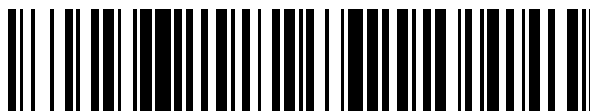


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 444 366**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/00** (2006.01)

**C08K 5/00** (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: **30.03.1999 E 04077977 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2014 EP 1500675**

54 Título: **Métodos y composiciones para la protección de polímeros frente a la luz UV**

30 Prioridad:

**30.04.1998 US 70627**

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

**24.02.2014**

73 Titular/es:

**CYTEC TECHNOLOGY CORP. (100.0%)  
300 Delaware Avenue  
Wilmington, Delaware 19801, US**

72 Inventor/es:

**SAMUELS, SARI-BETH**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 444 366 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

Métodos y composiciones para la protección de polímeros frente a la luz UV

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a composiciones y a un método de protección de materiales poliméricos frente a la radiación o la luz ultravioleta ("luz UV"). En particular, la invención se refiere a combinaciones sinérgicas de al menos un absorbente de luz UV a base de orto-hidroxi tris-aril triacina y al menos un estabilizante frente a la luz amina impedido ("HALS") oligomérico, polimérico o de alto peso molecular.

**Antecedentes de la invención**

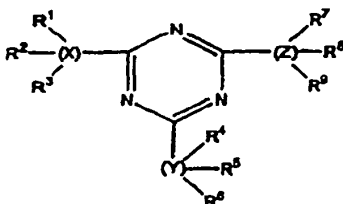
Es bien sabido que la luz o la radiación UV, en particular procedente de la luz del sol, puede provocar la degradación de polímeros. Con frecuencia esto produce la fragilización o el amarillamiento de los polímeros, que pueden estar en forma de artículos moldeados, películas poliméricas, cintas, recubrimientos, y similares. No obstante, esta degradación se puede inhibir mediante la incorporación de estabilizantes frente a la luz ultravioleta y absorbentes de la luz ultravioleta dentro o sobre dichos artículos.

La utilización de los HALS y los absorbentes de luz UV ("UVA"), tanto individualmente como en combinación, para estabilizar materiales poliméricos se conoce de forma general en la técnica. En particular, los absorbentes de la luz UV tales como benzotriazoles y benzofenonas se utilizaron inicialmente para estabilizar materiales poliméricos, y para prevenir la degradación de dichos materiales frente a la exposición a la luz UV. Posteriormente se descubrió que los HALS, que eliminan los radicales libres formados en el material polimérico cuando se exponen a la luz UV, era más eficaces que los absorbentes de luz UV, y así, actualmente los absorbentes de luz UV se utilizan en combinación con al menos un HALS en la mayoría de aplicaciones convencionales.

La Solicitud de Patente Europea N° EP 0 704 560 desvela una fibra pigmentada de no más de 50 µm de espesor, donde el pigmento se estabiliza con una mezcla sinérgica de un HALS y un absorbente de luz UV. La aplicación desvela que la cantidad tanto del HALS como del absorbente de luz UV que es eficaz para estabilizar el pigmento en la fibra es del 0,05 al 5% en peso, pero ofrece ejemplos que no muestran una mejora significativa cuando la cantidad de HALS se incrementa por encima de la cantidad del absorbente de luz UV.

La Patente Europea N° EP 0 453 396 desvela composiciones de recubrimiento que contienen entre el 0,01 y el 5% en peso de una mezcla de absorbentes de luz UV que contienen al menos un 2-hidroxifenilbenzotriazol y al menos una 2-hidroxifeniltriacina o 2-hidroxibenzofenona, donde los absorbentes de luz UV están presentes en una relación molar de 3:1 a 1:3. Opcionalmente, la composición de recubrimiento puede contener un derivado de un HALS de polialquilpiperidina, tal como 2,2,6,6-tetrametilpiperidina. A pesar de que en el documento EP 0 453 396 se desvelan una serie de dichos derivados de polialquilpiperidina, no se da a conocer la cantidad de HALS útil en la composición reivindicada, y ninguno de los ejemplos desvela específicamente una composición que contenga un HALS. Todos los ejemplos presentan cierta degradación después de 1000 a 2000 horas de exposición a un Xenon Weatherometer, o después de una exposición al sol de Florida durante un período de un año aproximadamente.

La patente de Estados Unidos N° 4.619.956 desvela un método de estabilización de una película polimérica, un recubrimiento, o un artículo moldeado frente a la acción de la luz, la humedad, y el oxígeno. El método comprende la incorporación de un HALS y un absorbente de luz UV de tris-aril-2-triacina. Preferentemente, el HALS es un compuesto, una sal, o un complejo metálico de 2,2,6,6-tetraalquilpiperidina, y el absorbente de luz UV es una tris-aril-2-triacina de fórmula



50 donde X, Y, y Z son cada uno grupos carbocíclicos aromáticos, y al menos uno de los grupos aromáticos tiene un grupo hidroxilo en orto al punto de unión al anillo triacina. Cada uno de R<sup>1</sup> a R<sup>9</sup> es hidrógeno, hidroxilo, alquilo, alcoxi, sulfónico, carboxi, halo, haloalquilo, o acilamino. Cada uno de los absorbentes de luz UV y del HALS se utilizan en una cantidad de entre el 0,01 aproximadamente y el 5% en peso aproximadamente, pero sólo se ilustran formulaciones que tienen cantidades iguales de absorbente de luz UV y HALS. Las composiciones son eficaces para estabilizar el material polimérico, que no comienza a perder el brillo o a amarillear hasta después de 1000 aproximadamente a 2400 horas de exposición a la luz UV aproximadamente.

