

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 476 367**

51 Int. Cl.:

C08K 5/20 (2006.01)

C08K 5/3435 (2006.01)

C08K 5/3492 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2011 E 11733853 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.05.2014 EP 2596056**

54 Título: **Combinación de aditivos para aplicaciones de estanqueidad**

30 Prioridad:

22.07.2010 EP 10170448

22.07.2010 US 366554 P

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

14.07.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PEREGI, EVA;
BLICKENSTORFER, BENNO;
PIRRUNG, FRANK OLIVER HEINRICH y
KVITA, PETR**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 476 367 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

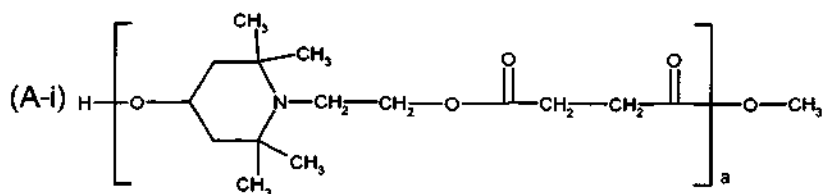
Combinación de aditivos para aplicaciones de estanqueidad

La presente invención se refiere a una combinación de aditivos que comprende al menos dos aminas impedidas estéricamente, al menos un estabilizador adicional, un agente dispersante y un plastificante. La presente invención también se refiere a una composición que comprende un material orgánico susceptible a la degradación por la luz, oxígeno y/o calor, y la combinación de aditivos y al uso y al procedimiento para estabilizar material orgánico frente a la degradación por la luz, oxígeno y/o calor mediante la combinación de aditivos.

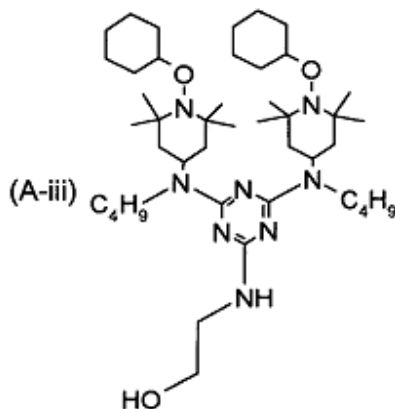
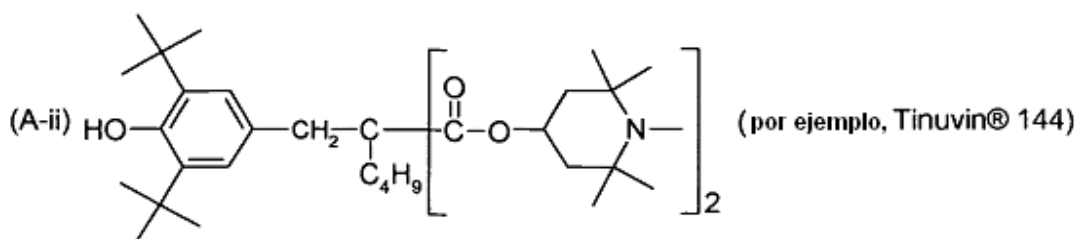
Por ejemplo, la presente invención tiene la ventaja de que proporciona un aditivo fotoestabilizador sólido no pulverulento como una forma de administración líquida (dispersión), la extensión de la tecnología hacia la incorporación de aditivos estabilizadores insolubles en formulaciones de clientes existentes de adhesivos y materiales de estanqueidad, la extensión de aditivos sólidos existentes para una nueva área de aplicación, evitando de este modo el desarrollo y el registro de nuevos compuestos, fácil incorporación de la dispersión de fotoestabilizador mediante un procedimiento sencillo de mezcla, evitando la dispersión mecánica de material insoluble en el momento de la formulación final, lo que conduce de otro modo a generación de polvo, obstrucción, sedimentación, grumos y/o calor, estabilidad a largo plazo del aditivo dispersado en la formulación final debido a la presencia de un polímero dispersante, reducción de turbidez en los medios de aplicación como resultado de un tamaño de partícula pequeño y homogéneo, aplicabilidad universal en una amplia gama de formulaciones debido a la compatibilidad de la dispersión de LS, por ejemplo, el tamaño de partícula es < 50 µm, preferentemente < 10 µm, más preferentemente < 5 µm, tal como > 0,01 µm.

La presente invención se refiere a una combinación de aditivos (por ejemplo, también denominada dispersión de fotoestabilizador) que comprende

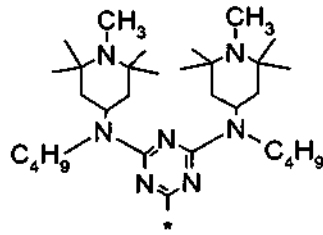
(A) al menos dos aminas impedidas estéricamente seleccionadas entre el grupo que consiste en los compuestos (A-i)-(A-v),



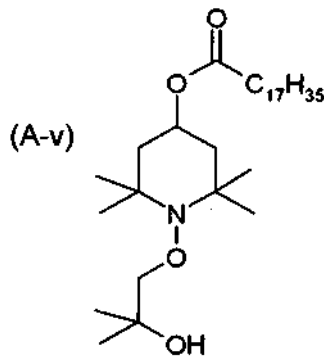
en la que a es 2-50, preferentemente es 2-20 (por ejemplo, Tinuvin® 622, por ejemplo, el condensado de 1-(2-hidroxietil)-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico, especialmente el compuesto con N° CAS 65447-77-0)



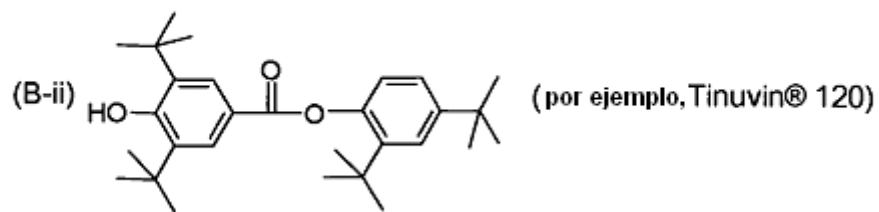
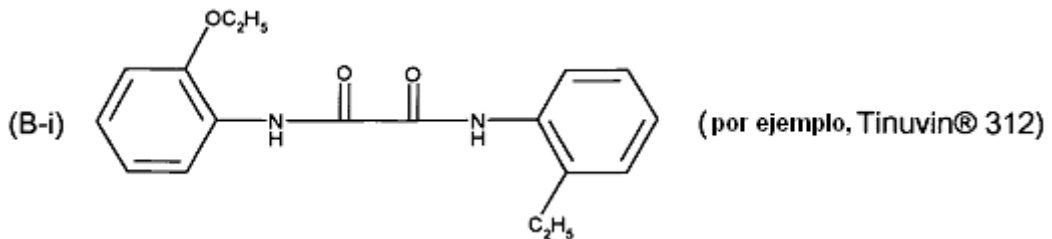
(A-iv) R-NH-(CH₂)₃-N(R)-(CH₂)₂-N(R)-(CH₂)₃-NH-R, en la que R es



