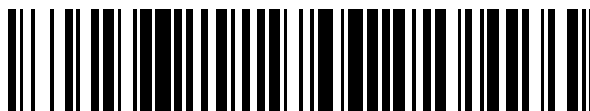


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 451 815**

51 Int. Cl.:

C08K 5/3437 (2006.01)
C08K 5/42 (2006.01)
C08L 23/02 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/098 (2006.01)
C08K 5/3417 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.11.2010 E 10784511 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2014 EP 2507307**

54 Título: **Uso de derivados protegidos n-hidroxiiimida y metales de transición como sistema captador de oxígeno en películas transparentes de poliolefina**

30 Prioridad:

02.12.2009 EP 09177738

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.03.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MENOZZI, EDOARDO;
SALA, MASSIMILIANO y
GALFRÉ, ENRICO**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 451 815 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

Uso de derivados protegidos n-hidroxiimida y metales de transición como sistema captador de oxígeno en películas transparentes de poliolefina

Existen muchos productos que se deben mantener en un volumen cerrado o envasados con poco o casi nada de oxígeno. Estos productos sensibles al oxígeno incluyen compuestos farmacéuticos, productos alimentarios, carnes, bebidas, etc. que son susceptibles a la degradación debido a la presencia de oxígeno. Limitando la exposición al oxígeno se ofrece un medio para mantener y mejorar la calidad y el tiempo de conservación del producto envasado. La extracción del oxígeno de los alimentos envasados y la construcción de barreras frente a la penetración de oxígeno durante el almacenamiento representa un objetivo importante para el tecnólogo del envasado de alimentos. Por ejemplo, el envasado de un producto alimentario en un envase capaz de minimizar la exposición al oxígeno es un medio de mantener la calidad del producto envasado durante un tiempo prolongado y retrasar el deterioro del producto de forma que se mantiene más tiempo en el inventario sin que se eche a perder y la necesidad de reponerlo y sustituirlo.

En la industria del envasado alimentario se han desarrollado diversas técnicas para limitar la exposición al oxígeno de los materiales envasados sensibles al oxígeno. Dichas técnicas incluyen el uso de un material de barrera (con una baja permeabilidad al oxígeno) como parte del envase; la inclusión de algunos artículos capaces de consumir oxígeno además del material de envasado (mediante el uso de bolsitas con material capaz de reaccionar con el oxígeno); y la creación de un entorno con un contenido reducido de oxígeno dentro del envase (por ejemplo, envasado con atmósfera modificada -EAM- y envasado al vacío). Incluso si cada una de las técnicas anteriores tiene su lugar en la industria, es bien reconocido que la inclusión de un captador de oxígeno como parte del artículo de envasado es una de las formas más deseables de limitar la exposición al oxígeno.

Un producto sensible al oxígeno, en particular alimentos, bebidas y medicinas, se deteriora o se echa a perder en presencia de oxígeno. Un enfoque para reducir estas dificultades es envasar dichos productos con materiales de envasado que contienen al menos una capa de una película de barrera para gases denominada "pasiva" que puede actuar como barrera física a la transmisión del oxígeno pero que no reacciona con el oxígeno. Las películas obtenidas a partir del copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH) o dicloruro de polivinilideno (PVDC) se usan habitualmente para este propósito debido a sus excelentes propiedades de barrera frente al oxígeno. Al bloquear físicamente la transmisión del oxígeno, estas películas de barrera pueden mantener durante tiempo los niveles de oxígeno iniciales dentro de un envase. Debido a que las películas de barrera pasivas pueden añadir costes a la construcción de un envase y sin embargo no reducen los niveles de oxígeno ya presentes en la construcción del envase, existe la necesidad de alternativas y mejoras efectivas de un coste inferior.

Un enfoque para conseguir o mantener un entorno de bajo contenido en oxígeno dentro de un envase es el uso de un paquete que contiene un material absorbente de oxígeno. El paquete, a veces también denominado sáculo o bolsita, se coloca en el interior del envase junto con el producto. Sakamoto y col. desvela paquetes absorbentes de oxígeno en la Solicitud de Patente Japonesa abierta a consulta por el público N° 121634/81 (1981). Un principio habitual usado en el captador de oxígeno introducido en el paquete es polvo de hierro reducido que puede reaccionar con el oxígeno para formar óxido ferroso u óxido férrico, como se desvela en la patente de Estados Unidos US-A-4.856.650. Además, es conocida la inclusión en el paquete, junto con el hierro, de un promotor de la reacción tal como cloruro sódico, y de un agente absorbente de agua, tal como gel de sílice, como se describe en la patente de Estados Unidos US-A-4.992.410. La Solicitud de Patente Japonesa abierta a consulta por el público N° 82-24634 (1982) desvela una composición absorbente de oxígeno que comprende 100 partes en peso (pep) de hierro en polvo, de 2 a 7 pep de cloruro de amonio, de 8 a 15 pep de una solución ácida acuosa y de 20 a 50 pep de un agente de carga ligeramente soluble en agua tal como arcilla activada. La Solicitud de Patente Japonesa abierta a consulta por el público N° 79-158386 (1979) desvela una composición de desactivación del oxígeno que comprende un metal, tal como hierro, cobre o cinc, y opcionalmente, un haluro metálico tal como cloruro sódico o cloruro de cinc a un nivel de 0,001 a 100 pep hasta 1 pep de metal y un agente de carga tal como arcilla a un nivel de 0,01 a 100 pep hasta 1 pep de metal.

Aunque los materiales absorbentes o captadores de oxígeno usados en los paquetes pueden reaccionar químicamente con el oxígeno dentro del envase, algunas veces también denominado "oxígeno del espacio libre", no impiden la penetración del oxígeno externo dentro del envase. Por tanto, para envases en los que se usan dichos paquetes es habitual la inclusión de protección adicional tal como envoltorios o películas de barrera pasivas del tipo descrito anteriormente. Esto añade costes a los costes del producto. Con muchos alimentos fáciles de preparar, otra dificultad con los paquetes captadores de oxígeno es que los consumidores pueden abrirlos por error y consumir su contenido junto con el alimento. Además, la etapa adicional en la fabricación de colocar un paquete en un contenedor puede aminorar la producción. Además, los paquetes absorbentes de oxígeno no son útiles con productos líquidos.

En vista de estas desventajas y limitaciones, se ha propuesto incorporar directamente en las paredes de un artículo de envasado un absorbente de oxígeno denominado "activo", es decir, uno que reaccione con el oxígeno. Debido a que dicho artículo de envasado se formula para que incluya un material que reacciona con el oxígeno que se difunde a través de sus paredes, se dice que el envase proporciona una "barrera activa" para distinguirlo de películas de barrera pasivas que bloquean la transmisión del oxígeno pero que no reaccionan con él. El envase de barrera activa es una forma atractiva de proteger los productos sensibles al oxígeno debido a que no sólo puede prevenir que el oxígeno alcance el producto desde el exterior sino que también puede absorber el oxígeno presente dentro de un

contenedor.

Un enfoque para obtener un envase de barrera activa es incorporar una mezcla de un metal oxidable (por ejemplo, hierro) y un electrólito (por ejemplo, cloruro sódico), en un procedimiento en estado fundido de una resina adecuada que produce láminas o películas monocapa o multicapa y conforman las láminas o películas que contienen el captador de oxígeno resultante en contenedores rígidos o flexibles u otros artículos o componentes de envasado. Este tipo de barrera activa se desvela en la Solicitud de Patente Japonesa abierta a consulta por el público N° 56-60642 (1981), que se refiere a una lámina captadora de oxígeno compuesta de una resina termoplástica que contiene hierro, cinc o cobre y un haluro metálico. Las resinas desveladas incluyen polietileno y polietilentereftalato. El cloruro sódico es el haluro metálico preferido. Las proporciones del componente son tales que están presentes de 1 a 500 partes de haluro metálico por 100 partes de resina y están presentes de 1 a 200 partes de haluro metálico por 100 partes de metal. De manera similar, la patente de Estados Unidos US-A-5.153.038 desvela recipientes plásticos multicapa de estructuras de varias capas formados a partir de una composición de resina formada mediante la incorporación de un captador de oxígeno, y opcionalmente un agente absorbente de agua, en una resina de barrera de gases. El captador de oxígeno puede ser un polvo metálico tal como hierro, óxidos metálicos de valencia baja o compuestos metálicos reductores. El captador de oxígeno se puede usar en combinación con un compuesto auxiliar tal como un hidróxido, carbonato, sulfito, tiosulfito, fosfato terciario, fosfato secundario, sal de ácido orgánico o haluro de un metal alcalino o metal alcalino-térreo. El agente absorbente de agua puede ser una sal inorgánica tal como cloruro sódico, cloruro de calcio, cloruro de cinc, cloruro de amonio, sulfato de amonio, sulfato sódico, sulfato de magnesio, hidrogenofosfato disódico, dihidrogenofosfato sódico, carbonato de potasio o nitrato sódico. El captador de oxígeno puede estar presente del 1 al 1000 % en peso en base al peso de la resina de barrera. El agente absorbente de agua puede estar presente del 1 al 300 % en peso en base al peso de la resina de barrera.

Una dificultad con los sistemas captadores que incorporan un metal oxidable (por ejemplo, hierro) y un haluro metálico (por ejemplo, cloruro sódico) en una capa termoplástica es la ineficacia de la reacción de oxidación. Para obtener una absorción de oxígeno suficiente en el envase de barrera activa, con frecuencia se usan cargas elevadas de composición captadora. Normalmente esto requiere que las láminas, películas y otras capas de envasado o estructuras de pared que contienen una composición captadora sean relativamente gruesas. Esto, a su vez, contribuye a los costes del material de envasado y puede ser un obstáculo para la consecución de películas de envasado delgadas que tengan unas capacidades captadoras de oxígeno adecuadas.

Otra composición captadora de oxígeno, desvelada en la patente de Estados Unidos US-A-4.104.192, comprende una ditionita y al menos un compuesto que tiene agua de cristalización o agua de hidratación. Entre estos compuestos se enumeran diversas sales de sodio hidratadas, que incluyen carbonato, sulfato, sulfito y fosfatos; se menciona específicamente el pirofosfato sódico decahidratado. Como se desvela en la Tabla 1, Ejemplo 1 de la patente, el pirofosfato sódico decahidratado resultó el compuesto menos eficaz de los sometidos a ensayo. Además, el uso de compuestos que contienen hidrato puede no ser adecuado en resinas captadoras de oxígeno que requieren altas temperaturas de procesamiento. Las patentes de Estados Unidos US-A-5.744.056, US-A-6.369.148 y US-A-6.586.514 describen una composición captadora de oxígeno que comprende un componente metálico oxidable, un componente electrolítico, y un componente acidificante no electrolítico que es térmicamente estable a las temperaturas de fabricación en estado fundido de la resina termoplástica. El documento WO 2006/089895 desvela un sistema similar en el que el componente electrolítico que participa en la reacción de oxidación se obtiene mediante la hidrólisis de sales de un ácido de Lewis y/o sus aductos.

Una dificultad con los sistemas captadores de este tipo es la relativa ineficacia de la reacción de oxidación dentro de la matriz polimérica. De hecho, una molécula de hierro por lo general solamente absorbe una molécula de oxígeno y así el sistema captador activo se debe emplear normalmente a cargas elevadas, lo que da lugar a problemas de costes, compatibilidad, transparencia y color. En el documento EP-A-1423456, por ejemplo, la concentración del metal está limitada a menos del 0,25 % con el fin de obtener un objeto plástico más transparente, lo que limita significativamente su eficacia.

Un enfoque diferente a la tecnología captadora de oxígeno empleada en termoplásticos sintéticos tales como homopolímeros de poliolefinas incluye el uso de aditivos de degradación convencionales tales como sales de metales de transición basadas en cobalto, cobre o níquel que funcionan bien en muchas aplicaciones en las que es necesaria la captación de oxígeno. En este caso, la propia matriz polimérica actúa como sustrato oxidable y el procedimiento de captación de oxígeno debe llevarse a cabo mediante reacciones de oxidación a lo largo de la cadena poliolefínica carbono-carbono catalizada mediante el ciclo redox de iones metálicos polivalentes. No obstante, muchos países tienen normativas restrictivas en cuanto al uso de dichos metales de transición por motivos de problemas medioambientales.

Un sistema catalítico para la oxidación de sustratos orgánicos a base de N-hidroxi ftalamidas (NHPI) tanto con, como sin, sales metálicas como cocatalizadores se describe en J. Org. Chem. 1996, 61, 4520-4526.

