	0,59	-0,48	0,40	0,72
b	4,09	2,04	3,68	3,46
168 Horas	1,41		2,34	1,94
Brillo	57,56	64,69	58,30	57,68
L	78,15	82,19	78,22	78,40
a	0,34	-0,59	1,07	0,72
b	3,94	2,83	2,97	3,79
<b>Delta E</b>	<b>1,41</b>	<b>0,88</b>	<b>2,34</b>	<b>1,94</b>
336 Horas				
Brillo	59,97	62,34	58,59	58,11
L	78,55	79,85	78,57	78,39
a	-1,27	-0,06	0,60	1,00
b	5,01	1,59	3,14	3,18
<b>Delta E</b>	<b>2,29</b>	<b>2,77</b>	<b>1,87</b>	<b>1,96</b>
504 Horas				
Brillo	56,91	63,91	57,89	56,74
L	77,95	80,97	77,51	77,48

ES 2 443 793 T3

(continuación)

Lecturas de Color del Brillómetro 150C (L, a, b )	<b>C32</b> 1010 (0,2 g) DSTDP (0,1 g) BZ (0,1 g)	<b>C33</b> 1010 (0,1 g) DSTDP (0,2 g) BZ (0,1 g)	<b>C34</b> 1010 (0,1 g) DSTDP (0,1 g) BZ (0,2 g)	<b>C35</b> 1010 (0,133 g) DSTDP (0,133 g) BZ (0,133 g)
a	0,70	-0,20	1,35	0,72
h	4,12	1,80	3,34	3,18
<b>Delta E</b>	<b>1,58</b>	<b>1,62</b>	<b>3,01</b>	<b>2,84</b>
672 Horas				
Brillo	58,90	65,10	57,60	54,74
L	79,60	81,76	78,02	76,06
a	-0,00	-0,34	0,85	1,06
b	4,54	1,85	3,55	3,22
<b>Delta E</b>	<b>0,75</b>	<b>0,82</b>	<b>2,38</b>	<b>4,27</b>
840 Horas				
Brillo	53,70	64,04	57,01	56,24
L	77,10	81,33	77,93	77,09
a	0,12	-0,44	0,76	0,76
b	3,42	2,21	3,95	3,49
<b>Delta E</b>	<b>2,56</b>	<b>1,23</b>	<b>2,46</b>	<b>3,22</b>
1008 Horas				
Brillo	56,96	65,12	54,72	57,34
L	79,59	81,81	76,13	78,12
a	35	-0,39	0,98	0,79
b	5,59	1,94	3,55	3,74
<b>Delta E</b>	<b>1,79</b>	<b>0,75</b>	<b>4,26</b>	<b>2,21</b>
1104 Horas				
Brillo	54,54	61,42	57,15	57,65
L	77,08	80,00	78,30	78,41
a	0,88	-0,33	0,61	0,75
b	5,73	2,65	3,08	4,06
<b>Delta E</b>	<b>2,96</b>	<b>0,49</b>	<b>2,15</b>	<b>1,99</b>
1248 Horas				
Brillo	54,24	65,81	57,13	55,98
L	77,49	82,30	78,18	77 59
a	-0,27	-0,50	0,43	0,47
b	7,10	2,05	4,17	4,31
<b>Delta E</b>	<b>3,74</b>	<b>0,25</b>	<b>2,22</b>	<b>2,86</b>
1344 Horas				

ES 2 443 793 T3

(continuación)

Lecturas de Color del Brillómetro 150C (L, a, b )	<b>C32</b> 1010 (0,2 g) DSTDP (0,1 g) BZ (0,1 g)	<b>C33</b> 1010 (0,1 g) DSTDP (0,2 g) BZ (0,1 g)	<b>C34</b> 1010 (0,1 g) DSTDP (0,1 g) BZ (0,2 g)	<b>C35</b> 1010 (0,133 g) DSTDP (0,133 g) BZ (0,133 g)
Brillo	54,44	63,15	56,82	58,47
L	77,92	80,91	79,14	79,46
a	0,05	-0,45	0,27	0,45
b	6,53	2,43	4,26	4,65
<b>Delta E</b>	<b>2,97</b>	<b>0,83</b>	<b>2,29</b>	<b>1,49</b>
1440 Horas				
Brillo	54,86	60,70	57,13	54,16
L	78,30	80,10	77,95	76,99
a	0,08	-0,70	0,32	0,53
b	6,75	3,47	3,45	5,03
<b>Delta E</b>	<b>2,97</b>	<b>1,93</b>	<b>2,41</b>	<b>3,68</b>
1512 Horas			1360 Horas	
Brillo	52,89	60,50		54,34
L	77,62	80,02		76,96
a	-0,92	-0,79		0,22
b	7,15	3,57		5,27
<b>Delta E</b>	<b>3,91</b>	<b>2,97</b>		<b>3,84</b>
1680 Horas				
Brillo	18,59	56,79		55,03
L	70,27	79,21		77,46
a	6,26	-1,18		-0,01
B	31,33	5,86		5,30
<b>Delta E</b>	<b>29,32</b>	<b>5,12</b>		<b>3,47</b>
	(1572 Horas)			
1738 Horas				
Brillo		62,04		52,82
L		81,36		75,78
a		-1,01		0,06
b		4,15		4,40
<b>Delta E</b>		<b>2,48</b>		<b>4,67</b>
1848 Horas				
Brillo		62,45		44,78
L		81,60		82,12
a		-0,95		-2,46