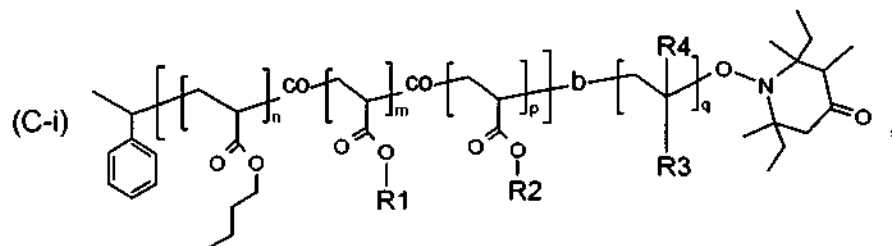
(por ejemplo, Chimassorb® 119, especialmente el compuesto con N° CAS106990-43-6)



5 (B) al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en (B-i) y (B-ii),



(C) un dispersante de fórmula (C-i)



en la que

10 R1 es -(CH₂-CH₂-O)_r-R₅, en el que r es 2-100, y R₅ es alquilo C₁-C₁₈ lineal o ramificado
R2 es alquilo C₈-C₂₀ lineal y/o ramificado,

R3 es arilo C₆-C₁₂, di-dialquil C₁-C₄-aminoalquileo C₂-C₆ o aminoarilo C₂-C₁₂ que contiene de 1 a 3 átomos de nitrógeno en el anillo,
 por medio de lo cual el arilo y aminoarilo están sin sustituir o sustituidos con alquilo C₁-C₄, R4 es H o CH₃,
 n y q son independientemente números enteros de 3 a 100, y
 m y p son independientemente números enteros de 0 a 100, y

(D) un plastificante.

Por ejemplo, el componente (A) son las dos aminas impedidas estéricamente (A-i) y (A-ii).

Por ejemplo, el componente (B) es el compuesto (B-i).

Por ejemplo, en el componente (C)

R1 es -(CH₂-CH₂-O)_rR5, en el que r es 2-20, y R5 es alquilo C₁-C₄ lineal,

R2 es alquilo C₁₀-C₁₈ lineal y/o ramificado,

R3 es piridina,

R4 es H,

n es un número entero de 20 a 90,

q es un número entero de 5 a 30,

m es un número entero de 0 a 60, y

p es un número entero de 0 a 30.

Por ejemplo, R1 es -(CH₂CH₂-O)_rR5, en el que r es 2-20, y R5 es alquilo C₁-C₄ lineal,

R3 es piridina,

R4 es H,

n es un número entero de 40 a 80,

q es un número entero de 5 a 25,

m es un número entero de 5 a 25, y

p es 0.

En las definiciones, el término alquilo comprende dentro de los límites dados de átomos de carbono, por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, 2-etilbutilo, n-pentilo, isopentilo, 1-metilpentilo, 1,3-dimetil-butilo, n-hexilo, 1-metilhexilo, n-heptilo, 2-metilheptilo, 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, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo u octadecilo.

El término alquileo comprende, por ejemplo etileno, propileno, isopropileno, n-butileno, sec-butileno, iso-butileno, terc-butileno, 2-etilbutileno, n-pentileno, isopentileno, 1-metilpentileno, 1,3-dimetilbutileno o n-hexileno.

Arilo es por ejemplo fenilo, bifenilo o naftalinilo.

El término aminoarilo comprende, por ejemplo, piridina, pirimidina, piridazina, pteridina, quinolina, isoquinolina o ftalazina, por lo cual piridina es preferente.

Por ejemplo, el componente (D) es un plastificante seleccionado entre el grupo que consiste en éster del ácido ciclohexano dicarboxílico (por ejemplo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisononilo), ftalatos (por ejemplo, ftalato de bis-(2-propilheptilo), ftalato de bis(2-etilhexilo) (dehp), ftalato de diisononilo (dinp), ftalato de bis(n-butilo) (dnbp, dbp), ftalato de butilo y bencilo (bbzp), ftalato de diisoundecilo (diup), ftalato de di-n-octilo (dop o dnop), ftalato de diisooctilo (diop), ftalato de dietilo (dep), ftalato de diisobutilo (dibp), ftalato de di-n-hexilo), trimelitados (por ejemplo, trimelitato de trimetilo (tmtm), trimelitato de tri-(2-etilhexilo) (tehtmmg), trimelitato de tri-(n-octilo, n-decilo) (atm), trimelitato de tri-(heptilo, nonilo) (ltm), trimelitato de n-octilo (otm)), adipatos (por ejemplo, bis(2-etilhexil)adipato (deha), adipato de dimetilo (dmad), adipato de monometilo (mmad), adipato de dioctilo (doa)), maleatos (por ejemplo, maleato de dibutilo, maleato de diisobutilo), benzoatos (por ejemplo, benzoatos de alquilo), glicoles, citratos (por ejemplo, citratos de alquilo, citrato de trietilo, citrato de acetil trietilo, citrato de tributilo, citrato de acetil tributilo, citrato de trioctilo, citrato de acetil trioctilo, citrato de trihexilo, citrato de acetil trihexilo, citrato de butiril trihexilo, citrato de trimetilo), aceites vegetales (por ejemplo, aceites vegetales epoxidizados), succinatos (por ejemplo, succinato de dioctilo), sebacatos (por ejemplo, sebacato de dibutilo), ésteres de ácidos grasos (por ejemplo, metilestearato, etiloleato), sulfonamidas (por ejemplo, isómeros orto y para de n-etil tolueno sulfonamida, n-(2-hidroxipropil) benceno sulfonamida, n-(n-butil) benceno sulfonamida), organofosfatos (por ejemplo, fosfato de tricresilo, fosfato de tributilo), glicoles (por ejemplo, trietilenglicol dihexanoato, diheptanoato de tetraetilenglicol), poliéteres, polibuteno, monoglicéridos acetilados, éster de fenilo de ácido alquil sulfónico, y mezclas de los mismos.

Por ejemplo, el plastificante (D) es un éster de ácido ciclohexano dicarboxílico o un ftalato, es particularmente preferente el ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisononilo o el ftalato de bis-(2-propilheptilo).

Es particularmente preferente una combinación de aditivos que comprende

(A) las dos aminas impedidas estéricamente (A-i) y (A-ii),

(B) el compuesto (B-i),
(C) un dispersante de fórmula (C-i), en la que

R1 es $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_r\text{R}_5$, en el que r es 2-20, y R5 es alquilo C₁-C₄ lineal,

R3 es piridina,

R4 es H,

n es un número entero de 40 a 80,

q es un número entero de 5 a 25,

m es un número entero de 5 a 25, y

p es 0, y

(D) un plastificante seleccionado entre el grupo que consiste en un éster del ácido ciclohexano dicarboxílico o un ftalato, es particularmente preferente el ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisononilo o el ftalato de bis-(2-propilheptilo).

Se considera preferente una combinación de aditivos que comprende adicionalmente un aditivo adicional (E).

Ejemplos de dichos aditivos adicionales (E) son tales como se proporcionan en el documento WO-A-2008/000646, página 32, línea 6 a página 43, línea 4.