The Chemistry Vol. 56, N° 7, 18-23, 2001 y el Journal of Synthetic Organic Chemistry, Vol. 59, N° 1, 4-12, 2001 desvelan que un compuesto de N-hidroxiimida que coexiste con diversas sales metálicas reacciona con el oxígeno contenido en el aire para servir como catalizador de oxidación para alcanos, alquenos, y alcoholes. El documento WO 2005/010101 se refiere al uso de dichos promotores de la auto-oxidación para absorbentes de oxígeno que contienen polímeros oxidables para materiales de envasado.

El documento JP-A-2000-290312 describe un procedimiento en el que se desnaturalizan diversos polímeros con un gas que contiene átomos de oxígeno usando un compuesto de N-hidroxiimida como catalizador. Este procedimiento

permite la introducción eficaz de un grupo polar en un polímero sin el corte de la cadena principal del polímero y, como consecuencia, se puede obtener un polímero que es excelente en cuanto a propiedades antiestáticas.

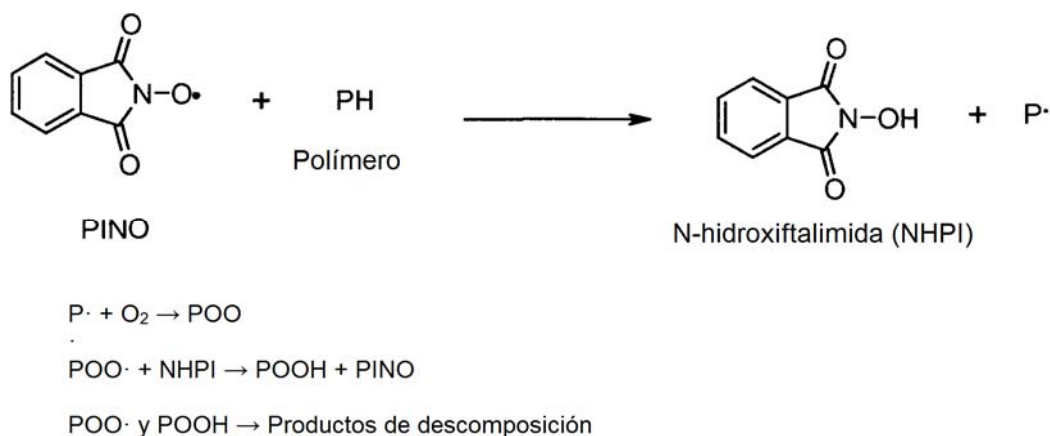
No obstante, se deja que estas reacciones se produzcan en presencia de un disolvente polar tal como ácido acético, etc., es decir, en presencia de un disolvente que absorbe el oxígeno de forma activa. Estas reacciones son reacciones de oxidación que se producen entre una fase líquida y una fase líquida o entre una fase sólida y una fase líquida y por tanto se basan en la intervención de metales de transición y el flujo de un catalizador que se produce en el líquido. Por otra parte, es necesario que el material absorbente de oxígeno mantenga su estado sólido incluso cuando absorbe el oxígeno. Por consiguiente, la reacción que necesariamente ha de tener lugar en el material absorbente de oxígeno es la reacción que se produce entre la fase sólida y la fase de vapor. No obstante, las posibilidades de que ocurra dicha reacción no se han estudiado en absoluto.

Así, aunque ha habido avances en diferentes enfoques para mantener o reducir los niveles de oxígeno en artículos envasados, aún existe la necesidad de una composición captadora de oxígeno mejorada y materiales de envasado que la utilicen.

La invención requiere el uso de oxiimida cíclica, como se define en la reivindicación 1, que excluye que Y sea oxígeno, es decir, hidroxilimida.

Un objeto de la presente invención es por tanto proporcionar composiciones y envases captadores de oxígeno mejorados. Otro objeto es proporcionar composiciones captadoras de oxígeno de bajo coste de eficacia mejorada. Otro objeto es proporcionar composiciones captadoras de oxígeno que se puedan usar eficazmente, incluso a niveles relativamente bajos, en una amplia variedad de láminas y películas de envases de barrera activa, incluyendo películas y láminas multicapa laminadas y coextruidas. Otro objeto es proporcionar contenedores de envases de barrera activa que puedan incrementar el tiempo de conservación de productos sensibles al oxígeno al reducir el paso de oxígeno externo hacia el contenedor, al absorber el oxígeno presente dentro del contenedor o ambos. Otros objetos serán evidentes para los expertos en la materia.

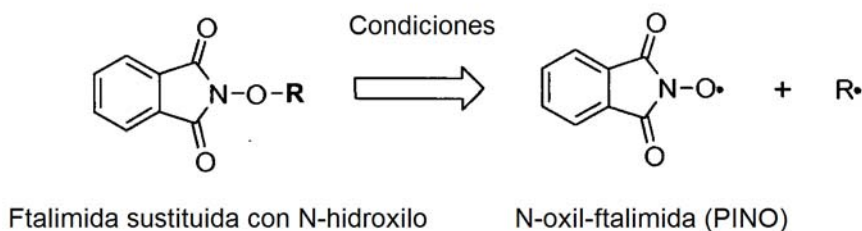
El problema que se ha resuelto con esta invención requiere el uso de derivados de N-hidroxiimida cíclicos protegidos y térmicamente estables, un catalizador de un metal de transición en combinación con un sustrato oxidable tal como, pero no limitado a, resina de politerpeno basada en alfa- y/o beta-pineno y/o d-limoneno usados como aditivos de oxidación organocatalíticos para su aplicación como captadores de oxígeno en envases alimentarios transparentes. Aparte de diversos ejemplos que describen el uso de los catalizadores *per se*, también se proporcionan ejemplos de precursores catalíticos adecuados que usan la luz, la humedad y/o el calor para desencadenar la iniciación del procedimiento de degradación. El papel catalítico del promotor de oxidación orgánico se resume en el esquema siguiente considerando la N-hidroxifitalimida como un compuesto ilustrativo no de la invención:



Al diseñar los derivados de N-hidroxiimida cíclicos de acuerdo con las necesidades de la resina, la polaridad se puede ajustar fácilmente cambiando el patrón de sustitución del núcleo básico. Las resinas no polares tales como las poliolefinas requerirán sustituyentes lipófilos, tales como cadenas alquílicas lineales y ramificadas, mientras que las N-hidroxiimidias cíclicas diseñadas para resinas más polares tales como alcohol polivinílico se pueden modificar uniendo grupos más hidrófilos tales como polietilenglicol o polihidroxi compuestos tales como azúcares.

En los derivados, el hidrógeno del resto N-hidroxi de las imidas cíclicas se reemplaza por sustituyentes diferentes. Para esta clase de moléculas, la formación de las especies radicalarias activas de nitroxilo, que son activas a la oxidación de los sustratos orgánicos, se puede desencadenar mediante calor, luz y/o humedad, en donde la oxidación del polímero se puede producir independientemente tanto en presencia como en ausencia de un catalizador de un metal de transición, otros como catalizadores, iniciadores radicalarios, fotosensibilizadores o

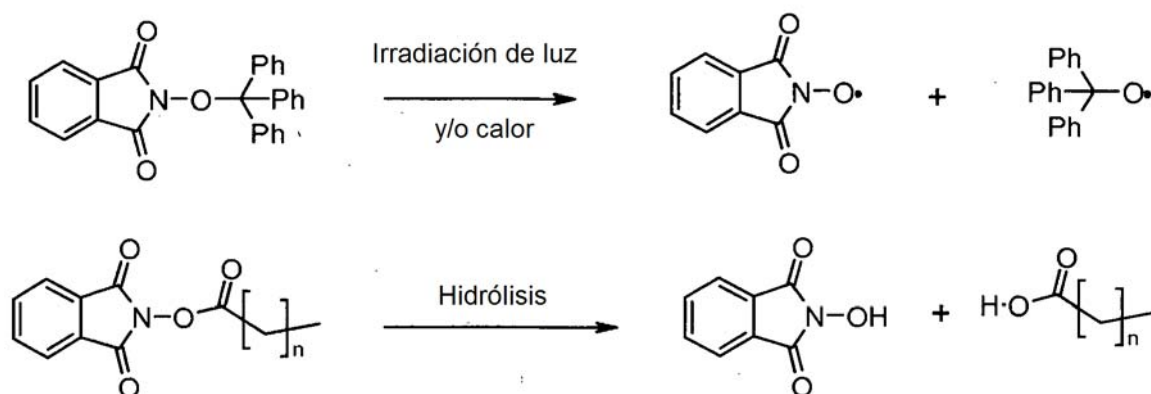
fotoiniciadores, oxidantes primarios o sus mezclas.



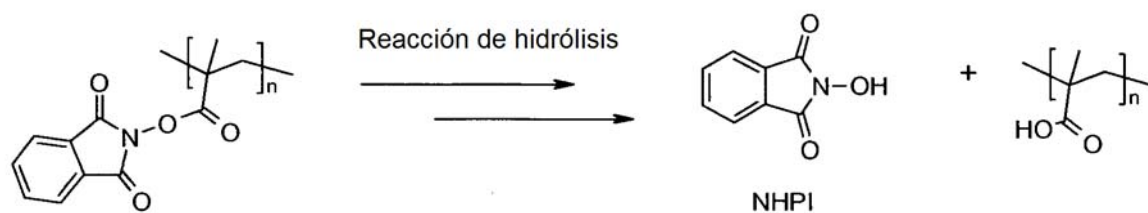
R = H, alquilo, acilo, O_2S-R'

Condiciones: irradiación de luz y/o calor y/o humedad.

- 5 Las siguientes moléculas oligoméricas y monoméricas representan ejemplos del concepto anterior: derivados monoméricos de la NHPI:



Derivados oligoméricos de la NHPI:



10

Los productos finales pueden ser cualquier tipo de producto plástico para su aplicación en envases alimentarios, que requieren actividades captadoras de oxígeno mejoradas. Por ejemplo, el componente polimérico se puede usar para fabricar películas plásticas, láminas, laminados, bandejas, botellas, vasos de poliestireno, envases en ampollas, cajas, y envoltorios de envasado mono o multicapa. Los artículos se pueden fabricar mediante cualquier procedimiento disponible para los expertos en la materia que incluyen, pero no están limitados a, extrusión, extrusión-soplado, moldeo de películas, soplado de películas, calandrado, moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo por compresión, termoformado, hilado, extrusión por soplado y moldeo por rotación.

15

Los derivados de N-hidroxiimida cíclicos, el catalizador de un metal de transición, el sustrato oxidable y opcionalmente otros componentes adicionales se pueden mezclar con el componente polimérico simultánea o sucesivamente, o también inmediatamente antes de la etapa de procesamiento en sí.

20

Así, la presente invención se refiere a una composición captadora de oxígeno que comprende:

(I) Una resina polimérica, preferentemente un polímero termoplástico tal como:

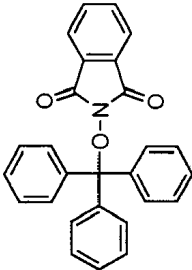
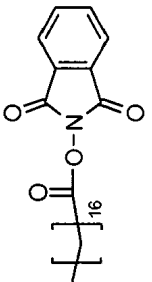
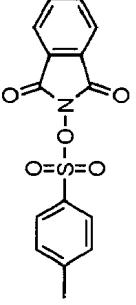
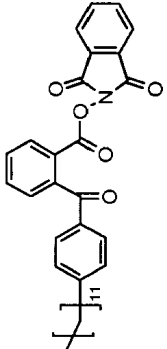
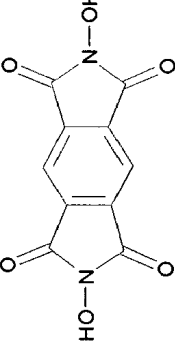
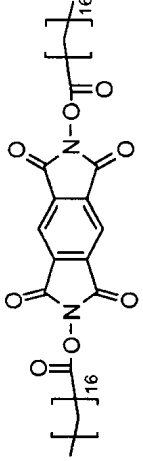
- homo y copolímeros de monómeros olefínicos tales como etileno y propileno, pero también 1-olefinas superiores tales como 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno o 1-octeno. Se prefiere el polietileno LDPE y LLDPE, HDPE y el polipropileno;