(continuación)				
Lecturas de Color del Brillómetro 150C (L, a, b )	<b>C32</b> 1010 (0,2 g) DSTDP (0,1 g) BZ (0,1 g)	<b>C33</b> 1010 (0,1 g) DSTDP (0,2 g) BZ (0,1 g)	<b>C34</b> 1010 (0,1 g) DSTDP (0,1 g) BZ (0,2 g)	<b>C35</b> 1010 (0,133 g) DSTDP (0,133 g) BZ (0,133 g)
b		4,09		20,29
<b>Delta E</b>		<b>2,31</b>		<b>17,22</b>
				(1836 Horas)
2040 Horas				
Brillo		47,22		
L		81,13		
a		-2,73		
b		16,97		
<b>Delta E</b>		<b>15,17</b>		

5 Los valores delta E y las lecturas de color con el Brillómetro (L, a, b) recogidos para especímenes compuestos de polipropileno [BARRAS ESMERILADAS PRENSADAS] calentados en un horno a 150°C ilustran que la mezcla antioxidante ternaria puede estabilizar el polipropileno a lo largo de todo el periodo de calentamiento (véase TABLA 1). Adicionalmente, el uso de la mezcla ternaria puede proporcionar mejor estabilización del color.

10 Una mezcla ternaria de antioxidantes 1010/DSTDP/BZ (1/2/1) se comparó con una mezcla binaria de antioxidantes convencional 1010/DSTDP (1/1) (véase TABLA 2). La mezcla ternaria de antioxidantes exhibía mayor longevidad (punto final hasta el fallo más prolongado) y estabilización del color (delta E inferior) que la mezcla binaria de antioxidantes. Como se muestra en FIG. 1, la mezcla ternaria de antioxidantes exhibe también valores delta E inferiores cuando se compara con la mezcla antioxidante binaria convencional a lo largo del tiempo.

15 Una tendencia interesante respalda adicionalmente la observación de una estabilización mejorada. Si los datos delta E para la mezcla ternaria de antioxidantes se promedian a lo largo de intervalos del periodo de calentamiento, la mezcla binaria de antioxidantes se degrada más rápidamente cuando se compara con la mezcla ternaria de antioxidantes (véase TABLA 3, FIG. 2). En realizaciones efectuadas, por debajo de 1000 horas las dos mezclas se comportan análogamente (teniendo una diferencia delta E de aproximadamente 0,23 unidades), pero a partir de 1000 horas hasta el punto final de 2000 horas, se desarrolla un aumento de diez veces en la diferencia media delta E de tal modo que el delta medio es aproximadamente 2,2 unidades.

20 En otros ejemplos, la diferencia entre los dos valores delta E aumenta a lo largo del periodo de envejecimiento térmico, indicando un mayor deterioro del color para la mezcla antioxidante binaria. Si se invierte la situación, la gráfica mostraría una desviación negativa, que se observó en una medida, tal como a las 336 horas con diferencia delta E de aproximadamente -0,71 unidades. No obstante, a pesar de esta medida individual, la tendencia global exhibía degradación más rápida del paquete de aditivos estándar como se evidenciaba por la diferencia delta positiva creciente.

25 Una serie de tests ilustran una comparación de la eficiencia de diversas ratios de componentes antioxidantes ternarios, si bien demuestra que todas ellas dentro del intervalo de ratios reivindicado proporcionan resultados globales excelentes (véase TABLA 4, FIG. 3). En resumen, los resultados indican que la mezcla C33, que está enriquecida en DSTDP, se comportaba óptimamente en duración de protección y mantenimiento del delta E medio mínimo y alteración mínima del color a lo largo de todas las operaciones. Los resultados que representan el punto final de fallo frente a delta E medio, muestran más fácilmente la eficiencia relativa de cada mezcla (véase FIG. 4).