Por ejemplo, el aditivo adicional (E) se selecciona entre el grupo que consiste en disolventes, tensioactivos, antioxidantes, fotoestabilizadores, desactivadores de metales, fosfitos, fosfonitos, hidroxilaminas, nitronas, tiosinérgicos, neutralizantes de peróxidos, coestabilizadores básicos, cargas, agentes de refuerzo, lubricantes, emulsionantes, pigmentos, colorantes, aditivos de reología, catalizadores, agentes para el control del flujo, abrillantadores ópticos, agente ignífugos, agentes antiestáticos, benzofuranonas, indolinonas, agentes de decoloración antigases, resinas (F) y combinaciones de los mismos.

Por ejemplo, el aditivo adicional (E) no comprende una resina (F).

Por ejemplo, el aditivo adicional es un disolvente, un tensioactivo o una combinación de los mismos, en particular un tensioactivo o mezclas de diferentes tipos de tensioactivos.

Un tensioactivo se clasifica de acuerdo con los grupos cargados formalmente en su cabeza. Si la carga de la cabeza es negativa, de tensioactivo se denomina aniónico; si la carga es positiva, se denomina catiónicos. Si un tensioactivo contiene una cabeza con dos grupos cargados con cargas opuestas, se denomina zwitteriónico o anfotérico. Un tensioactivo no iónico no tiene grupos cargados en su cabeza.

Ejemplos de algunos tensioactivos encontrados habitualmente de cada tipo incluyen:

1) Tensioactivos aniónicos (basados en aniones de sulfato, sulfonato, fosfato o carboxilato)

Perfluorooctanoato (PFOA o PFO) y Perfluorooctanosulfonato (PFOS)

Dodecil sulfato sódico (SDS), lauril sulfato de amonio, y otras sales de alquil sulfato

Laureth sulfato sódico, también conocido como lauril éter sulfato sódico (SLES)

Alquil benceno sulfonato

Jabones, o sales de ácidos grasos

Ésteres de fosfato de alquilo o alcoholes de alquilos etoxilado, y sales de álcalis o de amonio salts de los mismos

2) Tensioactivos catiónicos (basados en cationes de amonio cuaternario)

Bromuro de cetil trimetilamonio (CTAB) y otras sales de tetralquilamonio con haluros o alquilsulfatos

Haluros de alquilpiridinio, por ejemplo, basados en cloruro de cetilo (CPC)

Sales de amonio basadas en amina de sebo polietoxilada (POEA)

Cloruros de benzalconio (BAC)

3) Tensioactivos zwitteriónicos (anfotéricos)

CHAPS (sulfonato de 3-[(3-colamidopropil)dimetilamonio]-1-propano)

Alquil betaínas grasas, con cadena lateral de dodecilo, cetilo o estearilo y cocamidopropil betaína

Óxido de dodecil dimetilamina

4) Tensioactivos no iónicos

Alquil poli(óxido de etileno)

Polisorbatos basados en Polioxietilen Glicol

Alquilfenol poli(óxido de etileno) APE

Copolímeros de poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno)

Alquil poliglucósidos, que incluyen octil glucósidos y decil maltósido

Alcoholes grasos tales como alcohol de cetilo y de oleilo

Alquilamidas grasas, tales como cocamida MEA y DEA

Por ejemplo, el aditivo adicional es un disolvente y tiene, por ejemplo, un punto de ebullición a presión atmosférica por debajo de 250 °C y se puede seleccionar entre el grupo que consiste en ésteres, alcoholes, cetonas, éteres e

hidrocarburos alifáticos o aromáticos. Un disolvente preferente en particular es menester, en particular el acetato de 1-metoxi-2-propilo. Por ejemplo, el disolvente se puede añadir a la formulación y reemplazar parte del plastificante (D), o puede ser parte de una de las formas de administración de los componentes (A) a (C).

5 Las resinas (F) se pueden añadir a la dispersión de LS para conseguir una compatibilidad mejor con las formulaciones diana, por ejemplo, la resina (F) se selecciona entre el grupo que consiste en polisulfuros, gomas, acrilatos, silicones, poliéteres funcionalizados, poliésteres funcionalizados, poliacrilatos funcionalizados y poliuretanos funcionalizados, preferentemente poliéteres funcionalizados.

10 Los componentes (A) a (E) son principalmente artículos de comercio o se pueden obtener de acuerdo con procedimientos conocidos en la técnica. El componente (C) se puede obtener, por ejemplo, tal como se describe en el documento WO-A-2006/074969 y de acuerdo con el procedimiento que se describe en el mismo.

15 Por ejemplo, la relación ponderal del componente (A) es 1:0,1-10, la relación ponderal de (A) a (B) es 1:0,1-20, la relación ponderal de (A) a (C) es 10:0,1-20, la relación ponderal de (A) a (D) es 1:0,1-50, y si el componente (E) está presente, la relación ponderal de (C) a (E) es 1:0,01-30.

20 Por ejemplo, el componente (A) es, por ejemplo dos, aminos impedidas estéricamente con una relación ponderal de 1:0,1-10, tal como 1:0,3-8, especialmente 1:0,4-3, en particular 1:0,5-2, por ejemplo aproximadamente 1:1. Por ejemplo, la relación ponderal de los componentes (A): (B) es 1:0,1-20, tal como 1:0,15-15, especialmente 1:0,5-3, en particular 1:1-2, por ejemplo aproximadamente 1:1,5. Por ejemplo, la relación ponderal de los componentes (A): (C) es 10:0,1-20, tal como 10:0,5-10, especialmente 10:1-4, por ejemplo aproximadamente 10:1,5-3. Por ejemplo, la relación ponderal de los componentes (A): (D) es 1:0,1-50, tal como 1:1-30, especialmente 1:5-20, en particular aproximadamente 1:9,5-10. Por ejemplo, si el componente (E) está presente, la relación ponderal de los componentes (C): (E) es 1:0,01-30, por ejemplo 1:0,01-10, tal como 1:0,05-10, especialmente 1:0,1-5, en particular 1:0,3-3. Por ejemplo, si el componente (E) está presente y comprende la resina (F), la relación ponderal de los componentes (C): (F) es 1:1-30, tal como 1:2-15.

La presente invención también se refiere una composición que comprende

- (I) un material orgánico susceptible a la degradación por la luz, oxígeno y/o calor, y
- (II) una combinación de aditivos tal como se define en el presente documento.

30 Por ejemplo, el material orgánico (I) es un polímero natural, semisintético o sintético; ejemplos del mismo se proporcionan en el documento WO-A-2008/000646, página 24, línea 9 a página 30, línea 2.

Por ejemplo, el componente (I) es un sellador o un adhesivo de montaje.

35 Por ejemplo, el componente (I) se selecciona entre los sustratos que consisten en polisulfuros, gomas, acrilatos, siliconas, poliéteres funcionalizados (por ejemplo, basados en polietil glicol, polipropilenglicol, poliTHF), poliésteres funcionalizados (por ejemplo, basados en policaprolactona), poliacrilatos funcionalizados (por ejemplo, polibutilacrilatos) poliuretanos funcionalizados (por ejemplo, basados en isocianatos aromáticos y alifáticos), preferentemente poliéteres funcionalizados.

Por ejemplo, el poliéter funcionalizado, poliéster funcionalizado, poliacrilato funcionalizado y poliuretano funcionalizado están funcionalizados con silano.