La patente de Estados Unidos N° 4.331.586 de Hardy desvela oligómeros para su utilización como estabilizantes frente a la luz. A pesar de que ofrecen protección para materiales poliméricos tales como el polipropileno, las películas poliméricas que contienen el HALS oligomérico desvelado se vuelven frágiles después de su exposición a la luz UV durante 1700 horas aproximadamente.

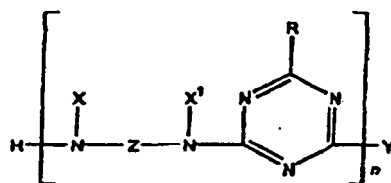
5 Por tanto, aún existe la necesidad de composiciones y métodos para su utilización que estabilicen materiales poliméricos y ofrezcan protección frente a la exposición a la luz UV durante períodos de tiempo prolongados. La presente invención proporciona dichos métodos y composiciones.

10 **Resumen de la invención**

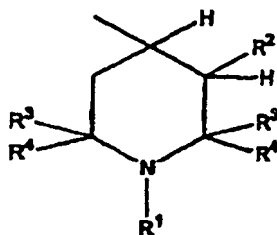
La presente invención se refiere a un aditivo de estabilización frente a la luz como se define en la reivindicación 1.

Los HALS útiles en la invención incluyen oligómeros de fórmula (I)

15



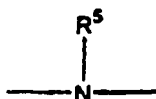
donde R es morfolino, alquilamina C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, dialquilamina C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, pirrolidilo, o ciclohexilamina, X y X<sup>1</sup>, que son iguales o diferentes, y son hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, o un radical de fórmula (II)



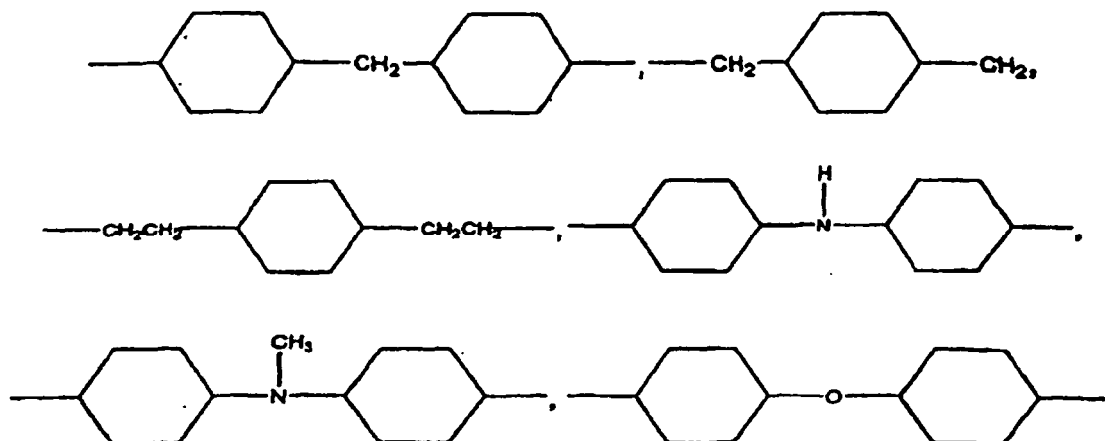
20

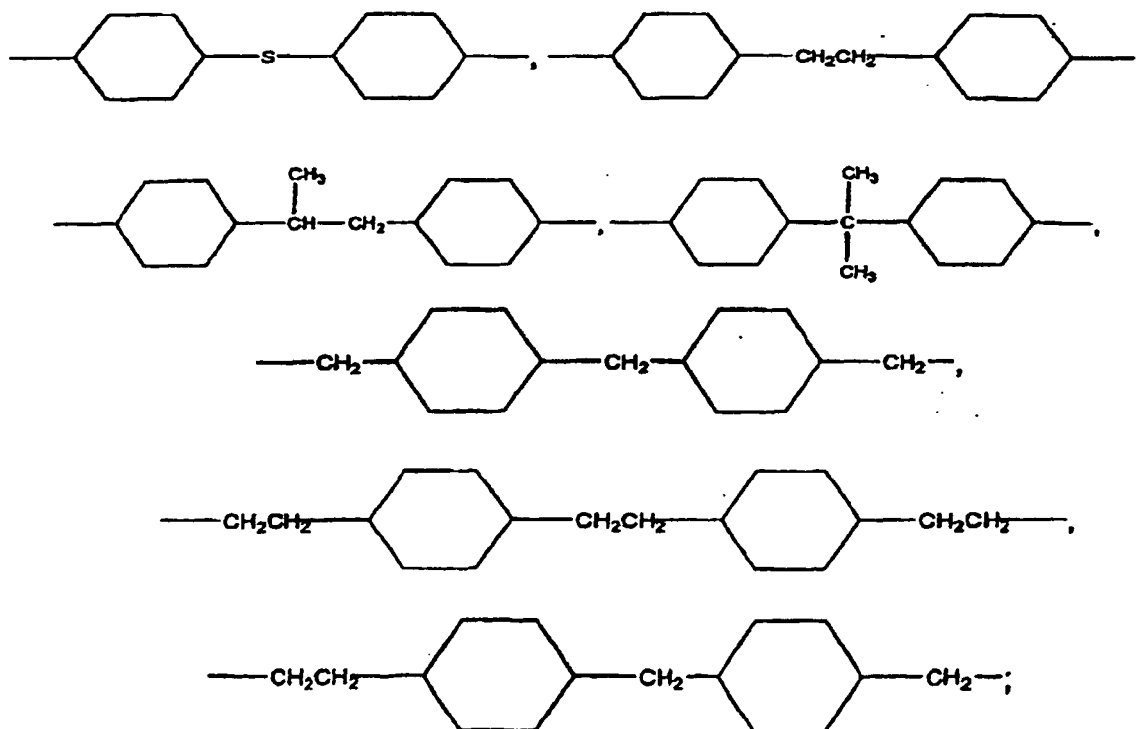
donde R<sup>1</sup> representa hidrógeno, hidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, hidroxilo, u oxilo; R<sup>2</sup> representa hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, o bencilo; R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>, son iguales o diferentes, y son alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, bencilo, o fenetilo, o forman un cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>; Z es un alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> de cadena lineal o ramificada o una cadena de alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificada interrumpida por al menos oxi, tio, o el radical

