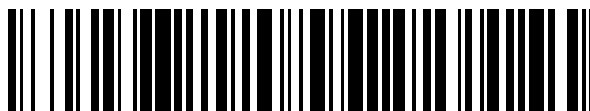


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 487 845**

51 Int. Cl.:

**B01J 2/00** (2006.01)  
**C08K 5/00** (2006.01)  
**C07D 249/20** (2006.01)  
**C07C 323/21** (2006.01)  
**C07C 235/34** (2006.01)  
**C07C 39/15** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.04.1998 E 98917110 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.06.2014 EP 0975421**

54 Título: **Preparación de estabilizadores de bajo contenido en polvo**

30 Prioridad:

**15.04.1997 CH 87497**  
**06.05.1997 CH 105597**  
**20.01.1998 CH 12598**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**25.08.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**THIBAUT, DANIEL;**  
**SCHMITTER, ANDRÉ;**  
**BREITENSTEIN, BENJAMIN;**  
**KLEINER, CHRISTOPH;**  
**VON FRIELING, MATTHIAS;**  
**VON BÜREN, MARTIN y**  
**GEOFFROY, ANDRÉ**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 487 845 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

Preparación de estabilizadores de bajo contenido en polvo

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de estabilizadores de bajo contenido en polvo por extrusión de un fundido subenfriado.

5 Desde hace tiempo, se ha perseguido el desarrollo de un estabilizador que tenga bajo contenido en polvo y, por lo tanto, sea generalmente más fácil de manipular; se han montado estabilizadores específicos, entre otros, sobre sustratos inorgánicos (por ejemplo, documento de Patente US-A-5238605).

El documento de Patente GB-A-2267499 describe la preparación de una mezcla de estabilizadores de tipo tetraalquilpiperidina de alto y bajo peso molecular por mezcla en estado fundido.

10 El documento de Patente US-A-5597857 describe un procedimiento para la preparación de estabilizadores de bajo contenido en polvo por extrusión de un fundido de estearato de calcio; los documentos de Patente JP-A-59-104348 y EP-A-565184 también proponen la extrusión de un fundido. El documento de Patente DE-A-19541242 propone la formación de pastillas de una mezcla que consiste en aditivos plásticos cristalinos y fundidos.

El uso de un fundido regular durante la extrusión solo es posible hasta un grado limitado debido a su baja viscosidad.

15 Ya se han descrito modificaciones amorfas de estabilizadores individuales y su uso para estabilizar polímeros orgánicos, entre otros, en los documentos de Patente EP-A-278579, US-A-4683326, EP-A-255743, US-A-5373040, US-A-5489636, JP-A-59-104348, US-5574166. Se preparan habitualmente por enfriado rápido (refrigerado) del fundido para evitar la cristalización. El documento de Patente EP-A-278579 describe la preparación de una mezcla estabilizadora parcialmente cristalina que consiste en tetraquis[3-(3,5-di-terc-butil-4-  
20 hidroxifenil)propioniloximetil]metano amorfo y un fosfito orgánico cristalino por subenfriamiento del fundido.

El documento de Patente EP-A-514784 describe la extrusión de tetraquis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propioniloximetil]metano y la mezclas del mismo con sales inorgánicas de sales de ácidos grasos a temperaturas en el intervalo de fusión.

25 Sorprendentemente, los inventores han descubierto que el estado metaestable que se pasa durante la preparación de estabilizadores amorfos de bajo peso molecular, el fundido subenfriado, es muy adecuado para su uso como líquido o aglutinante de granulación durante la extrusión. Resulta llamativo que la formación de modificaciones cristalinas de los estabilizadores de bajo peso molecular resulta altamente inhibida de forma inesperada, haciendo posible procesar las composiciones plásticas de extrusión en gránulos mediante procedimientos convencionales.

30 Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un estabilizador de bajo contenido en polvo, que comprende extruir un fundido subenfriado que consiste básicamente en uno o varios hidrocarburos que contienen de 6 a 100 átomos de carbono y, opcionalmente, de 1 a 30 heteroátomos seleccionados entre O, N, S, P, halógeno, que tienen un peso molecular de 200 a 1500 g/mol, y

35 en el que cada componente principal del propio fundido subenfriado tiene una temperatura de transición vítrea ( $T_G$ ) en el intervalo de 10-120 °C; o extruir la composición en estado plástico que consiste en la mezcla del fundido subenfriado y un componente adicional, que se selecciona entre compuestos del fundido subenfriado en forma cristalina y otros aditivos convencionales seleccionados entre antioxidantes fenólicos, fosfitos o fosfonitos orgánicos y aminas impedidas estéricamente.

40 Por lo tanto, la composición plástica consiste en el fundido subenfriado como fase continua homogénea y, cuando sea apropiado, en componentes adicionales dispersados en el mismo (fase o fases dispersas).