25

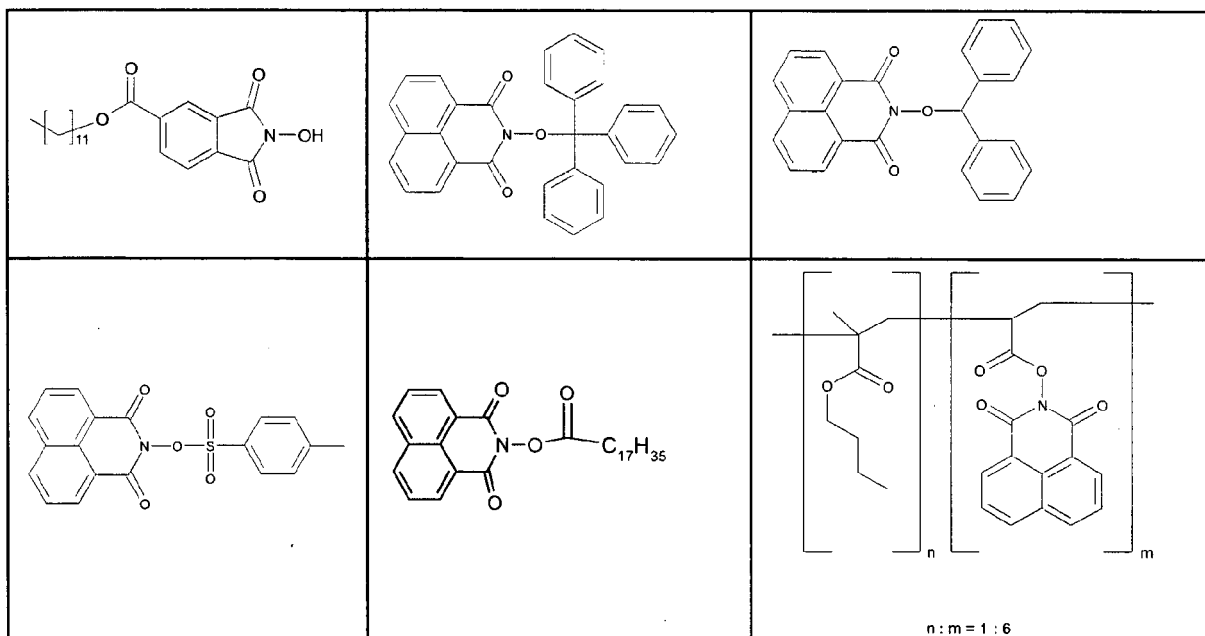
- 5
- homo y copolímeros de monómeros olefínicos con monómeros diolefínicos tales como butadieno, isopreno y olefinas cíclicas tales como norborneno;
 - copolímeros de una o más 1-olefinas y/o diolefinas con monóxido de carbono y/o con otros monómeros vinílicos, incluyendo, pero no limitado a, ácido acrílico y sus ésteres acrílicos correspondientes, ácido metacrílico y sus ésteres correspondientes, acetato de vinilo, alcohol vinílico, vinilcetona, estireno, anhídrido del ácido maleico y cloruro de vinilo;
 - alcohol polivinílico;

(II) Un aditivo orgánico de oxidación a base de un núcleo de oxiimida cíclica como se define a continuación, en particular sobre los compuestos indicados en las siguientes tablas:

10

Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
N-(tritoloxi)-ftalimida	N-(estearoiloxi)ftalimida	N-(tolueno-4-sulfoniloxi)-ftalimida
		
Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
N-(2-benzoilbenzoiloxi)ftalimida	diimida N,N'-dihidroxipiromelítica	N,N'-diestearoiloxipiromelitimida
		

Algunos ejemplos adicionales son:



El aditivo(s) de oxidación puede estar presente en total en una concentración del 0,001-10 % en peso, preferentemente del 0,01-5 % en peso y lo más preferentemente del 0,1-5 % en peso en base a la resina polimérica;

(III) Sales metálicas a base de Co, Ce, Mn, Cu, Ni, Vd. Preferentemente estas sales son sales metálicas de ácidos grasos con un número de carbonos que oscila entre C_{12} y C_{36} . Las más preferidas son carboxilatos metálicos de los ácidos palmítico (C_{16}), esteárico (C_{18}), oleico (C_{18}), linólico (C_{18}) y linoleico (C_{18}). Preferentemente las sales de metales de transición son de manganeso que puede estar presente en una concentración total del 0,001-10 % en peso, preferentemente del 0,01-5 % en peso y lo más preferentemente del 0,1-5 % en peso en base a la resina polimérica. También son posibles ácidos aromáticos tales como el ácido benzoico. Ejemplos para el uso de estas sales se proporcionan en las patentes de Estados Unidos US-A-3.840.512 y US-A-4.101.720;

(IV) Se pueden emplear sustratos oxidables sacrificadores como polibutadieno, poliéster, escualano, escualeno, poliestireno, poli-limoneno, poli-alfa-pineno, poli-beta-pineno, polinorborneno, ácido poliláctico, mezcla de alcohol de cadenas alquílicas lineales y ramificadas (R: C_6 - C_{30}). Preferentemente, estos sustratos oxidables están presentes a una concentración total del 0,001-10 % en peso, preferentemente del 0,01-5 % en peso y lo más preferentemente del 0,1-5 % en peso en base a la resina polimérica;

y opcionalmente,

(V) Componentes adicionales.

Los componentes adicionales opcionales incluyen:

- agentes de carga y agentes de refuerzo tales como carbonato de calcio, sílices, fibras de vidrio, bulbos de vidrio, talco, caolín, mica, sulfato de bario, óxidos e hidróxidos metálicos, negro de carbono, grafito, harina de madera, harinas de otros productos naturales, fibras sintéticas, estearatos usados como agentes de carga tales como estearato de calcio o estearato de cinc;
- pigmentos tales como negro de carbono, dióxido de titanio en sus formas de rutilo o anatasa, y otros pigmentos de color;
- estabilizadores frente a la luz, antioxidantes y/u otros estabilizadores frente a la luz tales como por ejemplo:

1. Monofenoles alquilados, por ejemplo 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 2-terc-butil-4,6-dimetilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-etilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-n-butilfenol, 2,6-di-terc-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-terc-butil-4-metoximetilfenol, nonilfenoles que son lineales o ramificados en las cadenas laterales, por ejemplo, 2,6-dinonil-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 sus mezclas.

2. Alquilmetilfenoles, por ejemplo 2,4-dioctilmetil-6-terc-butilfenol, 2,4-dioctilmetil-6-metilfenol, 2,4-dioctilmetil-6-etilfenol, 2,6-di-dodecilmetil-4-nonilfenol.

3. Hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas, por ejemplo 2,6-di-terc-butil-4-metoxifenol, 2,5-di-terc-butilhidroquinona, 2,5-di-terc-amilhidroquinona, 2,6-difenil-4-octadeciloxifenol, 2,6-di-terc-butilhidroquinona, 2,5-di-terc-butil-4-hidroxianisol, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxianisol, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilestearato, bis(3,5-

di-terc-butil-4-hidroxifenil) adipato.

4. Tocoferoles, por ejemplo α -tocoferol, β -tocoferol, γ -tocoferol, δ -tocoferol y sus mezclas (vitamina E).

5. Tiodifeniléteres hidroxilados, por ejemplo 2,2'-tio-bis(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-tio-bis(4-octilfenol), 4,4'-tio-bis(6-terc-butil-3-metilfenol), 4,4'-tio-bis(6-terc-butil-2-metilfenol), 4,4'-tio-bis(3,6-di-sec-amil-fenol), 4,4'-bis(2,6-dimetil-4-hidroxifenil)disulfuro.

6. Alquilidenbisfenoles, por ejemplo 2,2'-metilenbis(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilenbis(6-terc-butil-4-etilfenol), 2,2'-metilenbis[4-metil-6-(α -metilciclohexil)fenol], 2,2'-metilenbis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metilenbis(6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metilenbis(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etilidenbis(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etilidenbis(6-terc-butil-4-isobutilfenol), 2,2'-metilenbis[6-(α -metilbencil)-4-nonilfenol], 2,2'-metilenbis[6-(α , α -dimetilbencil)-4-nonilfenol], 4,4'-metilenbis(2,6-di-terc-butilfenol), 4,4'-metilenbis(6-terc-butil-2-metilfenol), 1,1-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 2,6-bis(3-terc-butil-5-metil-2-hidroxibencil)-4-metilfenol, 1,1,3-tris(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 1,1-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-3-n-dodecilmercaptobutano, etilenglicol bis[3,3-bis(3'-terc-butil-4'-hidroxifenil)butirato], bis(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)dicloptendieno, bis[2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-metilbencil)-6-terc-butil-4-metilfenil]tereftalato, 1,1-bis-(3,5-dimetil-2-hidroxifenil)butano, 2,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-4-n-dodecilmercaptobutano, 1,1,5,5-tetra-(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)pentano.

7. Compuestos de O-, N- y S-bencilo, por ejemplo 3,5,3',5'-tetra-terc-butil-4,4'-dihidroxidibenciléter, octadecil-4-hidroxi-3,5-dimetilbencilmercaptoacetato, tridecil-4-hidroxi-3,5-di-terc-butilbencilmercaptoacetato, tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)amina, bis(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)ditotereftalato, bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)sulfuro, isooctil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil-mercaptoacetato.

8. Malonatos hidroxibencilados, por ejemplo dioctadecil-2,2-bis(3,5-di-terc-butil-2-hidroxibencil)malonato, di-octadecil-2-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilbencil)malonato, di-dodecilmercaptoetil-2,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)malonato, bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]-2,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)malonato.

9. Compuestos aromáticos de hidroxibencilo, por ejemplo 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno, 1,4-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,3,5,6-tetrametilbenceno, 2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)fenol.

10. Compuestos de triazina, por ejemplo 2,4-bis(octilmercapto)-6-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenoxi)-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenoxi)-1,2,3-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)isocianurato, 1,3,5-tris(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)isocianurato, 2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifeniletil)-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hexahidro-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-diciclohexil-4-hidroxibencil)isocianurato.

11. Bencilfosfonatos, por ejemplo dimetil-2,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato, dietil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato, dioctadecil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato, dioctadecil-5-terc-butil-4-hidroxi-3-metilbencilfosfonato, la sal de calcio del monoetiléster del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfónico.

12. Acilaminofenoles, por ejemplo 4-hidroxilauranilida, 4-hidroxistearanilida, octil-N-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)carbamato.

13. Los ésteres del ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxietyl)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietyl)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.

14. Los ésteres del ácido β -(5-terc-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propiónico con alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentil glicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxietyl)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietyl)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano; 3,9-bis[2-(3-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propioniloxi)-1,1-dimetiletil]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecano.

15. Los ésteres del ácido β -(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxietyl)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietyl)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.

16. Los ésteres del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilacético con alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxietyl)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietyl)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.

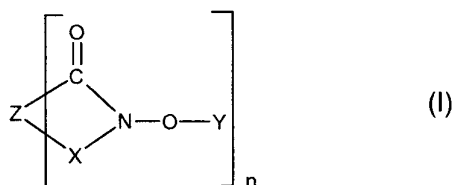
17. Las amidas del ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico por ejemplo N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)hexametilendiamida, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)trimetilendiamida, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidrazida, N,N'-bis[2-(3-[3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil]propioniloxi)etil]oxamida (Naugard® XL-1, suministrado por Uniroyal).