25



donde R<sup>5</sup> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, o el radical de fórmula (II); cicloalquileno C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>,

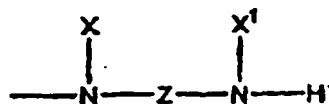




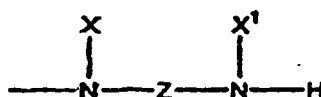
o

5

arileno C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, o aralquileno C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub>; n es un número entero superior a 1; e Y es un átomo de halógeno, alquilamina C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, dialquilamina C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, pirrolidilo, morfolino, ciclohexilamina, o



10 donde X, X<sup>1</sup>, y Z son como se ha definido previamente; con la condición de que al menos uno de X y X<sup>1</sup> sea de fórmula (II). Lo más preferentemente, X y X<sup>1</sup> son iguales o diferentes, y son de fórmula (II), donde R es morfolino u octilamina, R<sup>1</sup> es H o CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> es H, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son CH<sub>3</sub>, Z es C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, e Y es morfolino, octilamina, o



15

donde X, X<sup>1</sup>, y Z son como se ha definido previamente.

Otros HALS útiles en la invención incluyen, pero no están limitados a los siguientes:

20 Bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)sebacato;

una mezcla de dimetil succinato, polimerizado con 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinetanol y N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-1,6-hexano diamina polimerizado con 2,4,6-tricloro-1,3,5-triacina, y sus productos de reacción con 2,4,4-trietil-2-pentanamina;

25

1,3,5-triacin-2,4,6-triamina, N,N''[1,2-etanodiiibis[[[4,6-bis[butil(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)amino]-1,3,5-triacin-2-il]imino]-3,1-propanodii]]-bis[N',N''-dibutil-N',N''-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinilo)]; y

30

1,3,5-triacin-2,4,6-triamina, N,N''[1,2-etanodiiibis[[[4,6-bis[butil(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-tetraametil-4-piperidinil)amino]-1,3,5-triacin-2-il]imino]-3,1-propanodii]]-bis[N',N''-dibutil-N',N''-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinilo)];

N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-1,6-hexanodiamina, polimerizado con 2,4,6-tricloro-1,3,5-triacina, y sus productos de reacción con 2,4,4-trimetil-2-pentanamina;

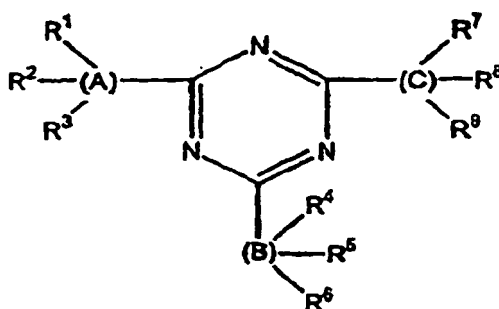
35

poli(metilpropil-3-oxi-(2',2',6',6'-tetrametil-4'-piperidinil)] siloxano;

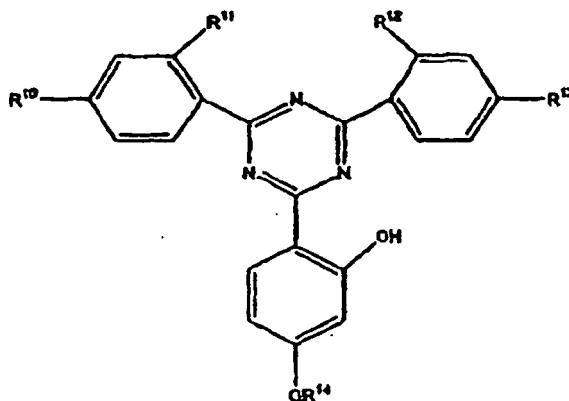
poli[metilpropil-3-oxi-(1',2',2',6',6'-pentametil-4'-piperidinil)] siloxano; y

- 5 1,3-propanodiamina,N,N"-1,2-etanodilbis-, polimerizado con 2,4,6-tricloro-1,3,5-triacina, y sus productos de reacción con N-butil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinamina.

Normalmente, el absorbente de luz de triacina es de fórmula (III)



- 10 donde A, B y C son cada uno aromáticos, al menos uno de A, B y C está sustituido por un grupo hidroxilo en orto con respecto al punto de unión del anillo triacina, y cada uno de R<sup>1</sup> a R<sup>9</sup> se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, hidroxilo, alquilo, alcoxi, sulfónico, carboxi, halo, haloalquilo y acilamino. Preferentemente, el absorbente de luz de triacina es de fórmula (IV)
- 15



- 20 donde R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> y R<sup>13</sup> son iguales o diferentes, y se seleccionan individualmente del grupo que consiste en hidrógeno, hidroxilo, alquilo, alcoxi, sulfónico, carboxi, halo, haloalquilo y acilamino, y R<sup>14</sup> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>18</sub>. Lo más preferentemente, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> y R<sup>13</sup> son H o CH<sub>3</sub>, y R<sup>14</sup> es hidrógeno, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>, o C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>.

Otros absorbentes de luz de triacina útiles incluyen, pero no están limitados a

- 25 2-(4,6-Difenil-1,3,5-triacin-2-il)-5-(hexil)oxi-fenol,  
 2-(4-((2-hidroxi-3-dodecilohipropil)-oxil-2-hidroxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,  
 3,5-triacina, 2-(4-((2-hidroxi-3-tridecilohipropil)-oxil-2-hidroxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triacina,  
 2-(4-((2-hidroxi-3-tridecilohipropil)-oxil-2-hidroxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triacina, y  
 30 2-(4-((2-hidroxi-3-isooctilohipropil)-oxil-2-hidroxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triacina, y sus mezclas.