45 De ese modo, el procesamiento de formas comercializables, de bajo contenido en polvo, fluidas y de almacenamiento estable con una buena dosificabilidad, por ejemplo para formación de microgránulos, formación de pastillas, granulación en fundido y formación de compuestos, se realiza básicamente con mayor facilidad o es posible en cualquier caso. El moldeado del producto se puede realizar, por ejemplo, antes o durante el procedimiento de enfriamiento dividiendo el fundido subenfriado o la mezcla, por ejemplo, por goteo en estado líquido o por división en estado plástico con posterior enfriamiento. Por lo tanto, el procedimiento de la presente invención también incluye un procedimiento para granular un estabilizador, que comprende extruir y dividir un fundido subenfriado del estabilizador o del compuesto plástico que consiste en la mezcla del fundido subenfriado del estabilizador y en estabilizador cristalino y/o otros aditivos habituales. La solidificación después de la extrusión  
50 proporciona un estabilizador de bajo contenido en polvo, por ejemplo en forma de gránulos.

55 Se puede usar para extrusión un fundido subenfriado que consiste básicamente en uno o varios hidrocarburos que contienen de 6 a 100 átomos de carbono y, opcionalmente, de 1 a 30 heteroátomos seleccionados entre O, N, S, P, halógeno, que tiene un peso molecular de 200 a 1500 g/mol, y en el que cada componente principal del propio fundido subenfriado tiene una temperatura de transición vítrea ( $T_G$ ) en el intervalo de 10-120 °C, en particular para formación de microgránulos, granulación en fundido, formación de pastillas o formación de compuestos.

El fundido subenfriado tiene una sola fase y, por lo tanto, tiene sólo una única temperatura de transición vítrea; sin embargo, puede consistir en uno o varios compuestos químicos y consiste preferentemente en 1 a 3 componentes principales. Se entiende por componentes principales los componentes cuya proporción en el fundido subenfriado es un 10 % del peso o superior, preferentemente un 30 % en peso o superior. Además, es importante un fundido subenfriado que consiste principalmente, es decir habitualmente un 60 % en peso o superior, preferentemente un 70 % en peso o superior, en 1 componente químico (basándose siempre el peso en el peso total del fundido subenfriado homogéneo).

La cantidad de tetraquis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propioniloximetil]metano en el fundido subenfriado es preferentemente menos de un 80 % en peso, más preferentemente de un 0-60 % en peso. Un procedimiento particularmente importante de la presente invención es aquel en el que el tetraquis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propioniloximetil]metano no es un componente principal del fundido subenfriado.

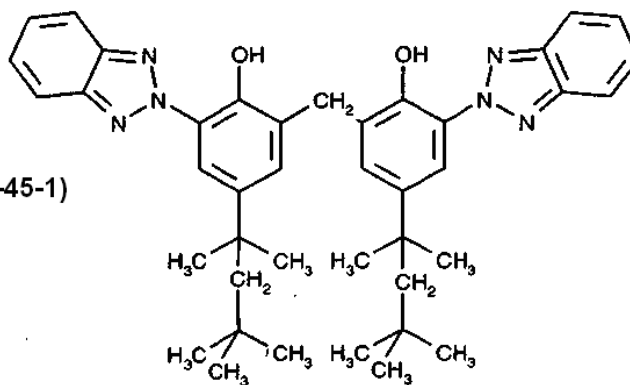
El peso molecular de los compuestos químicos que forman el fundido subenfriado (componentes principales) es habitualmente 300-1200 g/mol, preferentemente 300-1000 g/mol, de forma particularmente preferente 500-1000 g/mol. Estos compuestos químicos son normalmente uno o varios compuestos orgánicos, por ejemplo hidrocarburos que contienen de 6 a 100 átomos de carbono y, cuando sea apropiado, de 1 a 30 heteroátomos, tales como O, N, S, P, halógeno. El punto de fusión (p.f.) del compuesto químico, que forma un componente principal, preferentemente cualquier componente presente en más de un 5 % en peso, es habitualmente 130 °C o superior, preferentemente 140 °C o superior, más preferentemente 170 °C o superior, y la temperatura de transición vítrea ( $T_G$ ) es preferentemente de 20-100 °C. La proporción de la temperatura de transición vítrea ( $T_G$ ) con respecto al punto de fusión (p.f.), medida cada una en Kelvin (K), está preferentemente en el intervalo de 0,6 a 0,9; más preferentemente en el intervalo de 0,65 a 0,85.

Los compuestos que forman el fundido subenfriado son habitualmente estabilizadores o antioxidantes ligeros, por ejemplo los que se citan en la lista que se ofrece a continuación en el presente documento en los apartados 1, 2 y 4, siempre que cumplan los criterios indicados referentes al peso molecular, punto de fusión y temperatura de transición vítrea. Pertenecen preferentemente a la clase que consiste en absorbentes de UV, aminas impedidas estéricamente (HALS), antioxidantes fenólicos, fosfitos, fosfonitos, lactonas. En general, en el nuevo procedimiento es posible usar los compuestos que, por sí mismos o en forma de mezclas, se pueden obtener también en forma amorfa de fase única por refrigeración del fundido.