40 Por ejemplo, funcionalizado con silano se refiere a terminado con silano. Por ejemplo, el componente (I) es poliéter funcionalizado, especialmente poliéter modificado con silano, en particular poliéter terminado con silano.

Por ejemplo, el componente (II) tiene 0,005-0,5 partes en peso por parte en peso del componente (I), preferentemente 0,01-0,1, especialmente 0,02-0,09 partes en peso por parte en peso del componente (I).

45 La combinación de aditivos (dispersión de LS) se puede preparar mediante un procedimiento de molienda y dispersión, por ejemplo en un dispersador en un molino de perlas. Un ejemplo de medio de molienda adecuado son perlas de vidrio, óxido de circonio, Silicato de Circonio y óxido de Circonio estabilizado con Itrio disponibles en el mercado en un intervalo de tamaños de 0,2 a 5 mm. Por ejemplo, en la relación del material de dispersión de LS a las perlas es aproximadamente 2 a 1. Por ejemplo, el volumen del molino de perlas se llena hasta aproximadamente un 80 % con las perlas.

50 Por ejemplo, los ingredientes líquidos de la dispersión de LS, es decir la fase continua (D), dispersante (C), resinas (F) y aditivos adicionales (E) se cargan junto con el medio de molienda en el dispersador. Por ejemplo, el fotoestabilizador sólido (A y/o B) se añade secuencialmente en porciones, y la mezcla se dispersa durante un período de tiempo establecido. Por ejemplo, para un Dispermat, las condiciones habituales podrían ser de 90 minutos a 1000 rpm, mientras que el recipiente se enfría externamente.

Por ejemplo, en un procedimiento de fabricación que usa un molino de perlas, todos los componentes de la

dispersión de LS se mezclan previamente y a continuación se bombean y se hacen circular a través del molino de perlas. Por ejemplo, la dispersión se hace circular a través del molino hasta que se consigue el tamaño de partícula deseado del fotoestabilizador.

Por ejemplo, las dispersiones fotoestabilizadoras finales se obtienen como líquidos de flujo libre, no transparentes.

- 5 Por ejemplo, las dispersiones de fotoestabilizador se pueden añadir al material orgánico (I) tal como los sustratos de adhesivos y materiales de estanqueidad mediante procedimientos conocidos en la técnica tal como se ha mencionado anteriormente o durante la mezcla, formación de compuestos, extrusión o coextrusión.

10 Algunas aplicaciones para adhesivos y materiales de estanqueidad de la presente invención son unión y estanqueidad de cubiertas, estanqueidad de ojos de buque, estanqueidad de cables, acristalamientos, estanqueidad de ventanas, estanqueidad de barreras frente al agua en el baño, estanqueidad de ventana y barrera frente a la humedad.

La presente invención también se refiere al uso de una combinación de aditivos tal como se define en el presente documento para la estabilización de un material orgánico susceptible a la degradación por la luz, oxígeno y/o calor frente a la degradación por la luz, oxígeno y/o calor.

- 15 La presente invención también se refiere a un procedimiento para estabilizar un material orgánico susceptible a la degradación por la luz, oxígeno y/o calor frente a la degradación por la luz, oxígeno y/o calor mediante la aplicación a o la incorporación en el material orgánico de una combinación de aditivos tal como se define en el presente documento.

20 La presente invención también puede incluir la preparación de la dispersión de LS mediante un procedimiento de molienda o de dispersión, en el que los ingredientes se formulan por ejemplo tal como se ha descrito anteriormente.

Todos los %, partes y relaciones son en % en peso, partes en peso y relación ponderal a menos que se indique de otro modo.

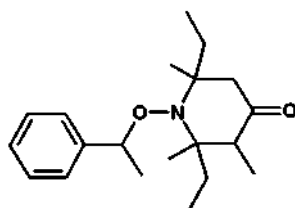
Ejemplos

Síntesis del dispersante C:

- 25 **Los siguientes Ejemplos ilustran la invención.**

Abreviaturas y Reactivos:

- GPC: cromatografía de permeación en gel
 Patrón de PS: patrones de poliestireno para la calibración de GPC
 THF: tetrahidrofurano
 30 MPA: acetato de 1-metoxi-2-propilo
 nBA: acrilato de n-butilo
 MeOH: metanol
 PD: Polidispersión. La polidispersión de una muestra se define como el peso molecular promedio en peso P_m dividido entre M_n y proporciona una indicación de lo estrecha que es una distribución
 35 kPa = presión en kilopascales
 SC = medida del contenido sólido mediante secador Halógeno HR 73 de Mettler Toledo (a 150 °C, 0,5 g de muestra). El resultado se obtiene como un % en peso.
 AV = valor de amina determinado como mg de KOH/g de acuerdo con la norma DIN 16945 §5.6 (1989)
 VSC = viscosidad dinámica como mPas o Pas de acuerdo con la parte 1 de la norma DIN 53019 (1980) mediante viscosímetro Brookfield (modelo DV-E) a la temperatura especificada.
 40 LIAL: LIAL[®] 125 A: mezcla de alcanoles C12-15 de cadena lineal y ramificada (relación 43:57) de Sasol Olefins and Surfactants GmbH con un P_m medio de 207 g/mol.
 MPEG 500: poli etilenglicol monometiléter con PM medio de 500, que se puede obtener en Aldrich Inc.
 45 4VP: 4-vinilpiridina, que se puede obtener en la compañía Schenectady International
 LitOBu: terc-butoxilato de litio que se puede obtener en Aldrich Inc
 LiOMe: metóxido de litio que se puede obtener como solución de metanol al 10 % en Aldrich Inc
 NOR 01: regulador de la polimerización, que prepara de acuerdo con el documento GB 2335190.

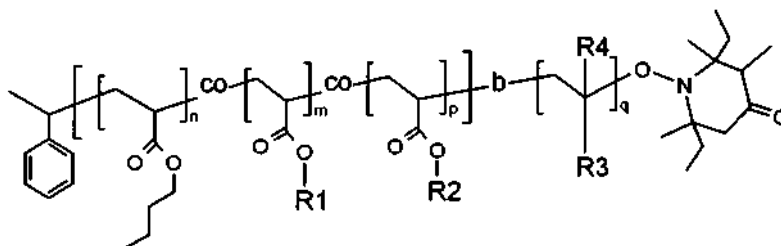


NOR 01

Observaciones generales sobre la nomenclatura y formulas que se proporcionan en el presente documento para compatibilizadores poliméricos

- 5 Algunos productos se preparan por transesterificación, que evoluciona de forma aleatoria. Ésto no se ve reflejado apropiadamente por muchas fórmulas, de acuerdo con lo que podría parecer que es un bloque de ésteres de butilo y un bloque de ésteres de MPEG 500 tal como en la fórmula del ejemplo D. Sin embargo, dichas fórmulas son ilustrativas. En contraste a las fórmulas, los nombres abreviados reflejan mayor que parte del polímero es aleatoria y que parte es un bloque.