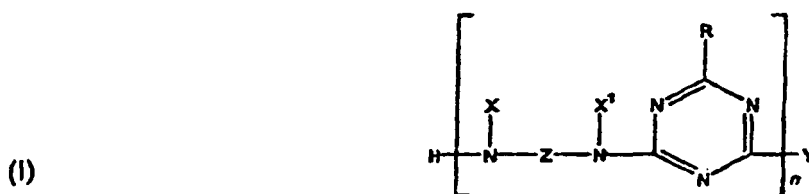
- La presente invención se refiere a una composición aditiva para la estabilización frente a la luz, que comprende al menos un absorbente de luz a base de orto-hidroxi tris-aril triacina y al menos un HALS oligomérico, polimérico, o de alto peso molecular que tiene un peso molecular de al menos 500, donde la relación ponderal de HALS a absorbente de luz de triacina está entre 3:1 y 20:1, como se ha descrito anteriormente. La composición aditiva se puede formar pulverizando soluciones del absorbente de luz y el HALS, mediante mezcla en estado fundido, extrusión, o mediante compactación física.
- 35

**Descripción detallada de la invención**

La presente invención se refiere a composiciones aditivas estabilizantes frente a la luz para la estabilización de materiales poliméricos, tales como artículos moldeados o extrudidos, cintas y películas orientadas biaxialmente, y recubrimientos, para prevenir la degradación frente a la exposición a la luz UV, en particular la luz UV que tiene una longitud de onda entre 290 y 350 nm. De forma inesperada se ha descubierto que cuando se mezclan entre 50 y 5000 ppm (partes por millón) de una orto-hidroxi tris-aril triacina y de 500 ppm al 1,25% de un HALS oligomérico, polimérico, o de alto peso molecular con un material polimérico en una relación ponderal de HALS a triacina entre 3:1 y 20:1, preferentemente entre 5:1 y 10:1, y lo más preferentemente entre 6:1 y 7,5:1, el material polimérico se protege contra la exposición a la luz UV durante un período de tiempo sustancialmente superior al ofrecido por cualquier composición estabilizante frente a la luz de la técnica anterior que contenga un HALS, un absorbente de luz UV, o una de sus combinaciones.

Preferentemente, el HALS oligomérico, polimérico, o de alto peso molecular tiene un peso molecular que es superior a 500, y preferentemente, superior a 1000. Los HALS adecuados son oligómeros del tipo desvelado en la patente de Estados Unidos N° 4.331.586, cuyo contenido se incorpora en su totalidad en este documento por referencia.

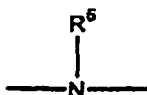
Los HALS útiles en la invención incluyen, pero no están limitados a oligómeros de fórmula (I)



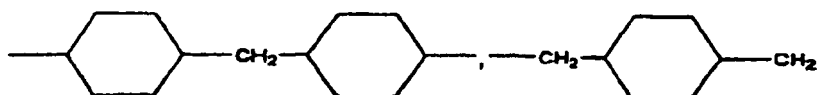
donde R es morfolino, alquilamina C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, dialquilamina C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, pirrolidilo, o ciclohexilamina, y es preferentemente morfolino u octilamina, X y X<sup>1</sup>, que son iguales o diferentes, representan hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, o el radical de fórmula (II)