18. El ácido ascórbico (vitamina C)

19. Antioxidantes amínicos, 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-toluenosulfamilo)difenilamina, N,N'-dimetil-N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, difenilamina, N-alildifenilamina, 4-isopropoxidifenilamina, N-fenil-1-naftilamina, N-(4-terc-octilfenil)-1-naftilamina, N-fenil-2-naftilamina, difenilamina octilada, por ejemplo p,p'-di-terc-octildifenilamina, 4-n-butilaminofenol, 4-butilaminofenol, 4-nonanoilaminofenol, 4-dodecanoilaminofenol, 4-octadecanoilaminofenol, bis(4-metoxifenil)amina, 2,6-di-terc-butil-4-dimetilamino-metilfenol, 2,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilmetano, N,N,N',N'-tetra-metil-4,4'-diaminodifenilmetano, 1,2-bis[(2-metilfenil)amino]etano, 1,2-bis(fenil-amino)propano, (o-tolil)biguanida, bis[4-(1',3'-dimetilbutil)fenil]amina, N-fenil-1-naftilamina terc-octilada, una mezcla de terc-butil/terc-octildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de nonildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de dodecildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de isopropil/isohexildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de terc-butildifenilaminas mono- y dialquiladas, 2,3-dihidro-3,3-di-metil-4H-1,4-benzotiazina, fenotiazina, una mezcla de terc-butil/terc-octilfenotiazinas mono- y dialquiladas, una mezcla de terc-octil-fenotiazinas mono- y dialquiladas, N-alilfenotiazina, N,N,N',N'-tetrafenil-1,4-diaminobut-2-eno.
20. 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol, 2-(3',5'-di-terc-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(5'-terc-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-terc-butil-2'-hidroxifenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-sec-butil-5'-terc-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-4'-octiloxifenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-terc-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3',5'-bis-(α,α -dimetilbencil)-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxycarboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-5'-[2-(2-etilhexiloxi)-carboniletil]-2'-hidroxifenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxycarboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxycarboniletil)fenil)benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxycarboniletil)fenil)benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-5'-[2-(2-etilhexiloxi)carboniletil]-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3'-dodecil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-isooctiloxycarboniletil)fenil)benzotriazol, 2,2'-metilenbis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-benzotriazol-2-ilfenil]; el producto de transesterificación de 2-[3'-terc-butil-5'-(2-metoxycarboniletil)-2'-hidroxifenil]-2H-benzotriazol con polietilenglicol 300; [R-CH₂CH₂COO-CH₂CH₂]₂, en donde R = 3'-terc-butil-4'-hidroxi-5'-2H-benzotriazol-2-ilfenilo, 2-[2'-hidroxi-3'-(α,α -dimetilbencil)-5'-(1,1,3,3-tetrametil-butil)-fenil]-benzotriazol; 2-[2'-hidroxi-3'-(1,1,3,3-tetrametil-butil)-5'-(α,α -dimetil-bencil)-fenil]benzotriazol.
21. 2-hidroxibenzofenonas, por ejemplo los derivados 4-hidroxi, 4-metoxi, 4-octiloxi, 4-deciloxi, 4-dodeciloxi, 4-benciloxi, 4,2',4'-trihidroxi y 2'-hidroxi-4,4'-dimetoxi.
22. Esteres de ácidos benzoicos sustituidos y no sustituidos, por ejemplo salicilato de 4-terc-butil-fenilo, salicilato de fenilo, salicilato de octilfenilo, dibenzoilresorcinol, bis(4-terc-butilbenzoi)resorcinol, benzoilresorcinol, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de 2,4-di-terc-butilfenilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de hexadecilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de octadecilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de 2-metil-4,6-di-terc-butilfenilo.
23. Acrilatos, por ejemplo etil α -ciano- β,β -difenilacrilato, isooctil α -ciano- β,β -difenilacrilato, metil α -carbometoxicinnamato, metil α -ciano- β -metil-p-metoxicinnamato, butil α -ciano- β -metil-p-metoxi-cinnamato, metil α -carbometoxi-p-metoxicinnamato, N-(β -carbometoxi- β -cianovinil)-2-metilindolina, neopentil tetra(α -ciano- β,β -difenilacrilato).
24. Aminas estéricamente impedidas, por ejemplo éster del ácido carbónico de bis(1-undeciloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)succinato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato, bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil) n-butil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilmalonato, el condensado de 1-(2-hidroxietil)-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y el ácido succínico, condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-terc-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)nitrilotriacetato, tetraquis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butanotetracarboxilato, 1,1'-(1,2-etanodil)-bis(3,3,5,5-tetrametilpiperazinona), 4-benzoi-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-terc-butilbencil)malonato, 3-n-octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triaza-espiro-[4.5]-decano-2,4-diona, bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)sebacato, bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)succinato, condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, el condensado de 2-cloro-4,6-bis(4-n-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, el condensado de 2-cloro-4,6-di-(4-n-butilamino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, 8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaespiro-[4.5]-decano-2,4-diona, 3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)pirrolidin-2,5-diona, 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)pirrolidin-2,5-diona, una mezcla de 4-hexadeciloxi- y 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, un condensado de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-ciclohexilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, un condensado de 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina así como 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (N° Reg. CAS [136504-96-6]); un condensado de 1,6-hexanodiamina y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, así como N,N-dibutilamina y 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (N° Reg. CAS [192268-64-7]), N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimida, N-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimida, 2-undecil-7,7,9,9-tetrametil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-espiro-[4.5]-decano, un producto de reacción de 7,7,9,9-tetrametil-2-cicoundecil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-espiro-[4.5]-decano y epiclorhidrina, 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidiloxi-carbonil)-2-(4-metoxifenil)eteno, N,N'-bis-formil-N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina, un diéster del

- ácido 4-metoximetilenmalónico con 1,2,2,6,6-pentametil-4-hidroxipiperidina, poli[metilpropil-3-oxi-4-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)]siloxano, un producto de reacción del copolímero anhídrido del ácido maleico- α -olefina con 2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiperidina o 1,2,2,6,6-pentametil-4-aminopiperidina, 1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-4-octadecanoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 5-(2-etilhexanoil)oximetil-3,3,5-trimetil-2-morfolinona, Sanduvor (Clariant; N° Reg. CAS 106917-31-1), 5-(2-etilhexanoil)oximetil-3,3,5-trimetil-2-morfolinona, el producto de reacción de 2,4-bis[(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-piperidina-4-il) butilamino]-6-cloro-s-triazina con N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina, 1,3,5-tris(N-ciclohexil-N-(2,2,6,6-tetrametilpiperazin-3-ona-4-il)amino)-s-triazina, 1,3,5-tris(N-ciclohexil-N-(1,2,2,6,6-pentametilpiperazin-3-ona-4-il)amino)-s-triazina.
25. Oxamidas, por ejemplo 4,4'-dioctiloxioxanilida, 2,2'-dietoxioxanilida, 2,2'-dioctiloxi-5,5'-di-terc-butoxanilida, 2,2'-didodeciloxi-5,5'-di-terc-butoxanilida, 2-etoxi-2'-etiloxanilida, N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)oxamida, 2-etoxi-5-terc-butil-2'-etoxanilida y su mezcla con 2-etoxi-2'-etil-5,4'-di-terc-butoxanilida, mezclas de oxanilidas o- y p-metoxi-disustituidas y mezclas de oxanilidas o- y p-etoxi-disustituidas.
26. 2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazinas, por ejemplo 2,4,6-tris(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-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-hidroxi-4-propil-oxifenil)-6-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(4-metilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-dodeciloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-trideciloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-butiloxipropoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-octiloxipropiloxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetil)-1,3,5-triazina, 2-[4-(dodeciloxi/trideciloxi-2-hidroxipropoxi)-2-hidroxifenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-dodeciloxipropoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-hexiloxi)fenil-4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-metoxifenil)-4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris[2-hidroxi-4-(3-butoxi-2-hidroxi-propoxi)fenil]-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxifenil)-4-(4-metoxifenil)-6-fenil-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-[3-(2-etilhexil-1-oxi)-2-hidroxipropiloxi]fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2,4-bis(4-[2-etilhexiloxi]-2-hidroxifenil)-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina;
- 25 - aditivos de procesamiento tales como aditivos antideslizantes/antibloqueantes, plastificantes, abrillantadores ópticos, agentes antiestáticos y agentes de expansión;
- los antioxidantes pueden estar presentes en cantidades para estabilizar el polímero durante la etapa de procesamiento y formación, no obstante con el fin de prevenir la degradación son poco deseables grandes cantidades.
- 30 La presente invención se refiere a una composición que comprende un aditivo orgánico de oxidación a base de una oximiida cíclica de la fórmula (I)



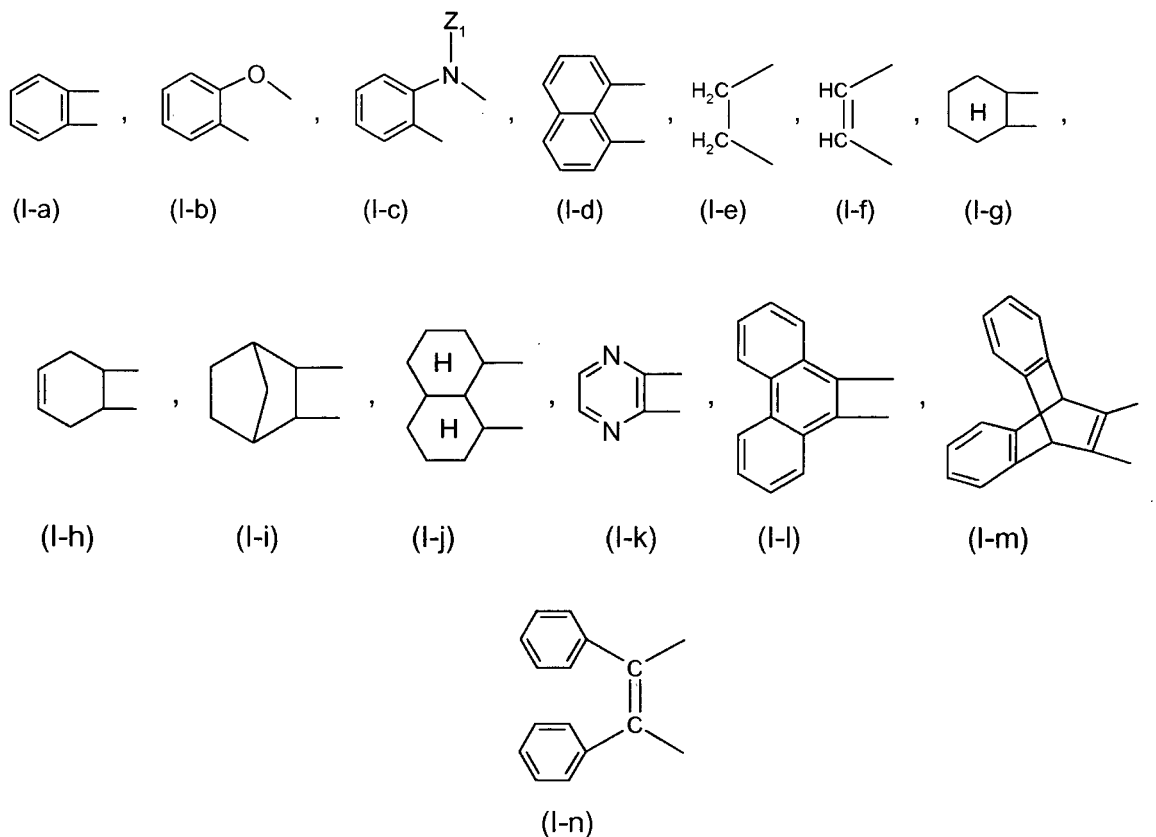
en la que

- n es 1, 2 o 4;
- 35 X es $>C=O$, $>S(O)_2$ o $>C(X_1)(X_2)$;
- X₁ y X₂ independientemente entre sí son hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₁₂ no sustituido o sustituido por 1, 2 o 3 alquilos C₁-C₄ iguales o diferentes; o fenilo no sustituido o sustituido por 1, 2 o 3 alquilos C₁-C₄;
- Y es alquilo C₁-C₃₀, alqueno C₂-C₃₀, cicloalquilo C₃-C₁₂ no sustituido o sustituido por 1, 2 o 3 alquilos C₁-C₄; un hidrocarbilo bicíclico o tricíclico que
- 40 tiene de 6 a 10 átomos de carbono, fenilalquilo C₇-C₉ no sustituido o sustituido sobre el fenilo por 1, 2 o 3 alquilos C₁-C₄; difenilmetilo no sustituido o sustituido sobre el fenilo por 1, 2 o 3 alquilos C₁-C₄; trifenilmetilo no sustituido o sustituido sobre el fenilo por 1, 2 o 3 alquilos C₁-C₄; acilo C₂-C₃₀, -COOY₀, sulfonilo C₁-C₃₀, -Si(Y₁)₃ o -Si(OY₂)₃;
- Y₀, Y₁ e Y₂ independientemente entre sí son hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, alqueno C₃-C₁₈, cicloalquilo C₃-C₁₂ que está no sustituido o sustituido por 1, 2 o 3 alquilos C₁-C₄; fenilo que está no sustituido o sustituido por 1, 2 o 3 alquilos C₁-C₄;
- 45 alquilos C₁-C₄; o fenilalquilo C₇-C₉ que está no sustituido o sustituido sobre el fenilo por 1, 2 o 3 alquilos C₁-C₄;
- y
- Z es un radical orgánico;
- con la condición de que
- cuando Y es alquilo C₁-C₃₀, alqueno C₂-C₃₀ o sulfonilo C₁-C₃₀, el componente (A) es un homo- o copolímero de
- 50 poliolefina o una mezcla de un homo- o copolímero de poliolefina con otro polímero sintético.

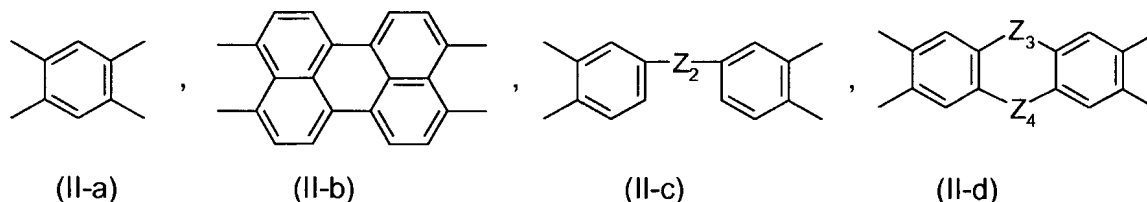
El radical Y es distinto del hidrógeno.