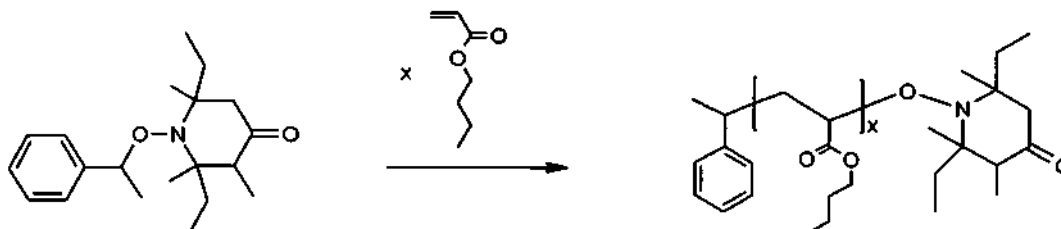
Estructura general de copolímeros de bloque de AB:



- 10 La formula general mencionada anteriormente muestra que los ésteres R1 y R2 están presentes de forma aleatoria en conjunto con los ésteres de butilo en un bloque y los índices m y p muestran las cantidades molares aproximadas de los ésteres respectivos después de la transesterificación y son números del cero a 100. La suma de $n + m + p = x$, siendo x la cantidad original de ésteres de n-butilo en el polímero base no transesterificado, y siendo n los ésteres de n-butilo restantes después de la transesterificación. El número de n y q es al menos 3, con q siendo la cantidad de unidades de monómero del segundo bloque. El primer bloque (bloque A) está conectado con el segundo (bloque B) indicado por -b- y en el que R3 representa grupo arilo, dialquilaminoalquilenos o aminoarilo, y R4 = Metilo o H. Sin embargo, se debería indicar que los nombres abreviados no hacen mención a los grupos terminales en ambos lados del polímero, es decir por ejemplo el grupo 1-fenil-etilo y el fragmento NOR en el Ejemplo D: poli([nBA-co-MPEG500A]-b-4VP).
- 15
- 20

Preparación de Polímeros y Copolímeros

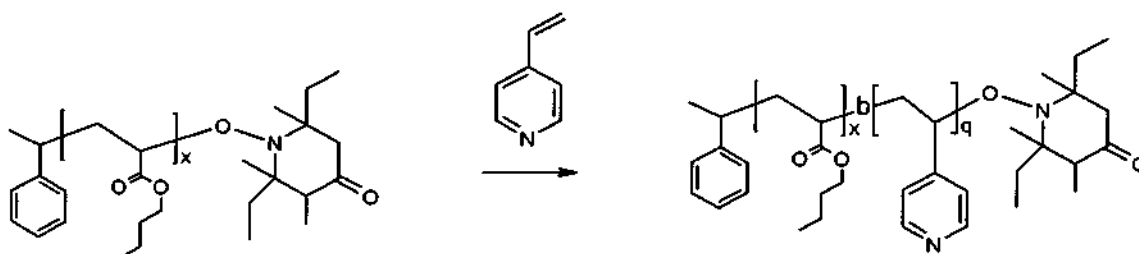
Ejemplo A: Síntesis de un polímero poli(nBA) lineal



- 25 En un matraz de fondo redondo de 1000 ml de 3 bocas con barra de agitación magnética, refrigerador, termómetro, embudo de decantación, se añaden 249,2 g de acrilato de n-butilo (nBA, 128,17 g/mol), 14,2 g de NOR 01 (317,48 g/mol) y 202,7 g de MPA, se desgasifica tres veces con N_2 /vacío y se polimeriza a 135 °C en atmósfera de N_2 hasta que se alcanza una conversión de aproximadamente un 8 % en moles. 562,6 g de nBA se añaden lentamente a la reacción con el embudo de decantación y se polimeriza a 135 °C en atmósfera de N_2 hasta que se alcanza una conversión de aproximadamente un 48 % en moles. Los monómeros y los disolventes residuales se retiran por
- 30 destilación a 80 °C y 1,2 kPa. Rendimiento de un 47 % (388 g), GPC (THF, PS-Standard, $M_n = 7800$ g/mol, PD =

1,27), SC líquido = 98,75 %, VSC = 8560 mPas. De acuerdo con el análisis a través de RMN ¹H, el grado de polimerización es x = 78.

Ejemplo B: Síntesis de un copolímero de bloque poli(nBA-b-4VP) lineal



5

En un matraz de fondo redondo de 500 ml de 3 bocas con barra de agitación magnética, refrigerador, termómetro, se añaden 267,7 g de poli(nBA) de acuerdo con el ejemplo **A** con un grado de polimerización de aproximadamente 74 unidades de nBA (por RMN ¹H), 88,6 g de 4-vinilpiridina (4VP, PM = 105 g/mol) y 99,6 g de MPA, se desgasifica tres veces con N₂/vacío y se polimeriza a 125 °C en atmósfera de N₂ durante 8 h. Los monómeros y los disolventes residuales se retiran por destilación a 80 °C y 2 kPa hasta que se alcanza un contenido sólido > 98 %. El Ejemplo **B** se obtiene en forma de un líquido altamente viscoso de color parduzco (320 g). La GPC (THF, Patrón de PS) proporcionó Mn = 8600 g/mol y PD = 1,24. Las longitudes del bloque se determinan por RMN ¹H como x = 73 unidades de nBA y q = 15 unidades de 4VP. AV = 72,2 de KOH/g.

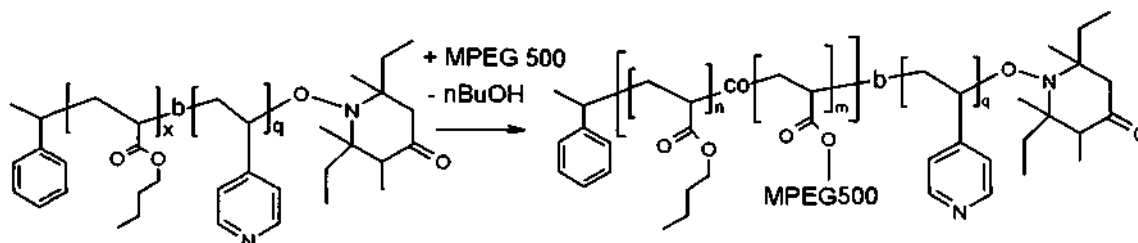
10

Ejemplo C: Solución de MPA del Ejemplo B:

El polímero del Ejemplo **B** (184,0 g) se disuelve en MPA (46 g) a 50 °C a un SC de aproximadamente un 80 %. El producto se obtiene en forma de un líquido de color amarillento-parduzco con un SC de un 80,6 %, un AV de 58,7 mg de KOH/g y una VSC de 68,7 Pas (20 °C)

15

Ejemplo D: Síntesis de poli([nBA-co-MPEG500A]-b-4VP)



20

En un matraz de 350 ml equipado con una barra de agitación magnética, columna de destilación con enfriamiento con acetona y hielo seco, se mezclan 150,0 g de poli(nBA-b-4VP) en MPA, preparados de acuerdo con el ejemplo **C** con 80,0 g de MPEG 500. A 90 °C, el disolvente se retira por destilación a presión reducida, y se calienta adicionalmente a 130 °C durante una hora para retirar trazas de humedad. Se añaden tres porciones de 800 mg de LiOtBu durante 6 h a 115-130 °C. El n-butanol formado (aprox. 11,8 g) se retira por destilación a presión reducida (2 kPa) hasta un SC de un 98,9 % para producir **D** en forma de un líquido viscoso de color parduzco (188 g). El AV se determina a 54,4 mg de KOH/g. El análisis a través de GPC así como de RMN ¹H indica la conversión completa del MPEG-OH. GPC: Mn = 9120 g/mol, PD = 1,87. La Composición de **D** se determina mediante RMN ¹H como poli([nBA₅₈-co-MPEG500A₁₅]-b-4VP₁₅).