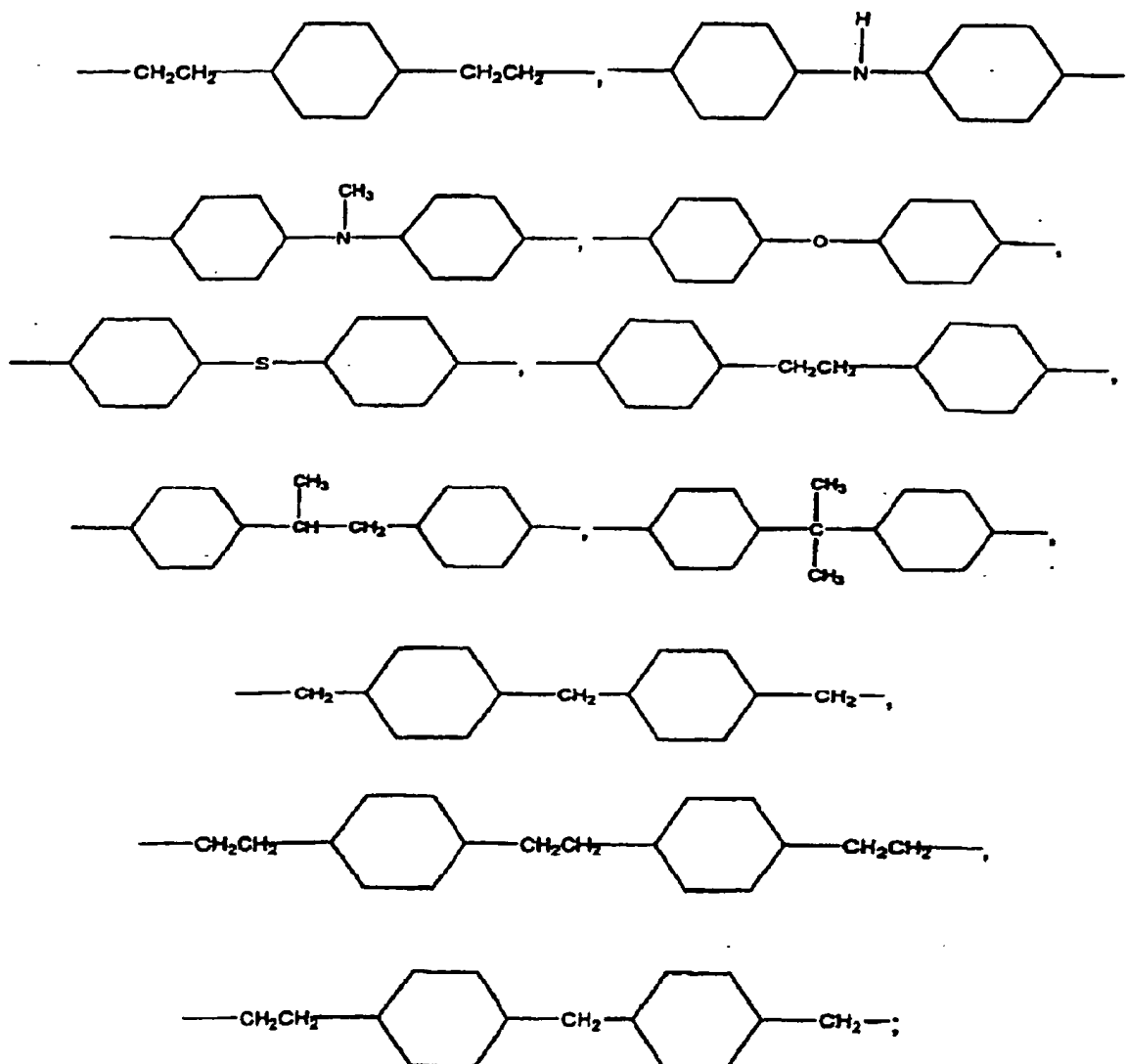


donde R<sup>1</sup> representa hidrógeno, hidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, hidroxilo, u oxilo; R<sup>2</sup> representa hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, o bencilo; R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>, que pueden ser iguales o diferentes, representan alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, bencilo, o fenetilo, o junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>; Z representa un alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> de cadena lineal o ramificada, en donde la cadena puede estar interrumpida por oxo, tio, o radicales

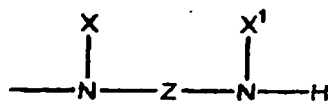


donde R<sup>5</sup> representa hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, o el radical (II); cicloalquileno C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>,





5 arileno C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>, o aralquileno C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub>; n es un número entero superior a 1; e Y representa un átomo de halógeno, alquilamina C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, dialquilamina C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, pirrolidilo, morfolino, o

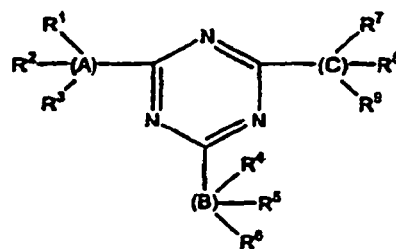


10 donde X, X<sup>1</sup>, y Z son como se ha definido previamente; con la condición de que al menos un resto piperidinilo de fórmula (II) esté presente en la unidad de repetición.

Las composiciones preferidas de fórmula (I) son aquellas donde tanto X como X<sup>1</sup> son el resto de fórmula (II). Las composiciones de fórmula (I) especialmente preferidas son aquellas donde X y X<sup>1</sup> son 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinilo, y Z es hexametileno.

15 Las orto-hidroxi tris-aril triacinas útiles en la presente invención como absorbentes de luz UV son del tipo desvelado en la patente de Estados Unidos N° 4.619.956, cuyo contenido se incorpora en su totalidad en este documento. En general, el absorbente de luz de triacina de la invención es de fórmula (III)

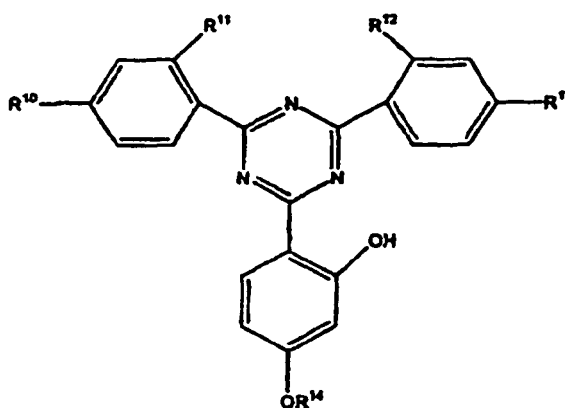
(III)



donde A, B y C son cada uno aromáticos, al menos uno de A, B y C está sustituido por un grupo hidroxilo en orto con respecto al punto de unión del anillo triacina, y cada uno de R<sup>1</sup> a R<sup>9</sup> se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, hidroxilo, alquilo, alcoxi, sulfónico, carboxi, halo, haloalquilo y acilamino.

Preferentemente, el absorbente de luz de triacina es de fórmula (IV)

(IV)



donde R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> y R<sup>13</sup> son como se ha descrito anteriormente para R<sup>1</sup> a R<sup>9</sup>, y son más preferentemente H o CH<sub>3</sub>, y R<sup>14</sup> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>18</sub>, siendo los más preferidos el hidrógeno y el alquilo C<sub>8</sub>.

Normalmente, la composición aditiva de la invención se forma en gránulos, perlas, o pastillas que comprenden los HALS y los absorbentes de luz UV de la invención. Esto se puede conseguir fundiendo juntos el HALS y la triacina, y extrudiendo la mezcla, pulverizando soluciones de los dos componentes juntos para formar gránulos o perlas de la mezcla tras la evaporación del disolvente, o mediante compactación física.

La composición aditiva para la estabilización frente a la luz de la invención también se puede proporcionar en forma de concentrado que contiene entre el 2 y el 70%, y preferentemente entre el 5 y el 50% de la composición aditiva, con el resto que comprende resina polimérica, y donde la relación de HALS a absorbente de luz de triacina normalmente está entre 20:1 y 3:1, preferentemente entre 10:1 y 5:1.