De acuerdo con una de las realizaciones preferidas, Z es un radical orgánico que contiene uno o más grupos aromáticos.

Cuando n es 1, Z es en particular un grupo de la fórmula (I-a), (I-b), (I-c), (I-d), (I-e), (I-f), (I-g), (I-h), (I-i), (I-j), (I-k), (I-l), (I-m) o (I-n)

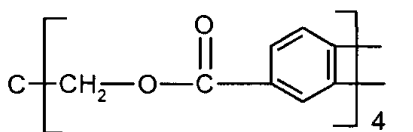


- 5 los anillos aromáticos de las fórmulas (I-a) a (I-d) y (I-k) a (I-n) y los restos de las fórmulas (I-e) a (I-j) están opcionalmente sustituidos por uno o más radicales seleccionados del grupo que consiste en hidroxilo, alquilo C₁-C₃₀, alquilo C₁-C₃₀, alqueno C₂-C₃₀, alqueno C₂-C₃₀, cicloalquilo C₃-C₁₂ no sustituido o sustituido por 1, 2 o 3 alquilo C₁-C₄; cicloalquilo C₃-C₁₂ no sustituido o sustituido por 1, 2 o 3 alquilo C₁-C₄; arilo C₆-C₁₈, arilo C₆-C₁₈, carboxilato C₂-C₃₀, carboxamida C₂-C₃₀, acilo C₁-C₃₀, sulfonilo C₁-C₃₀, -S-Z₁₀₀, -S(O)₂(N(Z₁₀₁)₂), -N(Z₁₀₂)₂, -F, -Cl, -Br, -NO₂ o -COOH;
- 10 Z₁₀₀, Z₁₀₁, Z₁₀₂ y Z₁ independientemente entre sí son hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, alqueno C₃-C₁₈, cicloalquilo C₃-C₁₂ que está no sustituido o sustituido por 1, 2 o 3 alquilo C₁-C₄; fenilo que está no sustituido o sustituido por 1, 2 o 3 alquilo C₁-C₄; o fenilalquilo C₇-C₉ que está no sustituido o sustituido sobre el fenilo por 1, 2 o 3 alquilo C₁-C₄; y cuando n es 2, Z es en particular un grupo de la fórmula (II-a), (II-b), (II-c) o (II-d),



- 15 los anillos aromáticos de las fórmulas (II-a) a (II-c) están opcionalmente sustituidos por uno o más radicales seleccionados del grupo que consiste en hidroxilo, alquilo C₁-C₃₀, alquilo C₁-C₃₀, alqueno C₂-C₃₀, alqueno C₂-C₃₀, cicloalquilo C₃-C₁₂ no sustituido o sustituido por 1, 2 o 3 alquilo C₁-C₄; cicloalquilo C₃-C₁₂ no sustituido o sustituido por 1, 2 o 3 alquilo C₁-C₄; arilo C₆-C₁₈, arilo C₆-C₁₈, carboxilato C₂-C₃₀, carboxamida C₂-C₃₀, acilo C₁-C₃₀, sulfonilo C₁-C₃₀, -S-Z₁₀₀, -S(O)₂(N(Z₁₀₁)₂), -N(Z₁₀₂)₂, -F, -Cl, -Br, -NO₂ o -COOH;
- 20 Z₂ es >C=O, -O-, -S-, >N-R₁, >S=O o -S(O)₂-, diacilo C₃-C₃₀, di(acilo) C₃-C₃₀, dicarboxilato C₃-C₄₅, di(carboxamida) C₃-C₄₅, diamina o diamida;
- 25 Z₃ y Z₄ independientemente entre sí son >C=O, -O-, -S-, >N-R₂, >S=O o -S(O)₂-;
- R₁ y R₂ independientemente entre sí son hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, alqueno C₃-C₁₈, cicloalquilo C₃-C₁₂ que está no sustituido o sustituido por 1, 2 o 3 alquilo C₁-C₄; fenilo que está no sustituido o sustituido por 1, 2 o 3 alquilo C₁-C₄; o fenilalquilo C₇-C₉ que está no sustituido o sustituido sobre el fenilo por 1, 2 o 3 alquilo C₁-C₄;

cuando n es 4, Z es un grupo de la fórmula (III-a)



(III-a)

5 Ejemplos de alquilo que tienen hasta 30 átomos de carbono son metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, 2-etilbutilo, n-pentilo, isopentilo, 1-metilpentilo, 1,3-dimetilbutilo, n-hexilo, 1-metilhexilo, n-heptilo, isoheptilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1-metilheptilo, 3-metilheptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, 1,1,3-trimetilhexilo, 1,1,3,3-tetrametilpentilo, nonilo, decilo, undecilo, 1-metilundecilo, dodecilo, 1,1,3,3,5,5-hexametilhexilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo y eicosilo. En general, se prefiere el alquilo C₁-C₂₀, y en particular el alquilo C₄-C₂₀ o alquilo C₆-C₂₀. Z₁, R₁ y R₂ independientemente entre sí son, por ejemplo, alquilo C₁-C₄.

10 Ejemplos de alquilo C₁-C₃₀ son metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, n-butoxi, sec-butoxi, isobutoxi, terc-butoxi, 2-etilbutoxi, n-pentilo, isopentilo, 1-metilpentilo, 1,3-dimetilbutilo, n-hexilo, 1-metilhexilo, n-heptilo, isoheptilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1-metilheptilo, 3-metilheptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, 1,1,3-trimetilhexilo, 1,1,3,3-tetrametilpentilo, nonilo, decilo, undecilo, 1-metilundecilo, dodecilo, 1,1,3,3,5,5-hexametilhexilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo y eicosilo. Se prefiere el alquilo C₁-C₂₀.

15 Ejemplos de alqueno que tienen hasta 30 átomos de carbono son alilo, 2-metilalo, butenilo, pentenilo, hexenilo y oleilo. El átomo de carbono en posición 1 preferentemente está saturado. El alqueno C₃-C₁₈ es particularmente preferido.

Ejemplos de alqueno C₂-C₃₀ son alilo, 2-metilalo, butenilo, pentenilo, hexenilo y oleilo. El alqueno C₃-C₁₈ es particularmente preferido.

20 Ejemplos de cicloalquilo C₃-C₁₂ no sustituido o sustituido por 1, 2 o 3 alquilo C₁-C₄ son ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclododecilo y 2-metilciclohexilo. Se prefiere el cicloalquilo C₅-C₆ no sustituido o sustituido por metilo.

25 Ejemplos de cicloalquilo C₃-C₁₂ no sustituido o sustituido por 1, 2 o 3 alquilo C₁-C₄ son ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclododecilo y 2-metilciclohexilo. Se prefiere el cicloalquilo C₅-C₆ no sustituido o sustituido por metilo.

Ejemplos de cicloalqueno C₅-C₁₂ no sustituido o sustituido por 1, 2 o 3 alquilo C₁-C₄ son ciclohexenilo y metilciclohexenilo.

Ejemplos de arilo C₆-C₁₈ son fenilo y naftilo que opcionalmente pueden estar sustituidos. Se prefiere el fenilo no sustituido o sustituido.

30 Ejemplos de fenilo sustituido por 1, 2 o 3 alquilo C₁-C₄ son 4-metilfenilo, 2-etilfenilo, 4-etilfenilo, 4-isopropilfenilo, 4-terc-butilfenilo, 4-sec-butilfenilo, 4-isobutilfenilo, 3,5-dimetilfenilo, 3,4-dimetilfenilo, 2,4-dimetilfenilo, 2,6-dietilfenilo, 2-etil-6-metilfenilo y 2,6-diisopropilfenilo.

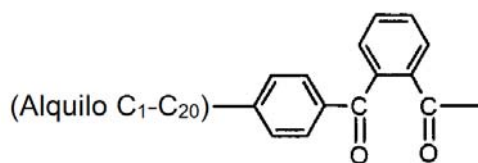
35 Ejemplos de arilo C₆-C₁₈ son fenilo y naftilo que opcionalmente pueden estar sustituidos. Se prefiere el fenilo no sustituido o sustituido por 1, 2 o 3 alquilo C₁-C₄. Son particularmente preferidos el 4-metilfenilo, 2-etilfenilo, 4-etilfenilo, 4-isopropilfenilo, 4-terc-butilfenilo, 4-sec-butilfenilo, 4-isobutilfenilo, 3,5-dimetilfenilo, 3,4-dimetilfenilo, 2,4-dimetilfenilo, 2,6-dietilfenilo, 2-etil-6-metilfenilo y 2,6-diisopropilfenilo.

Un ejemplo de difenilmetilo sustituido sobre el fenilo por 1, 2 o 3 alquilo C₁-C₄ es di[metil-fenil]metilo.

Un ejemplo de trifenilmetilo sustituido sobre el fenilo por 1, 2 o 3 alquilo C₁-C₄ es tris[metil-fenil]metilo.

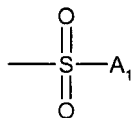
40 Ejemplos de fenilalquilo C₇-C₉ no sustituido o sustituido sobre el fenilo por 1, 2 o 3 alquilo C₁-C₄ son bencilo, 2-feniletilo, metilbencilo, dimetilbencilo, trimetilbencilo y terc-butilbencilo.

Ejemplos de acilo que tienen hasta 30 átomos de carbono son alcanilo C₂-C₃₀, alqueno C₃-C₃₀ y benzoilo no sustituido o sustituido. Se prefieren el alcanilo C₂-C₂₀, alqueno C₃-C₂₀ y benzoilo sustituido. Ejemplos más específicos son el acetilo, propionilo, butirilo, pentanoilo, hexanoilo, octanoilo, benzoilo, acrililo y crotonilo. Son particularmente preferidos un grupo de la fórmula

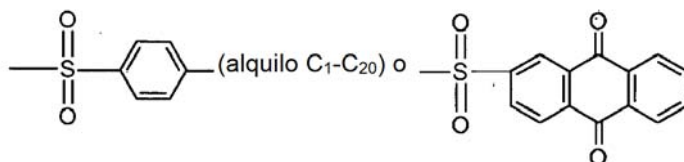


así como alcanilo C_2-C_{20} y alquenoilo C_3-C_{20} .

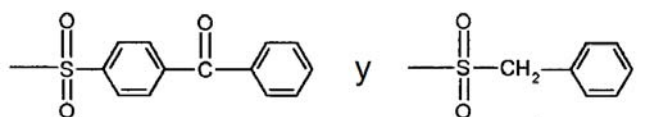
Un ejemplo preferido de sulfonilo C_1-C_{30} es el grupo



- 5 en el que A_1 es alquilo C_1-C_{30} , alquenoilo C_3-C_{30} , cicloalquilo C_3-C_{12} que está no sustituido o sustituido por 1, 2 o 3 alquilos C_1-C_4 ; fenilo no sustituido o sustituido por 1, 2 o 3 alquilos C_1-C_{20} ; o fenilalquilo C_7-C_9 que está no sustituido o sustituido sobre el fenilo por 1, 2 o 3 alquilos C_1-C_4 . Un radical particularmente preferido es

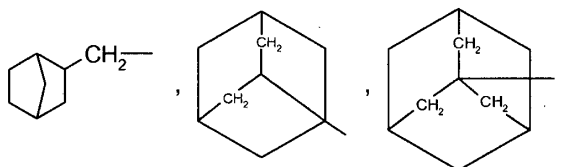


que opcionalmente puede estar sustituido. Ejemplos adicionales de sulfonilo son

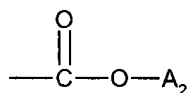


10

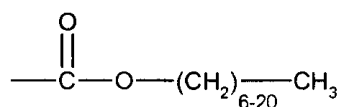
Ejemplos de un hidrocarbilo bicíclico o tricíclico que tiene de 6 a 10 átomos de carbono son



Un ejemplo preferido de carboxilato C_2-C_{30} es el grupo



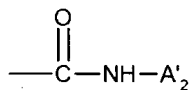
- 15 en el que A_2 es alquilo C_1-C_{29} , alquenoilo C_3-C_{18} , cicloalquilo C_3-C_{12} que está no sustituido o sustituido por 1, 2 o 3 alquilos C_1-C_4 ; fenilo no sustituido o sustituido por 1, 2 o 3 alquilos C_1-C_4 ; o fenilalquilo C_7-C_9 que está no sustituido o sustituido sobre el fenilo por 1, 2 o 3 alquilos C_1-C_4 .