25

Ejemplos E a H

De una forma análoga a la que se ha descrito para el polímero **D**, los polímeros de bloque **E** a **J** que contienen MPEG 500 se preparan en forma de líquidos viscosos de color parduzco con las relaciones molares que se indican en la Tabla 1.

Tabla 1: preparación de copolímeros de bloque que contienen cadenas laterales de MPEG 500'

Ejemplo	n	m	q	Mn g/mol	PD	% de SC	AV mg de KOH/g	VSC a 20 °C
D	58	15	15	9120	1,87	98,9	54,4	311 Pas

35

(continuación)

Ejemplo	n	m	q	Mn g/mol	PD	% de SC	AV mg de KOH/g	VSC a 20 °C
E	45	28	15	8960	1,81	99,3	41,1	50,7 Pas
F	33	40	15	9260	1,58	99,4	32,5	21,2 Pas
G	70	5	14	8039	1,43	99,6	65,3	954 Pas
H	64	10	14	9677	1,57	98,5	52,7	730 Pas

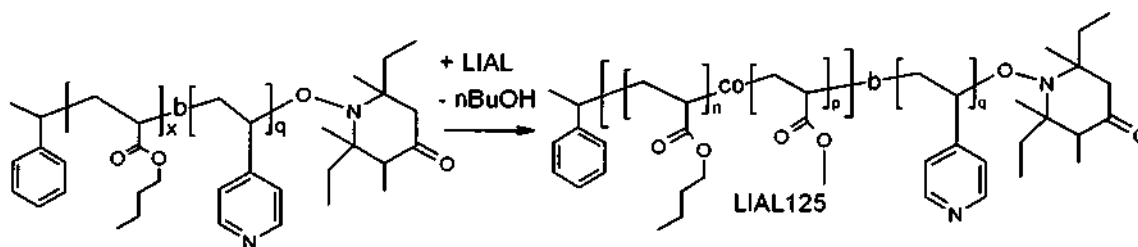
Legenda: n (unidades de ésteres de n-butilo en moles), m (unidades de MPEG 500 en moles), q (unidades de 4VP en moles)

Ejemplos J a N:

5 Soluciones de MPA (aprox. un 50 % de contenido sólido) de los polímeros **D** a **H** preparados por analogía con el ejemplo **C** en forma de líquidos de color parduzco-amarillento con viscosidades inferiores a 1000 mPas a 20 °C se indican en la Tabla 2:

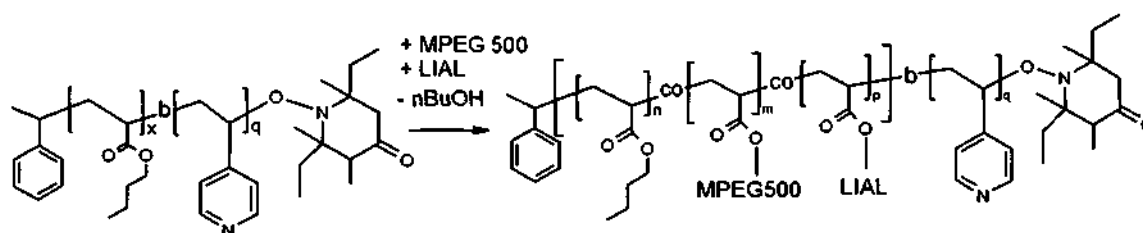
Tabla 2: soluciones de MPA de copolímeros de bloque que contienen cadenas laterales de MPEG 500

Ejemplo	Polímero	Disolvente	% de SC	AV mg de KOH/g	Aspecto del líquido
J	D	MPA	49,9	26,9	Parduzco transparente
K	E	MPA	52,2	21,7	Naranja transparente
L	F	MPA	51,0	16,8	Amarillo oscuro transparente
M	G	MPA	50,2	33,2	Amarillo transparente
N	H	MPA	50,4	26,3	Amarillo oscuro transparente

Ejemplo P: Síntesis de poli([nBA-co-LIALA]-b-4VP)

10 En un matraz de 350 ml equipado con una barra de agitación magnética, columna de destilación con enfriamiento con acetona y hielo seco, se mezclan 169,6 g de poli(nBA-b-4VP), preparados de acuerdo con el ejemplo **B** con 42,4 g de LIAL125 A (PM 207). La masa de reacción se calienta a 130 °C y dos porciones de 1,0 g de LiOMe al 10 % (10 % en MeOH) se añaden durante 6 h a 115-130 °C. El n-butanol formado (aprox. 15,3 g) se retira por destilación a presión reducida (2 kPa) a un SC de un 99,8 % para producir **P** (195 g) en forma de un líquido altamente viscoso de color marrón. El análisis a través de GPC así como de RMN ¹H indica una conversión > 95 % del LIAL-OH. La Composición se determina por RMN ¹H como poli([nBA₆₁-co-LIALA₁₄]-b-4VP₁₅). El análisis de GPC proporciona un Mn de 9430 g/mol y una PD de 1,34. La viscosidad del polímero puro se determina a 990 Pas a TA. El AV del polímero se encuentra a 62,6 mg de KOH/g.

20

Ejemplo Q: Síntesis de poli([nBA-co-MPEG500A-co-LIALA]-b-4VP)

En un matraz de 350 ml equipado con una barra de agitación magnética, columna de destilación con enfriamiento con acetona y hielo seco, se mezclan 202,6 g de poli(nBA-b-4VP), preparados de acuerdo con el ejemplo B con 33,75 g de LIAL 125 A (PM 207) y 101,2 g de MPEG 500. La masa de reacción se calienta a 130 °C y se añaden dos porciones de 500 mg de LiOtBu durante 7 h a 120-130 °C. El n-butanol formado (aprox. 27 g) se retira por destilación a presión reducida (2 kPa) a un SC de un 99,2 % para producir Q (309 g) en forma de un líquido altamente viscoso de color marrón. El análisis a través de GPC así como de RMN ¹H indica la conversión > 95 % de los alcoholes. La Composición se determina por RMN ¹H como poli([nBA₄₅-co-MPEG500A₁₁-co-LIALA₉]-b-4VP₁₄). El análisis de GPC proporciona un Mn de 11830 g/mol y una PD de 1,44. La Viscosidad del polímero puro se determina a 348 Pas a TA. El AV del polímero se encuentra a 46,2 mg de KOH/g.

Ejemplos de aplicación1. Preparación de dispersiones de LS (fotoestabilizador) (combinación aditiva)

Mezcla del fotoestabilizador Z: aminas impedidas estéricamente (A-i) y (A-ii) (Tinuvin[®] 622 y 144) y compuesto (B-i) (Tinuvin[®] 312) a la relación ponderal de 1:1:3.