La composición aditiva para la estabilización frente a la luz de la invención se puede utilizar para estabilizar sustratos termoplásticos tales como poliolefinas, poliésteres, poliéteres, poliuretanos, poliamidas, poliestirenos, poliestirenos de alto impacto, y similares, tales como artículos moldeados, películas, y similares. Preferentemente, el sustrato termoplástico es una poliolefina.

Como se utiliza en este documento, el término "poliolefina" incluye homopolímeros de  $\alpha$ -olefinas tales como polietileno, polipropileno, polibutadieno, poliisopreno, y similares; copolímeros de  $\alpha$ -olefinas, incluyendo copolímeros de etileno-propileno, etileno-buteno, etileno-hexeno, y copolímeros de etileno-octeno, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de estireno-butadieno, terpolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno, y similares. Las poliolefinas preferidas incluyen polietileno y polipropileno.

Otros materiales orgánicos susceptibles a la degradación por los efectos de la luz, cuyas propiedades se pueden mejorar mediante la incorporación en ellos de un compuesto de esta invención incluyen poliestireno, cauchos naturales y sintéticos; estos últimos que incluyen, por ejemplo, homo-, co-, y terpolímeros de acrilonitrilo, butadieno y estireno, y sus mezclas.

Opcionalmente, las composiciones pueden contener otros aditivos, en particular aditivos útiles en poliolefinas, tales como antioxidantes, estabilizantes frente a la luz complementarios, plastificantes, retardantes de la llama, agentes antiestáticos y antideslizantes, agentes de relleno, colorantes, pigmentos, y similares.



Los antioxidantes adecuados incluyen aquellos de tipo fenólico impedido, tales como 2,6-di-t-butil-p-cresol; 4,4'-bis(2,6-di-t-butilfenol); tetrakis-p-[metilen(3,5-di-terc-butil)4-hidroxi-hidrocinnamato]]metano; 1,3,5-tris(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)-1,3,5-triacin-2,4,6-(1H,3H,5H)-triona; 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-s-triacin-2,4,6-(1H,3H,5H)-triona; tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito; bis(2,4-di-t-butilfenil)pentaeritrol difosfito; 2[[2,4,8,10-tetrakis(1,1-dimetiletil)dibenzo[d,f][1,3,2] dioxafosfepin-6-il]oxi]-N,N-bis[2[[2,4,8,10-tetrakis (1,1-dimetiletil)dibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepin-6-il]oxi] etanamina; bis(sebo alquil) aminas oxidadas; 4,4'-bis (2,6-diisopropilfenol); 2,4,6-tri-t-butilfenol; 2,2'-tiobis(4-metil-6-t-butil fenol); octadecil-2(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxifenil)-propionato, etc.; ésteres del ácido tiodipropiónico, tales como tiodipropionato de dilaurilo y tiodipropionato de diestearilo, etc.; hidrocarbilsfosfitos, tales como trifenilsfosfito, trionilsfosfito, difosfato de diisodecil pentaeritrol, difenildecilsfosfito, etc., y sus combinaciones.

Los estabilizantes frente a la luz complementarios adecuados incluyen aquellos de tipo benzotriazol, tales como 2-(2'-hidroxi-5-t-octilfenil)benzotriazol; 2-(2'-hidroxi-3'-5'-di-t-butilfenil)-5-clorobenzotriazol; aquellos de tipo hidroxibenzofenona, tales como 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona; 2-hidroxi-4-octiloxibenzofenona; 2,2'-dihidroxi-4,4'-di-metoxibenzofenona; ésteres de fenol impedidos, tales como 3,5-di-t-butil-4-hidroxibenzoato de n-hexadecilo, y 3,5-di-butil-4-hidroxibenzoato de 2',4'-di-t-butilfenilo; complejos metálicos de 2,2'-tiobis(4-t-octilfenol); complejos de níquel de bis(4-t-octilfenil)sulfona; ditiocarbamato de dibutil-níquel; sales de níquel de monoalquil ésteres del ácido 4-hidroxi-3,-di-t-butilbencil fosfórico donde el alquilo es metilo, etilo, propilo, butilo, etc.; complejos de níquel de 2-hidroxi-4-metilfenil undecil cetoxoxima, etc.

Los artículos poliméricos que se pueden proteger de la luz UV con la presente invención incluyen, pero no están limitados a artículos moldeados o extrudidos, recubrimientos, cintas, y películas. Los artículos se pueden formar mediante extrusión, extrusión en lámina, moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo por inyección y soplado, moldeo por rotación o roto-moldeo, calandrado, termoformado, moldeo por compresión, moldeo por vacío, moldeo por presión, moldeo por inyección y reacción, y otras técnicas similares conocidas en la materia. Además, los recubrimientos se pueden aplicar mediante recubrimiento en polvo, recubrimiento por extrusión, electrorrevestimiento, pulverización, inmersión, y otras técnicas similares conocidas en la materia.

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos no limitantes son meramente ilustrativos de las realizaciones preferidas de la invención, y no se deben interpretar como una limitación de la invención, cuyo alcance se define en las reivindicaciones anexas.

### Ejemplo 1

Las muestras de ensayo se prepararon como sigue: Irganox 1010 (0,5 g), un antioxidante, Irgafos 16B (1,0 g), un fosfito como estabilizante de procesamiento, y estearato de cinc (0,25 g) se mezclaron en seco con LLDPE (polietileno de baja densidad) y los estabilizadores UV enumerados en la TABLA 1. Las formulaciones resultantes se combinaron a 175 °C en un extrusor de un solo husillo de 1 1/4", y se convirtieron en barras de tracción mediante moldeo por inyección a 200 °C con una temperatura del molde de 60 °C. Las barras de tracción se expusieron en un Atlas Ci65 WOM con agua pulverizada, y se midió la elongación hasta rotura en función del tiempo. Los resultados, que se proporcionan como porcentaje de elongación hasta rotura, se facilitan en la Tabla 1, en donde una elongación inferior al 50% se considera fallo.