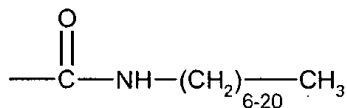
es particularmente preferido.

20

Un ejemplo preferido de carboxamida C₂-C₃₀ es el grupo



en el que A'₂ tiene una de las definiciones de A₂.

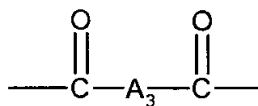


5 es particularmente preferido.

Ejemplos preferidos de aciloxi C₂-C₃₀ son alcanoiloxi C₂-C₂₀, alquenoiloxi C₃-C₂₀ y benzoiloxi sustituido. El acetiloxi, propioniloxi, butiriloxi, pentanoiloxi, hexanoiloxi, octa-noiloxi, benzoiloxi, acriloloxi y crotonoiloxi son ejemplos más específicos. Son particularmente preferidos el alcanoiloxi C₂-C₂₀, alquenoiloxi C₃-C₂₀ y benzoiloxi.

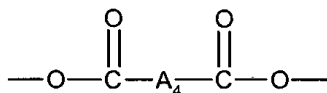
Un ejemplo preferido de diacilo C₃-C₃₀ es el grupo

10



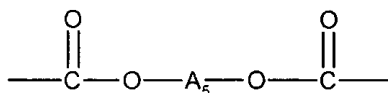
en el que A₃ es alquileno C₂-C₂₀, alquileno C₂-C₂₀ interrumpido por oxígeno, azufre o >N-R₃ con R₃ que tiene uno de los significados de R₁; alquilenilo C₂-C₁₂, alquinileno C₂-C₁₂, cicloalquileno C₅-C₁₂, cicloalquileno C₅-C₁₂-(alquileno C₁-C₄)-cicloalquileno C₅-C₁₂, alquileno C₁-C₄-(cicloalquileno C₅-C₁₂)-alquileno C₁-C₄, fenileno, fenileno-(alquileno C₁-C₄)-fenileno o alquileno C₁-C₄-fenileno-alquileno C₁-C₄.

15 Un ejemplo preferido de di(aciloxi) C₃-C₃₀ es el grupo

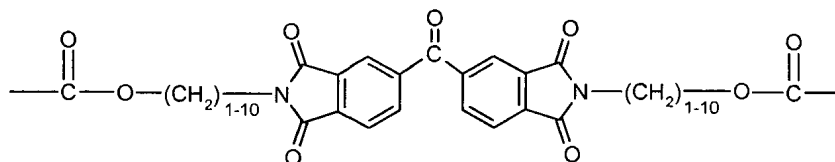


en el que A₄ tiene una de las definiciones de A₃.

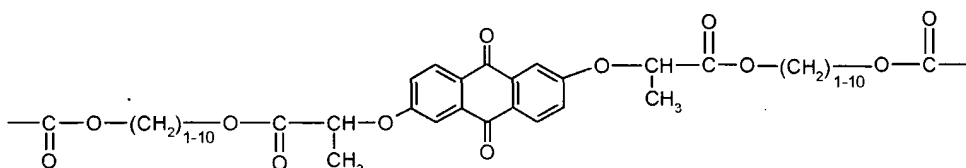
Un ejemplo preferido de dicarboxilato C₃-C₄₅ es el grupo



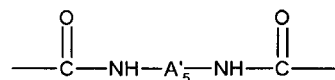
20 en el que A₅ tiene una de las definiciones de A₃. Un ejemplo preferido adicional es



o

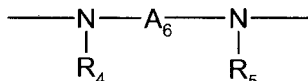


Un ejemplo preferido de di(carboxamida) C₃-C₄₅ es el grupo



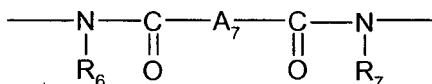
en el que A'₅ tiene una de las definiciones de A₃.

Un ejemplo preferido de diamina es el grupo



- 5 en el que R₄ y R₅ independientemente entre sí tienen uno de los significados de R₁ y A₆ tiene uno de los significados de A₃.

Un ejemplo preferido de diamida es el grupo



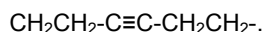
- 10 en el que R₆ y R₇ independientemente entre sí tienen una de las definiciones de R₁ y A₇ tiene una de las definiciones de A₃.

Ejemplos de alquileo que tienen hasta 20 átomos de carbono son etileno, propileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno, hexametileno, octametileno, decametileno y dodecametileno.

- 15 Ejemplos de alquileo que tienen hasta 20 átomos de carbono y que están interrumpidos por oxígeno, azufre o >N-R₃ son 3-oxapentano-1,5-diilo, 4-oxaheptano-1,7-diilo, 3,6-dioxaoctano-1,8-diilo, 4,7-dioxadecano-1,10-diilo, 4,9-dioxadodecano-1,12-diilo, 3,6,9-trioxaundecano-1,11-diilo, 4,7,10-trioxatridecano-1,13-diilo, 3-tiapentano-1,5-diilo, 4-tiaheptano-1,7-diilo, 3,6-ditiaoctano-1,8-diilo, 4,7-ditiadecano-1,10-diilo, 4,9-ditiadodecano-1,12-diilo, 3,6,9-tritiaundecano-1,11-diilo, 4,7,10-tritiatridecano-1,13-diilo y -CH₂CH₂CH₂-N(R₃)-CH₂CH₂-N(R₃)-CH₂CH₂CH₂-, en particular -CH₂CH₂CH₂-N(CH₃)-CH₂CH₂-N(CH₃)-CH₂CH₂CH₂-.

- 20 Un ejemplo de alquilenilo C₂-C₁₂ es 3-hexenileno.

Un ejemplo de alquinileno C₂-C₁₂ es



Se prefiere el alquinileno C₆-C₁₂.

Un ejemplo de cicloalquileo C₅-C₁₂ es ciclohexileno.

- 25 Ejemplos de cicloalquileo C₅-C₁₂-(alquileo C₁-C₄)-cicloalquileo C₅-C₁₂ son metilendiciclohexileno y isopropilidenciclohexileno.

Un ejemplo de alquileo C₁-C₄-(cicloalquileo C₅-C₁₂)-alquileo C₁-C₄ es ciclohexilendimetileno.

Un ejemplo de fenileno-(alquileo C₁-C₄)-fenileno es metilendifenileno.

Un ejemplo de alquileo C₁-C₄-fenileno-alquileo C₁-C₄ es fenilendimetileno.

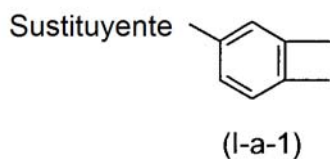
- 30 Ejemplos preferidos del radical X son >C=O, >S(O)₂, >CH₂, >C(CH₃)₂ y >C(fenilo)₂.

X como >C=O es particularmente preferido.

n es preferentemente 1 o 2,

Para n = 1, Z es preferentemente un grupo de la fórmula (I-a) o (I-d), y para n = 2, Z es preferentemente un grupo de la fórmula (II-a) o (II-c).

- 35 Un ejemplo preferido del grupo (I-a) es el resto de la fórmula (I-a-1).

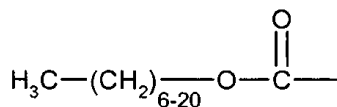


Realizaciones particularmente preferidas de la presente invención son:

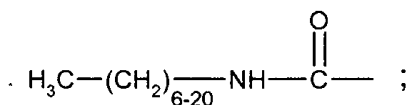
1) Un artículo polimérico tal como se ha definido anteriormente, en el que Y es hidrógeno y cuando n es 1, Z es un grupo de la fórmula (I-b), (I-c), (I-d), (I-j), (I-k), (I-l), (I-n) o (I-m), y cuando n es 2, Z es un grupo de la fórmula (II-a), (II-b), (II-c) o (II-d).

2) Un artículo polimérico tal como se ha definido anteriormente, en el que cuando n es 1, Z es un grupo de la fórmula (I-a) no sustituido o sustituido por carboxilato C₂-C₃₀ o carboxamida C₂-C₃₀; y cuando n es 2, Z es un grupo de la fórmula (II-a) o (II-c).

3) Un artículo polimérico tal como se ha definido anteriormente, en el que cuando n es 1, Z es un grupo de la fórmula (I-a) sustituido sobre el anillo aromático por -COOH, un alquilcarboxilato C₈-C₂₂ de la fórmula

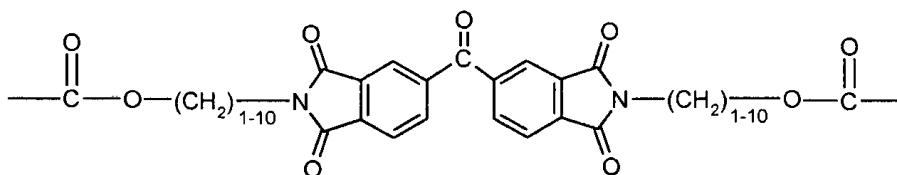
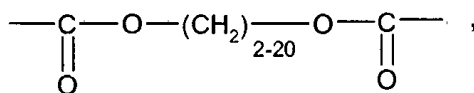


o una alquilcarboxamida C₈-C₂₂ de la fórmula

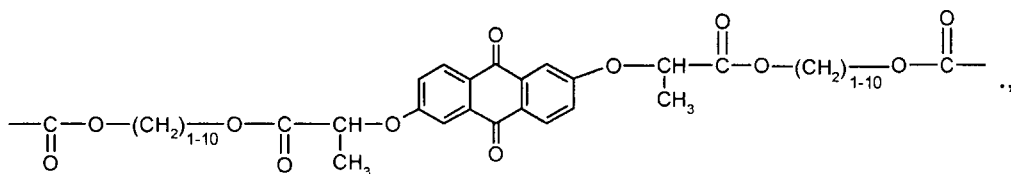


o un grupo de la fórmula (I-d); y

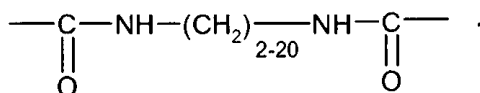
cuando n es 2, Z es un grupo de la fórmula (II-c) en el que Z₂ es un dicarboxilato de la fórmula



o



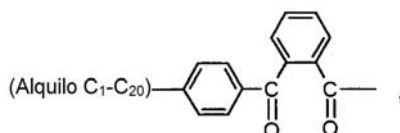
o a di(carboxamida) de la fórmula



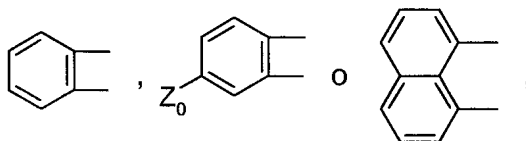
4) Un artículo polimérico tal como se ha definido anteriormente, en el que Y es alquilo C₁-C₃₀, fenilalquilo C₇-C₉ no sustituido o sustituido sobre el fenilo por 1, 2 o 3 alquilos C₁-C₄; trifenilmetilo no sustituido o sustituido sobre el fenilo por 1, 2 o 3 alquilos C₁-C₄; acilo C₂-C₃₀, -COOY₀, sulfonilo C₁-C₃₀ o -Si(Y₁)₃; e Y₀ e Y₁ son alquilo C₁-C₁₈ o fenilo que está no sustituido o sustituido por 1, 2 o 3 alquilos C₁-C₄.

5) Un artículo polimérico tal como se ha definido anteriormente, en el que n es 1 o 2, y cuando n es 1, Z es un grupo de la fórmula (I-a) o (I-d), los anillos aromáticos de la fórmula (I-a) o (I-d) están opcionalmente sustituidos por carboxilato C₂-C₃₀ o -COOH; cuando n es 2, Z es un grupo de la fórmula (II-a) o (II-c), y Z₂ es >C=O o dicarboxilato C₃-C₄₅.