Las dispersiones de LS se preparan de dos formas diferentes (para detalles véase la Tabla 3):

Procedimiento A: La formulación que se indica a continuación se prepara en el Dispersador DAS 200 con una relación de material / perla = 1/2 mediante el uso de perlas de vidrio de 2 mm. Tiempo de dispersión: 90 minutos a 1000 rpm con un sistema de refrigeración externa a aproximadamente 0 °C. El polvo de LS se añade a los componentes líquidos (plastificante + dispersante) antes de la mezcla.

Receta:	20 %	de mezcla de fotoestabilizador Z
	X %	de agente dispersante o formulación de agente dispersante (1,2 o 2,4 %)
	100-(20+X) %	de plastificante (78,8 o 77,6 %)

Las dispersiones de LS de acuerdo con el procedimiento A se obtienen como líquidos homogéneos tixotrópicos de color blanco no transparente.

Procedimiento B: La formulación que se indica a continuación se prepara en escala aumentada en un Molino de perlas usando una cámara de molienda de 0,6 l de volumen (DYNO-Mill; Fabricante: WAB, Suiza) en bucle cerrado a temperatura ambiente mediante el uso de perlas: Silibeads Premium de 0,8 - 1,0 mm durante el período de tiempo indicado.

Tiempo de molienda	Muestra 8	105 minutos
	Muestra 9	165 minutos

Receta	20 %	de mezcla de fotoestabilizador Z
	X %	de agente dispersante (1,2 %)
	100-(20+X) %	de plastificante (78,8 o 77,6 %)

Las dispersiones de LS de acuerdo con el procedimiento B se obtienen como líquidos homogéneos tixotrópicos de color blanco no transparente.

2. Mezcla de dispersiones fotoestabilizadoras (combinación aditiva) en una formulación de MS transparente y aplicación

0,8 g de la dispersión fotoestabilizadora mencionada anteriormente preparada con el procedimiento A o B (corresponde a un 1,25 % del LS activo sobre la formulación total) se añaden a 12 g de Materiales de Estanqueidad MS listos para uso comercial (UHU / N^o de Art.: 47 855 – polímero modificado con silano de reticulación neutra (cadena principal de poliéter)) y se mezclan en conjunto en un SpeedMixer[™] DAC 800 FVZ durante 60 s a una

velocidad 2100 rpm a temperatura ambiente. A continuación, los materiales de estanqueidad formulados listos de acuerdo con la tabla 3 se aplican inmediatamente a un sustrato de vidrio con un revestido de cuchilla con un espesor de 2 mm a una superficie de 10 cm² y se cura a temperatura ambiente durante 24 horas. Las películas resultantes se evalúan y se comparan con una referencia (muestras 0 y 1 en la Tabla 3).

5 Muestra de referencia 0 en la Tabla 3: La película del polímero MS original (sellador) sin LS se prepara mostrando una transparencia total.

Muestra de referencia 1 en la Tabla 3: En esta muestra, la forma de LS en polvo sin tratar se incorpora en el material sellador. Debido su gran tamaño de particular, el polvo de LS no se distribuye de forma homogénea en la muestra de sellador 1. Se tiene acceso fácilmente a las partículas grandes del LS visualmente y se provoca una aparición no homogénea en la película de sellador.

10

Tabla 3

Nº de muestra.	Plastificante	Agente de dispersión del ejemplo	Conc. del agente de dispersión (formulación) / (% de X en base a la dispersión de LS)	Procedimiento de preparación de la dispersión de LS	Conc. de mezcla de fotoestabilizador Z / (% de la formulación total)	Clasificación óptica	Número de partículas visibles, grandes (> 0,5 mm de diámetro) / 1 cm ²	Evaluación visual Nitidez
0						cristalino, transparente	no relevante	5
1					1,25	no homogéneo	> 15	no relevante
2	DIDP	N	2,4	A	1,25	homogéneo	0	3
3	DIDP	N	1,2	A	1,25	homogéneo	0	4
4	DIDP	D	1,2	A	1,25	homogéneo	0	4
5	DIDP	D	2,4	A	1,25	homogéneo	0	3
6	DINCH	N	2,4	A	1,25	homogéneo	0	2
7	DINCH	D	1,2	A	1,25	homogéneo	0	4
8	DINCH	D	1,2	B	1,25	homogéneo	0	3
9	DINCH	D	1,2	B	1,25	homogéneo	0	4

Plastificantes:

1) DIDP: Palatinol[®] 10-P, Ftalato de bis-(2-propilheptilo) de la compañía BASF SE

2) DINCH: Hexamol[®] DDINCH: Ester del ácido dicarboxílico: Ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisononilo de la compañía BASF SE

Evaluación visual:

La nitidez y la turbidez y el número de las partículas se evaluaron visualmente y se correlacionaron con un espectrómetro "Haze gard plus" de acuerdo con la norma ASTM-1003.

15

La evaluación visual, para cada muestra, se basa en la determinación doble.

Los niveles de la evaluación visual se pueden clasificar de acuerdo con la norma ASTM-1003 en diferentes grupos tal como se resume en la siguiente Tabla 4.

Tabla 4

nivel	Clasificación	Aspecto visual	Turbidez de acuerdo con la norma ASTM-1003 / (%)
1	muy pobre	opaco, sin transparencia	> 90

ES 2 476 367 T3

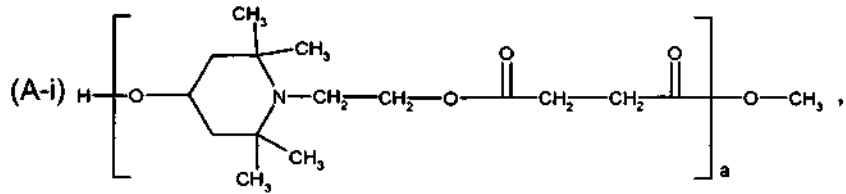
(continuación)

nivel	Clasificación	Aspecto visual	Turbidez de acuerdo con la norma ASTM-1003 / (%)
2	pobre	turbidez fuerte	76-90
3	mediana	turbidez diferente	61-75
4	bueno	turbidez ligera	45-60
5	excelente, totalmente transparente	sin turbidez visible	< 45

REIVINDICACIONES

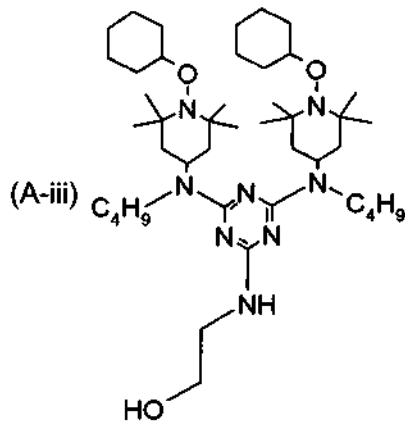
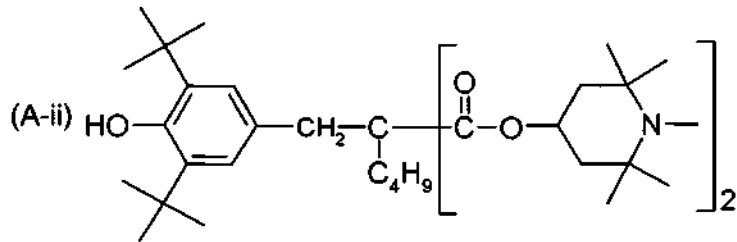
1. Una combinación de aditivos que comprende