30 El perfil de eficiencia más deseable o ideal debería exhibir preferiblemente un número máximo de horas hasta el fallo y un valor medio delta E mínimo. En algunas realizaciones, una mezcla preferida puede ser una mezcla ternaria de antioxidantes incluida en FIG. 4 que exhibe un delta E medio bajo y un tiempo elevado hasta el fallo, tal como la mezcla C33 enriquecida en DSTDP.

35 La mezcla ternaria de antioxidantes C25 exhibe supresión excelente del desarrollo de color en el polipropileno expuesto al calor a lo largo del periodo de exposición con mayor supresión cuando se compara con las mezclas

competitivas C3R, C4R, C5R y C23. Como resultado, la mezcla ternaria de antioxidantes de la presente invención puede proporcionar mejor estabilidad térmica que las mezclas convencionales tales como antioxidantes primarios simples o mezclas con antioxidantes secundarios convencionales, como se muestra en las TABLAS 1-4 y FIGS. 1-4.

## REIVINDICACIONES

1. Un aditivo antioxidante para estabilización de polímeros que comprende:  
un ditiocarbamato de cinc,  
un compuesto fenólico, u  
5 un tioéter,  
en donde la mezcla ditiocarbamato de cinc:compuesto fenólico:tioéter tiene una ratio en peso de 1:1:2.
2. El aditivo antioxidante según la reivindicación 1, en donde el ditiocarbamato de cinc es dibutil-ditiocarbamato de cinc.
3. El aditivo antioxidante según la reivindicación 1, en donde el ditiocarbamato de cinc es diamilditiocarbamato de cinc o pentametileno-ditiocarbamato de piperidinio.  
10
4. El aditivo antioxidante según la reivindicación 1, en donde el compuesto fenólico es tetraquis-[metileno-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinaamato)-metano].
5. El aditivo antioxidante según la reivindicación 1, en donde el compuesto fenólico es uno seleccionado del grupo constituido por tiodietileno-bis-[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato], octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato, N,N'-hexametilenobis-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinaamida), iso-octil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato, 2,2'-etilidenobis-(4,6-di-terc-butil-fenol), trietilen-glicol-bis-3-(3-terc-butil-4-hidroxil-5-metilfenil)-propionato, tris-(3,5-di-terc-butilhidroxil-bencil)-isocianurato, y 4, 4'-tiobis-(6-terc-butil-m-cresol).  
15
6. El aditivo antioxidante según la reivindicación 1, en donde el tioéter es uno seleccionado del grupo constituido por tiodipropionato de diestearilo, estearil-tiodipropionato de laurilo, 3,3'-tiodipropionato de dilaurilo y tetraquis-(3-lauriltiopropionato) de pentaeritritilo.  
20
7. El aditivo antioxidante según la reivindicación 1, en donde el ditiocarbamato de cinc es dibutil-ditiocarbamato de cinc, el compuesto fenólico es tetraquis-[metileno-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinaamato)-metano], y el tioéter es tiodipropionato de estearilo.
8. Una composición de polipropileno que comprende el aditivo antioxidante según la reivindicación 1 en aproximadamente 0,1% hasta aproximadamente 1% de la composición de polipropileno total.  
25

1010/DSTDP frente a 1010/DSTDP/BZ en Polipropileno Envejecido por Calentamiento a 150°C