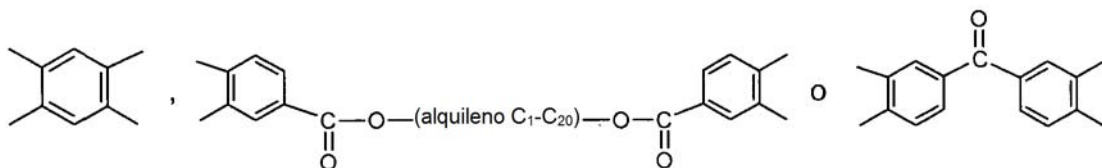
6) Un artículo polimérico tal como se ha definido anteriormente, en el que n es 1 o 2; Y es alquilo C₁-C₃₀, trifenilmetilo, bencilo, alcanoilo C₂-C₃₀,



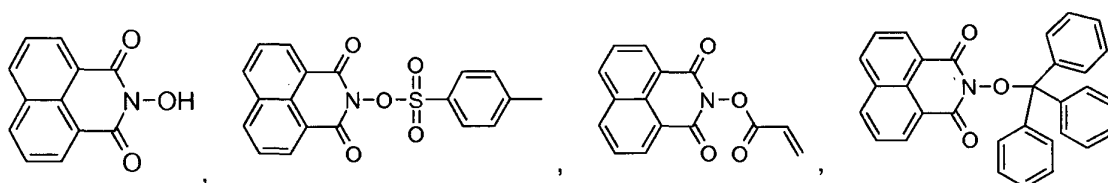
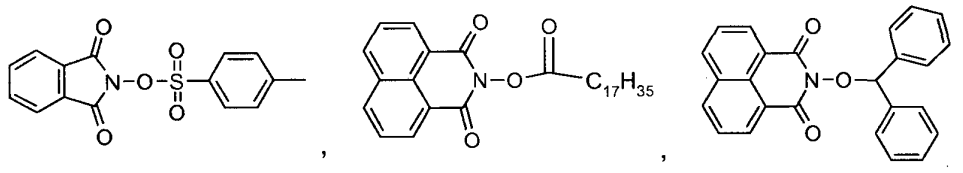
-COOY₀ con Y₀ que es alquilo C₁-C₁₈; tosilo o terc-butildifenilsilanilo, y cuando n es 2, Y adicionalmente es hidrógeno; cuando n es 1, Z es un grupo de la fórmula

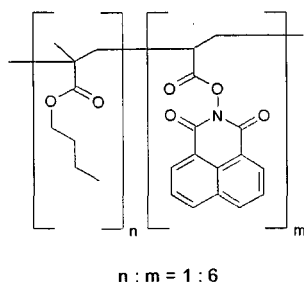


Z₀ es COOH o -COO-(alquilo C₁-C₂₀); cuando n es 2, Z es un grupo de la fórmula



7) Un artículo polimérico tal como se ha definido anteriormente, en el que el componente (B) es un compuesto de la fórmula





La síntesis de los ejemplos mencionados se puede llevar a cabo de la mejor forma como se describe en los siguientes ejemplos. Los ejemplos ilustran la invención con mayor detalle. Todos los porcentajes y partes son en peso, a menos que se indique lo contrario.

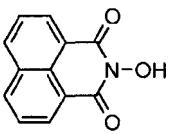
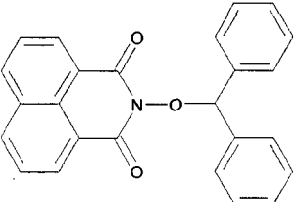
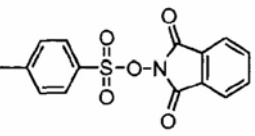
La incorporación de los diversos aditivos se realiza mejor en una etapa de composición térmica, mezclando profusamente los aditivos de oxidación y aditivos opcionales, seguido por extrusión de la mezcla física a temperatura elevada. Normalmente para esta etapa se usa un extrusor con una configuración de hélices adecuada. Los aditivos también se pueden añadir en forma de lote maestro confeccionado previamente de una manera diferente. Para la producción del artículo deseado se puede usar cualquier máquina apropiada, dependiendo de la forma final del artículo, por ejemplo un extrusor soplado en el caso de películas, una máquina de extrusión por moldeo en el caso de láminas o una máquina de moldeo por inyección.

Aditivos oxidantes: Accesibilidad de los materiales de partida:

Los materiales de partida para los ejemplos 1-6 mencionados son compuestos disponibles en el mercado, por ejemplo,

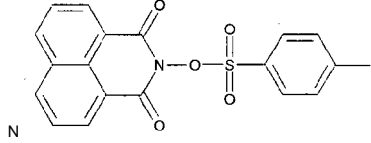
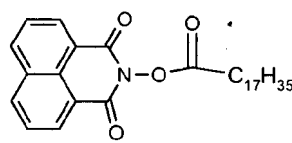
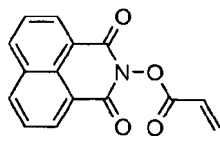
N-hidroxi ftalimida
 Dianhídrido piromelítico
 Anhídrido ftálico
 N-dodecibenceno
 Clorhidrato de hidroxilamina
 Estearato de manganeso
 Poli-alfa-pineno
 Poli-beta-pineno
 Poli-limoneno
 Otros núcleos base que se pueden utilizar son:
 Anhídrido trimelítico
 N-hidroxi-1,8-ftalimida
 Ácido perilentetracarboxílico
 Sacarina

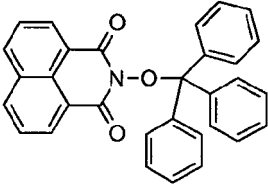
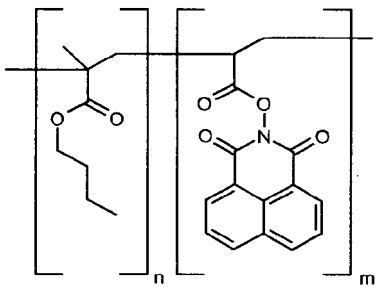
Las modificaciones se llevaron a cabo con compuestos disponibles en el mercado, tales como cloruro de estearoilo
 cloruro de p-toluensulfonilo
 cloruro de tritilo

Ejemplo	Ejemplo comparativo 1	2	3
Estructura			
Punto de fusión	285-288 °C	209-216 °C	157-164 °C
PM (g/mol)	213,19	379,42	317,32

(continuación)

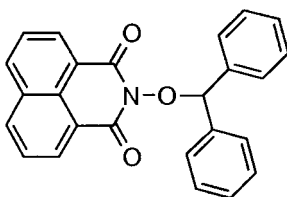
Ejemplo	Ejemplo comparativo 1	2	3
Datos de análisis termogravimétrico/pérdida de peso	210 °C: 0,34% 260 °C: 2,92% 300 °C: 21,41 %	210 °C: 0,23 % 260 °C: 1,35% 300 °C: 11,11 %	210°C: 0,80% 260°C: 3,92% 300°C: 59,62%

Ejemplo	4	5	6
Estructura			
Punto de fusión	232-239 °C	76-81 °C	159-166 °C
PM (g/mol)	367,38	479,67	276,24
Datos de análisis termogravimétrico/pérdida de peso	210 °C: 0,18% 260 °C: 0,24 % 300 °C: 28,86%	210 °C: 0,01 % 260 °C: 2,24 % 300 °C: 19,68%	210 °C: 1,24% 260 °C: 3,23 % 300 °C: 7,81 %

Ejemplo	7	8
Estructura		 $n : m = 1 : 6$
Punto de fusión	274-277°C	94-98°C
PM (g/mol)	455,52	Mn:4043; PM: 7432
Datos de análisis termogravimétrico/pérdida de peso	210°C: 0,11 % 260°C: 2,16% 300°C: 13,86%	210°C: 1,28% 260°C: 6,19% 300°C: 43,39%

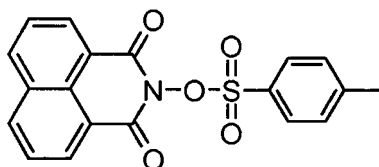
- 5 Los compuestos de los siguientes ejemplos 1, 3 y 5 se han preparado siguiendo los procedimientos desvelados en el documento WO 2007/028731 A1.

Ejemplo 2: Difeniloxi-1,8-naftalimida



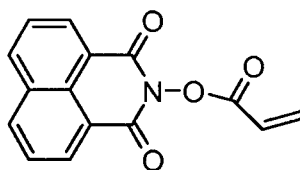
Un matraz de fondo redondo de cuatro bocas, equipado con un agitador mecánico, un termopar, un embudo de goteo y un condensador se carga sucesivamente con 200 ml de DMA, 17,8 g de trietilamina y 24,9 g de difenilclorometano y 25 g de N-hidroxi-1,8-naftalimida. A continuación la mezcla agitada se calienta a 90 °C durante 8 horas. La mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y el precipitado se separa por filtración de la solución, se lava con agua varias veces y se seca en horno al vacío a 100 °C. El producto se obtuvo en forma de un sólido blanco.

Ejemplo 4: N-p-tolueno-4-sulfoniloxinaftalimida



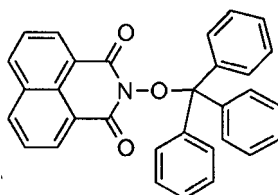
Un matraz de fondo redondo de cuatro bocas, equipado con un agitador mecánico, un termopar, un embudo de goteo y un condensador se carga sucesivamente con 200 ml de THF, 17,8 g de trietilamina y 25 g de N-hidroxi-1,8-naftalimida. A esta mezcla agitada a continuación se le añade lentamente, a temperatura ambiente, 23,5 g de cloruro de p-toluenosulfonilo; a continuación la reacción se calienta a temperatura de reflujo durante 4 horas. La mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente, el precipitado se separa por filtración de la solución, se lava con agua varias veces y se seca en horno al vacío a 100 °C. El producto se obtuvo en forma de un sólido blanco.

Ejemplo 6: Acriloxi-1,8-naftalimida

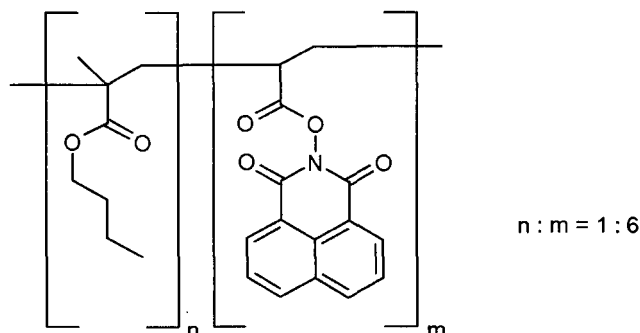


Un matraz de fondo redondo de cuatro bocas, equipado con un agitador mecánico, un termopar, un embudo de goteo y un condensador se carga sucesivamente con 500 ml de THF, 11,44 g de trietilamina y 20 g de N-hidroxi-1,8-naftalimida. Se añaden lentamente a la mezcla 9,34 g de cloruro de acrililo y la reacción se agita a temperatura ambiente durante 16 horas. El precipitado blanco se separa por filtración y el disolvente se elimina a presión reducida para dar un sólido naranja que se cristaliza en 200 ml de isopropanol como un sólido blanco y se seca en horno al vacío a 100 °C.

Ejemplo 7: Tri-(tritoloxi)-1,8-naftalimida



Un matraz de fondo redondo de cuatro bocas, equipado con un agitador mecánico, un termopar, un embudo de goteo y un condensador se carga sucesivamente con 25,0 g de N-hidroxi-1,8-naftalimida, 17,76 g de trietilamina en 200 ml de DMF. Se añaden lentamente a la mezcla 32,69 g de cloruro de tritilo y la reacción se agita a temperatura ambiente durante 16 horas. El precipitado blanco se filtra y se lava con H₂O, hexano, THF y finalmente se seca en horno al vacío a 100 °C.

Ejemplo 8:

Un matraz de fondo redondo de cuatro bocas, equipado con un agitador mecánico, un termopar, un embudo de goteo y un condensador se carga sucesivamente con 20,0 g de compuesto 6, 63,86 g de butilmetacrilato y 4,0 g de AIBN en 400 ml de THF. La mezcla se calienta a reflujo durante 4 horas. A continuación se retira el disolvente y el sólido se disuelve en 400 ml de CH_2Cl_2 , se lava con H_2O y la fase orgánica se seca sobre Na_2SO_4 . El disolvente se retira para dar un sólido de color amarillo claro que se lava con 100 ml de MeOH frío y finalmente se seca en horno al vacío a 90 °C.

El polietileno de baja densidad Riblene® GP20 se ha obtenido en Polimeri Europa; Dercolyte es un producto de politerpeno obtenido de Les Dérivés Résiniques & Terpéniques; el estearato de manganeso, $\text{Mn}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_x$, se ha adquirido en Shepherd Chemical Company y el Shelf-plus O_2 2400® se ha obtenido en Albis.

Muestra Comparativa 1:

Shelfplus O_2 2400® se mezcló en una relación de 1:1 con el polietileno de baja densidad, Riblene®, de manera que la concentración de hierro final fue del 5,0 % en peso. Los compuestos se prepararon con una extrusora piloto de doble hélice OMC (modelo EBV 19/25, con un diámetro de hélice de 19 mm y una relación de 1:25), y se prepararon películas de un espesor de 50 μm usando un extrusor Collin de moldeo de troquel plano modelo 30 x 25 L/D (30 mm de diámetro de hélice, relación de diámetro/longitud de 1:25).