(A) al menos dos aminas impedidas estéricamente seleccionadas entre el grupo que consiste en los compuestos (A-i)-(A-v),

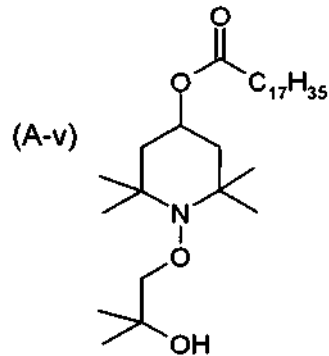
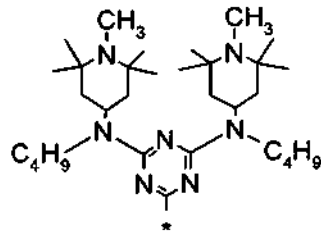


5

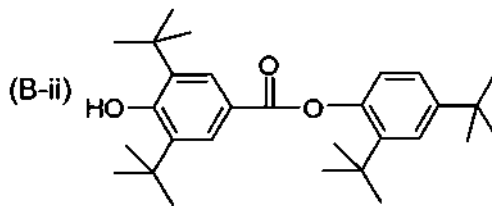
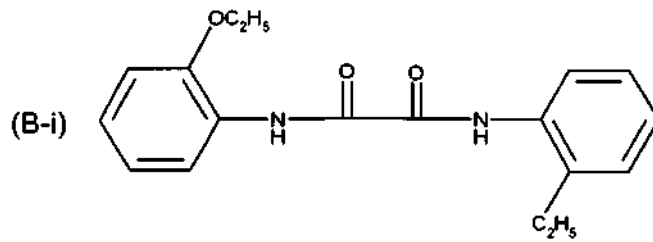
en el que a es 2-50,



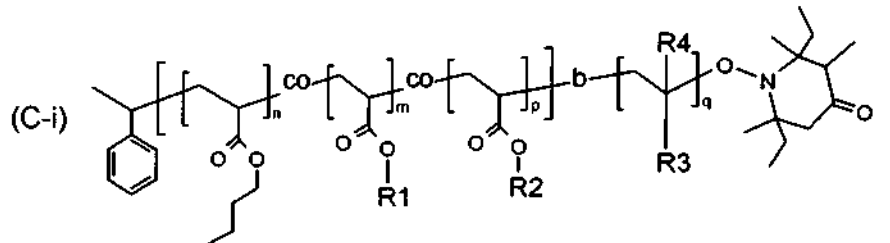
(A-iv) R-NH-(CH₂)₃-N(R)-(CH₂)₂-N(R)-(CH₂)₃-NH-R, en la que R es



(B) al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en (B-i) y (B-ii),



(C) un dispersante de fórmula (C-i)



5

en la que

R1 es $-(CH_2-CH_2-O)_rR5$, en el que r es 2-100, y R5 es alquilo C_1-C_{18} lineal o ramificado

R2 es alquilo C_8-C_{20} lineal y/o ramificado,

10 R3 es arilo C_6-C_{12} , di-dialquil C_1-C_4 -aminoalquilenos C_2-C_6 o aminoarilo C_2-C_{12} que contiene de 1 a 3 átomos de nitrógeno en el anillo, por medio de lo cual el arilo y aminoarilo están sin sustituir o sustituidos con alquilo C_1-C_4 ,

R4 es H o CH₃,
 n y q son independientemente números enteros de 3 a 100, y
 m y p son independientemente números enteros de 0 a 100, y

(D) un plastificante.

- 5 2. Una combinación de aditivos de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el componente (A) son las dos aminas impedidas estéricamente (A-i) y (A-ii).
3. Una combinación de aditivos de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que el componente (B) es el compuesto (B-i).
- 10 4. Una combinación de aditivos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que en el componente (C)
 R1 es $-(CH_2-CH_2-O)_rR_5$, en el que r es 2-20, y R5 es alquilo C₁-C₄ lineal,
 R2 es alquilo C₁₀-C₁₈ lineal y/o ramificado,
 R3 es piridina,
 R4 es H,
 15 n es un número entero de 20 a 90,
 q es un número entero de 5 a 30,
 m es un número entero de 0 a 60, y
 p es un número entero de 0 a 30.
- 20 5. Una combinación de aditivos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que el componente (D) es un plastificante seleccionado entre el grupo que consiste en éster del ácido ciclohexano dicarboxílico, ftalatos, trimelitatos, adipatos, maleatos, benzoatos, citratos, aceites vegetales, succinatos, sebacatos, ésteres de ácidos grasos, sulfonamidas, organofosfatos, glicoles, poliéteres, polibuteno, monoglicéridos acetilados, éster de fenilo de ácido alquil sulfónico, y mezclas de los mismos.
- 25 6. Una combinación de aditivos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, que comprende adicionalmente un aditivo adicional (E).
- 30 7. Una combinación de aditivos de acuerdo con la reivindicación 6, en la que el aditivo adicional (E) se selecciona entre el grupo que consiste en disolventes, tensioactivos, antioxidantes, fotoestabilizadores, desactivadores de metales, fosfitos, fosfonitos, hidroxilaminas, nitronas, tiosinérgicos, neutralizantes de peróxidos, coestabilizadores básicos, cargas, agentes de refuerzo, lubricantes, emulsionantes, pigmentos, colorantes, aditivos de reología, catalizadores, agentes para el control del flujo, abrillantadores ópticos, agente ignífugos, agentes antiestáticos, benzofuranonas, indolinonas, agentes de decoloración antigases, resinas (F) y combinaciones de los mismos.
- 35 8. Una combinación de aditivos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la que la relación ponderal del componente (A) es 1:0,1-10,
 la relación ponderal de (A) a (B) es 1:0,1-20,
 la relación ponderal de (A) a (C) es 10:0,1-20,
 la relación ponderal de (A) a (D) es 1:0,1-50, y
 si el componente (E) está presente, la relación ponderal de (C) a (E) es 1:0,01-30.
- 40 9. Una composición que comprende
 (I) un material orgánico susceptible a la degradación por la luz, oxígeno y/o calor, y
 (II) una combinación de aditivos tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1-8.
10. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el componente (I) es un sellador o adhesivo de montaje.
- 45 11. Una composición de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, en la que el componente (I) se selecciona entre los sustratos que consisten en polisulfuros, gomas, acrilatos, silicones, poliéteres funcionalizados, poliésteres funcionalizados, poliacrilatos funcionalizados y poliuretanos funcionalizados.
12. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9-11, en la que el componente (II) tiene 0,005-0,5 partes en peso por parte en peso del componente (I).
- 50 13. Uso de una combinación de aditivos tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1-8 para la estabilización de un material orgánico susceptible a la degradación por la luz, oxígeno y/o calor frente a la degradación por la luz, oxígeno y/o calor.
14. Un procedimiento de estabilización de un material orgánico susceptible a la degradación por la luz, oxígeno y/o calor frente a la degradación por la luz, oxígeno y/o calor mediante la aplicación a o la incorporación en el material orgánico de una combinación de aditivos tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1-8.