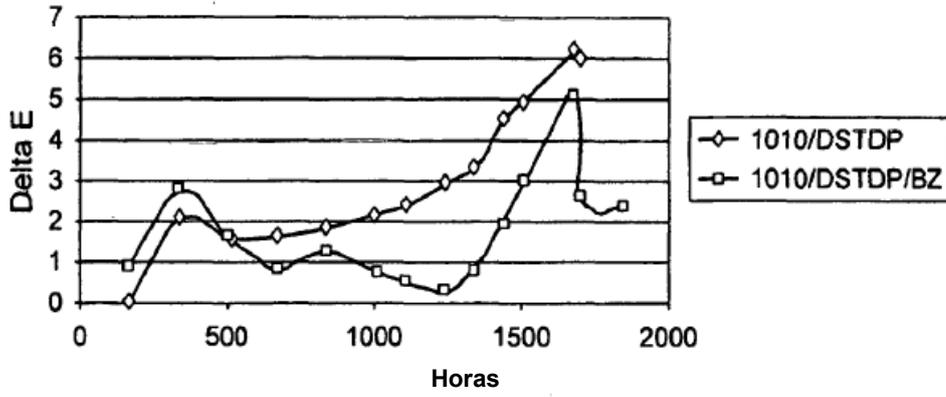


FIG. 1

Diferencia Delta E del Polipropileno Envejecido por Calentamiento

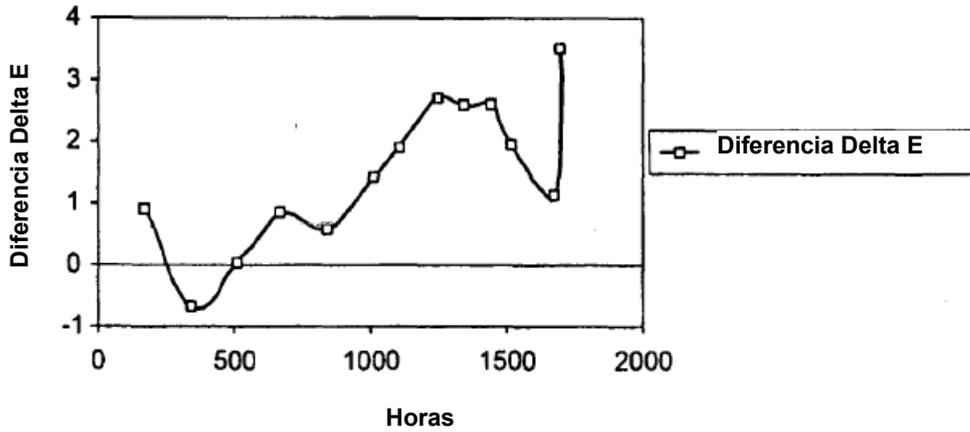


FIG. 2

Mezcla Ternaria de Polipropileno Envejecido por Calentamiento

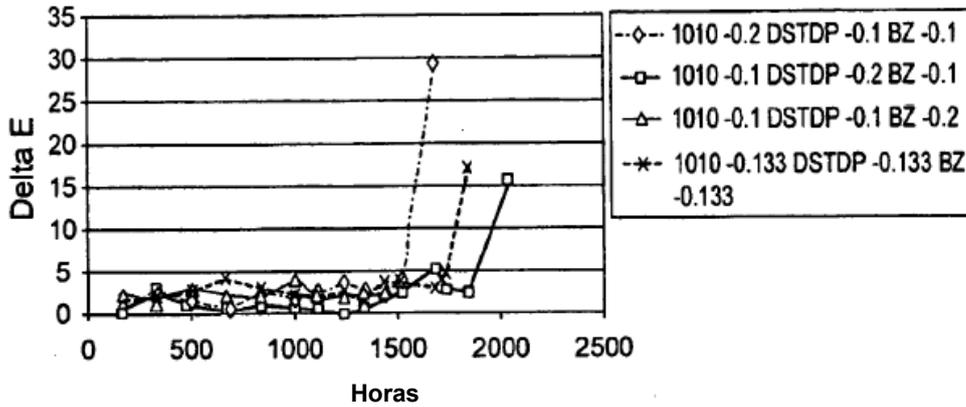


FIG. 3

Comparación de Mezclas Ternarias (Horas/Delta E Media)

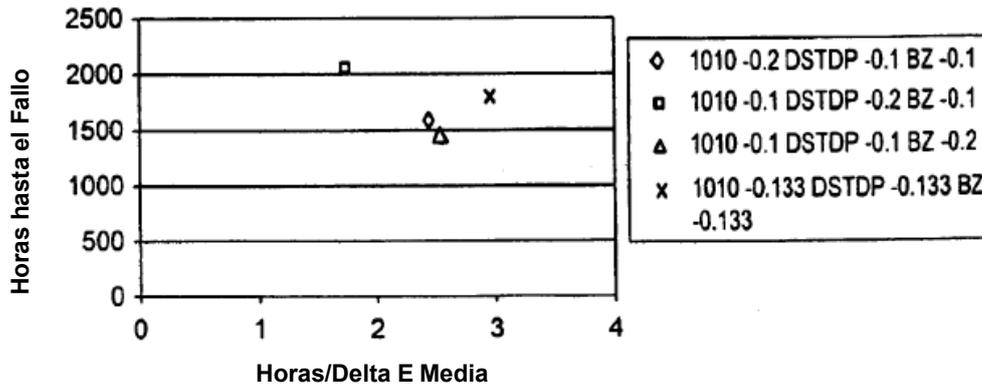


FIG. 4