Muestra comparativa 2:

El 2,0 % de la resina de politerpeno Dercolyte® se mezcló con el polietileno de baja densidad, Riblene®. Los Compuestos y la Película se prepararon como se describe en la Muestra Comparativa 1.

Muestra comparativa 3:

El 0,2 % de estearato de manganeso se mezcló con el polietileno de baja densidad, Riblene®. Los Compuestos y la Película se prepararon como se describe en la Muestra Comparativa 1.

Muestra de la invención 4:

El 2,0 % de la resina de politerpeno Dercolyte®, el 0,2 % de estearato de manganeso y el 0,2 % del Ejemplo 2 se mezclaron con el polietileno de baja densidad, Riblene®. Los Compuestos y la Película se prepararon como se describe en la Muestra Comparativa 1.

Muestra de la invención 5:

El 2,0 % de la resina de politerpeno Dercolyte®, el 0,2 % de estearato de manganeso y el 0,2 % del Ejemplo 3 se mezclaron con el polietileno de baja densidad, Riblene®. Los Compuestos y la Película se prepararon como se describe en la Muestra Comparativa 1.

Muestra de la invención 6:

El 2,0 % de la resina de politerpeno Dercolyte®, el 0,2 % de estearato de manganeso y el 0,2 % del Ejemplo 4 se mezclaron con el polietileno de baja densidad, Riblene®. Los compuestos y la Película se prepararon como se describe en la Muestra Comparativa 1.

Muestra de la invención 7:

El 2,0 % de la resina de politerpeno Dercolyte®, el 0,2 % de estearato de manganeso y el 0,2 % del Ejemplo 5 se mezclaron con el polietileno de baja densidad, Riblene®. Los Compuestos y la Película se prepararon como se describe en la Muestra Comparativa 1.

Muestra de la invención 8:

El 2,0 % de la resina de politerpeno Dercolyte®, el 0,2 % de estearato de manganeso y el 0,2 % del Ejemplo 7 se mezclaron con el polietileno de baja densidad, Riblene®. Los Compuestos y la Película se prepararon como se describe en la Muestra Comparativa 1.

5 Muestra de la invención 9:

El 2,0 % de la resina de politerpeno Dercolyte®, el 0,2 % de estearato de manganeso y el 0,45 % del Ejemplo 8 se mezclaron con el polietileno de baja densidad, Riblene®. Los Compuestos y la Película se prepararon como se describe en la Muestra Comparativa 1.

Muestra de la invención 10:

- 10 El 2,0 % de la resina de politerpeno Dercolyte® y el 0,2 % de estearato de manganeso se mezclaron con el polietileno de baja densidad, Riblene®. Los Compuestos y la Película se prepararon como se describe en la Muestra Comparativa 1.

- 15 A continuación varias alícuotas de la película para cada muestra se expusieron al aire (20,7 % de O₂) en matraces sellados de 500 ml provistos de un septo que permitía la extracción de fracciones de la atmósfera interior para su análisis a diferentes intervalos usando una jeringa. Las mediciones de la concentración de oxígeno se llevaron a cabo utilizando un analizador del espacio libre Mocon Pac Check 450 a lo largo de 28 días. La concentración de hierro real en la Muestra Comparativa 1 se midió mediante ICP-OES (espectrómetro de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo, Perkin Elmer Optima Series 4200DV). Los resultados en términos de ml de O₂/g de captador activo se proporcionan en la Tabla 1.

20 Tabla 1:

Actividad media del captador de oxígeno (ml de O₂/g de captador) para seis películas diferentes de LDPE medida después de 28 días. En el caso de la Muestra Comparativa 1*: g de captador activo = g de hierro en la película. En todos los demás casos, g de captador activo = g de Dercolyte + g de complejo metálico + g de moléculas de nitroxilo

Muestra Comparativa 1*	36
Muestra Comparativa 2	Sin captación detectable de O ₂
Muestra Comparativa 3	Sin captación detectable de O ₂
Muestra de la invención 4	92
Muestra de la invención 5	83
Muestra de la invención 6	72
Muestra de la invención 7	97
Muestra de la invención 8	53
Muestra de la invención 9	88
Muestra de la invención 10	69

Descripción del procedimiento de captación de oxígeno:

- 25 Se midió el espesor de la película y se pesaron 4,0 g de película. La película extruida se dobló y se colocó en un contenedor de vidrio sellado y limpio de 500 ml. Se añadió un vial que contiene 15 ml de agua desionizada para producir una humedad relativa del 100 % en el interior del contenedor de vidrio (únicamente para la Muestra Comparativa 1).

- 30 El contenido de oxígeno en el aire ambiental el día 0 (es decir, igual al contenido de oxígeno inicial en el contenedor de vidrio sellado) se sometió a ensayo y se registró utilizando un analizador de oxígeno Mocon.

Los contenedores de vidrio con las películas de ensayo y los viales de agua se almacenaron a 22 °C (en general, a temperatura ambiente) durante 28 días.

El contenido de oxígeno en los contenedores de vidrio sellados se sometió a ensayo usando un analizador de oxígeno Mocon el día 28 y se registró.

- 35 En función de la concentración de oxígeno medida que queda en el contenedor de vidrio sellado, se ha calculado el volumen de oxígeno absorbido por gramo de captador usando la fórmula:

$$\text{Oxígeno absorbido (ml/g)} = [(\% \text{ O}_2)_i - (\% \text{ O}_2)_f] * 0,01 * V_f / (W_F * W_S / W_B)$$

en la que

(% O₂)_i: Concentración inicial del oxígeno en el contenedor de vidrio sellado (%)
 (% O₂)_f: Concentración de oxígeno en el contenedor de vidrio sellado el día del ensayo (%)
 0,01: Factor de conversión

- 5 V_i: Volumen de aire libre del contenedor de vidrio sellado (ml) (volumen total del contenedor de vidrio sellado menos el espacio ocupado por el vial y la película, por lo general 440 ml)
 W_F: Peso de la película colocada en el contenedor de vidrio (por lo general 4,0 g)
 W_S: Peso del captador de oxígeno usado para preparar la mezcla (g)
 W_B: Peso total de la mezcla (g)

- 10 La invención se puede aplicar en todas las áreas de envasado en las que se desea actividad captadora de oxígeno.

Por ejemplo, el artículo polimérico se puede usar para fabricar películas plásticas, láminas, laminados, bolsas, botellas, vasos de poliestireno, utensilios, envases en ampollas, cajas, envoltorios de envasado. Los artículos se pueden fabricar mediante cualquier procedimiento disponible para aquellos expertos en la materia que incluyen, pero no están limitados a, extrusión, extrusión-soplado, moldeo de películas, soplado de películas, calandrado, moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo por compresión, termoformado, hilado, extrusión por soplado y moldeo por rotación. En particular, es de interés en el área para la modificación de la atmósfera (CO₂, N₂) de envases alimentarios. La velocidad de captación del oxígeno se puede ajustar simplemente variando la concentración de los aditivos, es decir, si se desea un mayor comportamiento captador de oxígeno, entonces se añade una mayor cantidad de aditivos.

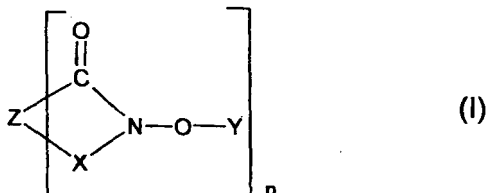
20

REIVINDICACIONES

1. Una composición captadora de oxígeno que comprende:

- (I) una resina polimérica,
 (II) un aditivo orgánico de oxidación a base de un núcleo de oxiimida cíclica de la fórmula (I)

5



en la que

n es 1, 2 o 4;

X es >C=O, >S(O)₂ o >C(X₁)(X₂);

10 X₁ y X₂ independientemente entre sí son hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₁₂ no sustituido o sustituido por 1, 2 o 3 alquilos C₁-C₄ iguales o diferentes; o fenilo no sustituido o sustituido por 1, 2 o 3 alquilos C₁-C₄;

15 Y es alquilo C₁-C₃₀, alqueno C₂-C₃₀, cicloalquilo C₃-C₁₂ no sustituido o sustituido por 1, 2 o 3 alquilos C₁-C₄; cicloalqueno C₅-C₁₂ no sustituido o sustituido por 1, 2 o 3 alquilos C₁-C₄; un hidrocarbilo bicíclico o tricíclico que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, fenilalquilo C₇-C₉ no sustituido o sustituido sobre el fenilo por 1, 2 o 3 alquilos C₁-C₄; difenilmetilo no sustituido o sustituido sobre el fenilo por 1, 2 o 3 alquilos C₁-C₄; trifenilmetilo no sustituido o sustituido sobre el fenilo por 1, 2 o 3 alquilos C₁-C₄; acilo C₂-C₃₀, -COOY₀, sulfonilo C₁-C₃₀, -Si(Y₁)₃ o -Si(OY₂)₃;

20 Y₀, Y₁ e Y₂ independientemente entre sí son hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, alqueno C₃-C₁₈, cicloalquilo C₃-C₁₂ que está no sustituido o sustituido por 1, 2 o 3 alquilos C₁-C₄; fenilo que está no sustituido o sustituido por 1, 2 o 3 alquilos C₁-C₄; o fenilalquilo C₇-C₉ que está no sustituido o sustituido sobre el fenilo por 1, 2 o 3 alquilos C₁-C₄;

Y

25 Z es un radical orgánico;

con la condición de que

cuando Y es alquilo C₁-C₃₀, alqueno C₂-C₃₀ o sulfonilo C₁-C₃₀, el componente (A) es un homo- o copolímero de poliolefina o una mezcla de un homo- o copolímero de poliolefina con otro polímero sintético.

(III) una sal metálica, preferentemente una sal de metales de transición

(IV) un sustrato oxidable sacrificador,

30 y opcionalmente,

(V) un componente adicional;

con la condición de que los componentes (I) y (IV) sean diferentes.

2. Una composición captadora de oxígeno de acuerdo con la reivindicación 1, en la que

el componente (II) está presente en una cantidad del 0,001-10 % en peso, en base a la resina polimérica,

35 el componente (III) está presente en una cantidad del 0,001-10 % en peso, en base a la resina polimérica, el componente (IV) está presente en una cantidad del 0,001-10 % en peso, en base a la resina polimérica, y opcionalmente,

el componente (V) está presente en una cantidad del 0,001-10 % en peso, en base a la resina polimérica.

3. Una composición captadora de oxígeno de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 en la que la resina polimérica es un polímero termoplástico seleccionado del grupo que consiste en homo- y copolímeros de monómeros olefínicos, homo- y copolímeros de monómeros olefínicos con monómeros diolefínicos, olefinas cíclicas, copolímeros de una o más 1-olefinas y/o diolefinas con monóxido de carbono y/o con otros monómeros de vinilo y alcohol de polivinilo.

4. La composición captadora de oxígeno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el aditivo orgánico de oxidación es un compuesto seleccionado del grupo que consiste en N-(tritoloxi)-ftalimida, N-(estearoiloxi)-ftalimida, N-(tolueno-4-sulfoniloxi)-ftalimida, N-(2-benzoilbenzoiloxi)-ftalimida, diimida N,N'-dihidroxipiromelítica y N,N'-diestearoiloxipiromelitimida.

45

5. La composición captadora de oxígeno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en la que se usa la sal metálica a base de Co, Ce, Mn, Cu, Ni, Vd.

6. La composición captadora de oxígeno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en la que el sustrato oxidable sacrificador está seleccionado del grupo que consiste en polibutadieno, poliéster, escualano, escualeno, poliestireno, poli-limoneno, poli-alfa-pineno, poli-beta-pineno, poli-norborneno, ácido poliláctico y mezclas de alcoholes C₆-C₃₀ de cadenas alquílicas lineales y ramificadas.
- 5 7. La composición captadora de oxígeno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en la que el sustrato oxidable sacrificador es una resina de politerpeno.
8. La composición captadora de oxígeno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en la que la composición captadora de oxígeno comprende además uno o más componentes adicionales seleccionados del grupo que contiene agentes de carga, agentes de refuerzo, pigmentos, estabilizadores frente a la luz, antioxidantes, aditivos antideslizantes y antibloqueantes, plastificantes, abrillantadores ópticos, agentes antiestáticos y agentes de soplado.
- 10 9. Un artículo polimérico que contiene la composición captadora de oxígeno de acuerdo con la reivindicación 1.
10. El artículo polimérico de acuerdo con la reivindicación 9 que es una película, una lámina o un laminado.
11. El uso de la composición captadora de oxígeno tal como se define en la reivindicación 1 en el envasado de alimentos.
- 15 12. El uso de la oxiimida cíclica de la fórmula (I) tal como se define en la reivindicación 1 como captador de oxígeno.