Tabla 1

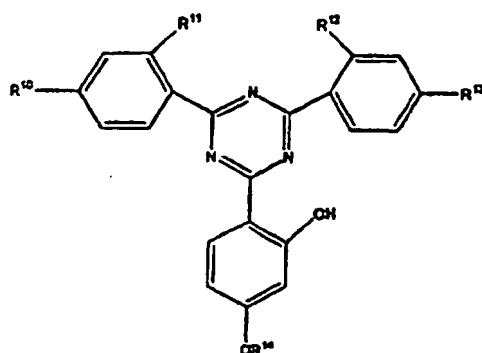
Formulación	0 h	4000 h	6000 h	8000 h	10.000 h	12.000 h	14.000 h	16.000 h
Chimassorb 944 (0,3%) <sup>1</sup>	514	551	486	361	218	118	67	46
Tinuvin 622 (0,3%) <sup>2</sup>	509	226	152	61	43			
Estabilizante frente a la luz Cyasorb7 UV 3346 (0,3%) <sup>3</sup>	501	548	479	410	301	90	85	45
Estabilizante frente a la luz Cyasorb7 UV 3346 (0,2%)	502	570	483	440	411	442	527	402
Cyasorb7 UV 1164 (0,03%) <sup>4</sup>								

1. N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-1,6-hexano diamina, polimerizado con 2,4,6-tricloro-1,3,5-triacina y 2,4,4-trimetil-1,2-pentamina  
 2. Dimetil succinato polimerizado con 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinetanol  
 3. Poli[(6-morfolino-s-triacin-2,4-diil)] [2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil]imino]-hexametilen[(2,2,6,6-tetrametil)-4-piperidil]imino]  
 4. Un compuesto de fórmula (IV) donde R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> y R<sup>13</sup> son todos metilo, y R<sup>14</sup> es C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>.

Como se puede observar claramente de los datos, la composición estabilizada frente a la luz por la invención es muy superior a las composiciones de la técnica anterior, ofreciendo protección frente a la luz UV durante hasta 16.000 horas, punto al cual la composición aún mantiene el 80% de su elongación inicial. En contraste, la elongación hasta rotura para las composiciones estabilizadas frente a la luz por las composiciones de la técnica anterior comienza a reducirse drásticamente después de exposiciones a la luz ultravioleta de sólo 4000 a 10.000 horas, produciéndose el fallo, es decir, menos del 50% de elongación hasta rotura, entre 10.000 y 16.000 horas.

### Ejemplo 2

La capacidad de las composiciones para la estabilización frente a la luz desveladas en la patente de Estados Unidos N° 4.619.956 de Susi ("patente '956") para proteger materiales poliméricos de la degradación por exposición a luz ultravioleta se comparó con la de las composiciones de la presente invención. La patente '956 ilustra el efecto de la exposición prolongada de materiales poliméricos a la luz UV, donde cada muestra de material polimérico contiene cantidades iguales de una composición para la estabilización frente a la luz que comprende un absorbente de luz de triacina de fórmula



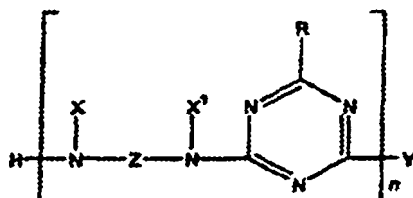
donde  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  y  $R^{13}$  son  $CH_3$ , y  $R^{14}$  es alquilo  $C_8$ , y un HALS disponible en el mercado, es decir, Tinuvin7 765, Tinuvin7 440, Tinuvin7 900, y Sanduvor7 3050. Tras la exposición a ciclos alternos de 8 horas de exposición a la luz UV seguido de 4 horas sin luz UV, la muestra de material polimérico presenta una reducción marcada en el brillo y un incremento en el amarilleamiento después de periodos de entre 1200 y 2400 horas. En contraste, el material polimérico que comprende las composiciones de la invención retiene propiedades útiles durante al menos 16.000 horas, lo que demuestra claramente la superioridad de las composiciones de la invención cuando se comparan con composiciones que contienen cantidades iguales de HALS y triacina.

REIVINDICACIONES

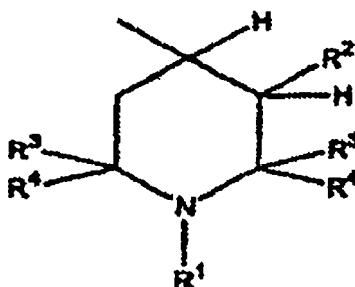
1. Una composición aditiva para la estabilización frente a la luz que comprende al menos un absorbente de la luz a base de orto-hidroxi tris-aril triacina, y al menos un HALS oligomérico, polimérico, o de alto peso molecular que tiene un peso molecular de al menos 500 g/mol, donde la relación ponderal de HALS a absorbente de luz a base de orto-hidroxi tris-aril triacina está entre 3:1 y 20:1, y donde el HALS es un oligómero o un polímero o se selecciona del grupo que consiste en:

Bis(1-octiloxi-2,2,6,6, tetrametil-4-piperidinil) sebacato;  
 1,3,5-triacin-2,4,6-triamina,N,N''[1,2-etanodiilbis[[[(4,6-bis[butil(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)amino]-1,3,5-triacin-2-il]imino)-3,1-propanodiil]]-bis[N',N''-dibutil-N',N''-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinilo); y  
 1,3,5-triacin-2,4,6-triamina,N,N''[1,2-etanodiilbis[[[(4,6-bis[butil(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)amino]-1,3,5-triacin-2-il]imino)-3,1-propanodiil]]-bis-[N',N''-dibutil-N',N''-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinilo).

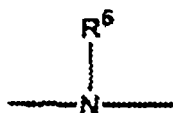
2. La composición aditiva para la estabilización frente a la luz de la reivindicación 1, donde el HALS es un oligómero de fórmula (I),



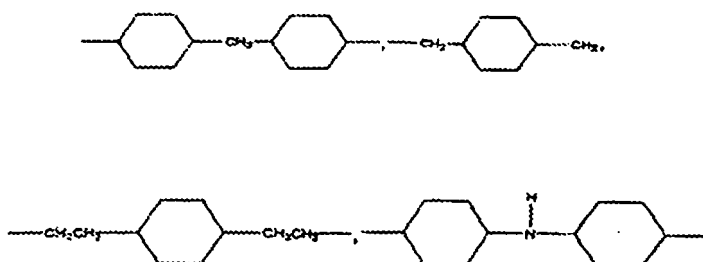
20 donde R es morfolino, alquilamina C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, dialquilamina C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, pirrolidilo, o ciclohexilamina, X y X<sup>1</sup>, que son iguales o diferentes, y son hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, o un radical de fórmula (II)

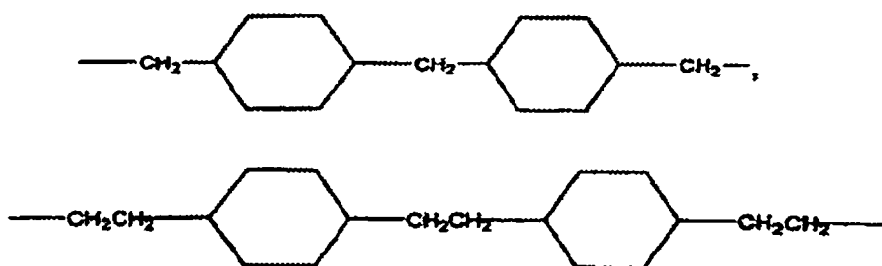
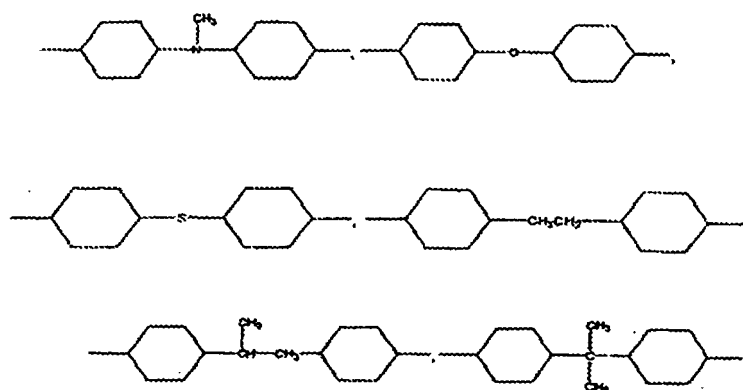


25 donde R<sup>1</sup> representa hidrógeno, hidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, hidroxilo, u oxilo; R<sup>2</sup> representa hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, o bencilo; R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>, son iguales o diferentes, y son alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, bencilo, o fenitilo, o forman un cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>; Z es un alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> de cadena lineal o ramificada o un alcaleno C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> de cadena lineal o ramificada interrumpida por al menos oxo, tio, o el radical

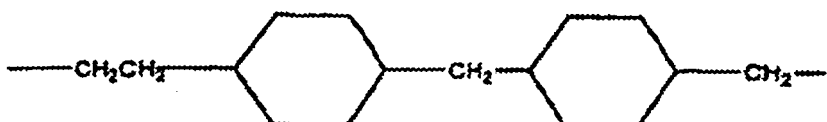


30 donde R<sup>5</sup> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, o el radical de fórmula (II); cicloalquileno C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>,



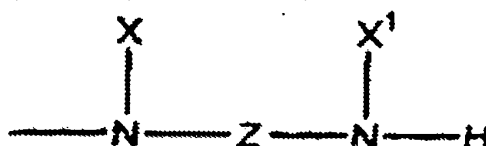


o



5

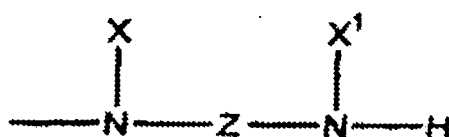
arileno C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, o aralquileno C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub>; n es un número entero superior a 1; e Y es un átomo de halógeno, alquilamina C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, dialquilamina C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, pirrolidilo, morfolino, ciclohexilamina, o



10 donde X, X<sup>1</sup>, y Z son como se ha definido previamente; con la condición de que al menos uno de X y X<sup>1</sup> sea de fórmula (II).

3. La composición aditiva para la estabilización frente a la luz de la reivindicación 2, donde X y X<sup>1</sup> son iguales o diferentes, y son de fórmula (II), donde R es morfolino u octilamina, R<sup>1</sup> es H o CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> es H, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son CH<sub>3</sub>, Z es C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, e Y es morfolino, octilamina, o

15



donde X, X<sup>1</sup>, y Z son como se ha definido previamente.

20 4. La composición aditiva para la estabilización frente a los de la reivindicación 1, donde el HALS se selecciona del grupo que consiste en:



9. Una composición aditiva para la estabilización frente a la luz en forma de gránulos que se puede obtener fundiendo juntas la composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, y extrudiendo la mezcla.

5 10. Una composición aditiva para la estabilización frente a la luz que se puede obtener mediante la pulverización de una solución de la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, o de los componentes para formar gránulos, perlas, o pastillas tras la evaporación del disolvente.

11. Una composición aditiva para la estabilización frente a la luz en forma de gránulos, perlas, o pastillas que se puede obtener mediante la compactación física de la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.