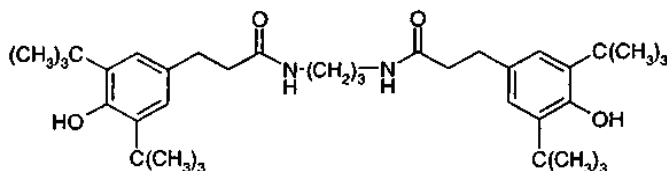
Los siguientes compuestos se usan preferentemente en el nuevo procedimiento:

- 1) 2,2'-metilenbis(4-[1,1,3,3-tetrametilbutil]-6-benzotriazol-2-il-fenol)

(N° de registro CAS 103597-45-1)  
de fórmula



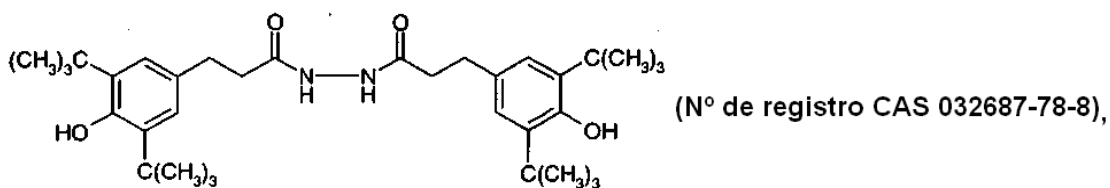
- 2) bis(2-metil-4-hidroxi-5-terc-butilfenil)sulfuro  
3)



(N° de registro CAS 069851-61-2),

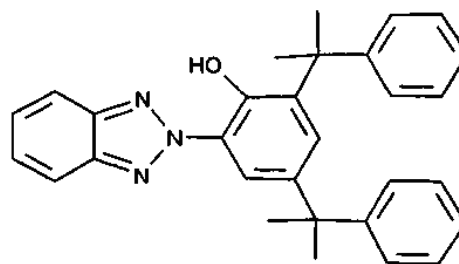
(N° de registro CAS 069851-61-2),

- 4) N,N'-bis(3-[3',5'-di-terc-butil-4'-hidroxifenil]propionil)hexametildiamina (N° de registro CAS 023128-74-7),  
5) 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3',5'-di-terc-butil-4'-hidroxibencil)benzeno (N° de registro CAS 001709-70-2),  
6) 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-1,3,5-triazina-2,4,6(1H,3H,5H)triona (N° de registro CAS 027676-62-6),  
7)

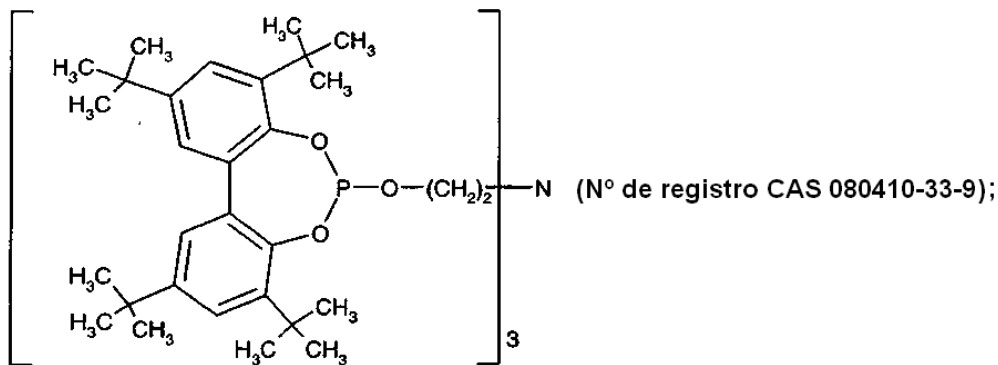


- 8) 1,3,5-tris(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)1,3,5-triazina-2,4,6-(1H,3H,5H)triona (N° de registro CAS 040601-76-1),  
 9) di(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-il)-2-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2-n-butilmalonato (N° de registro CAS 063843-89-0),  
 10) 2-(2'-hidroxi-3',5'-bis(1,1-dimetilbencil)fenil)benzotriazol

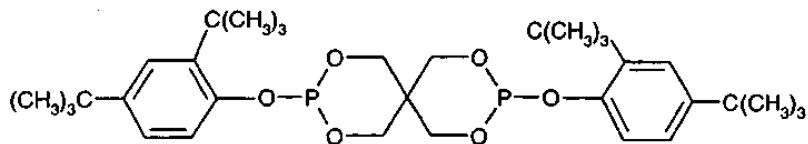
(N° de registro CAS 070321-86-7)  
 de fórmula



- 11) 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-terc-butilfenil)benzotriazol (N° de registro CAS003846-71-7);  
 12) mezclas isoméricas (N° de registro CAS 181314-48-7) que consisten en aproximadamente un 85 % en peso de 5,7-di-terc-butil-3-(3,4-dimetilfenil)-(9d)-2(3H)-benzofuranona y aproximadamente un 15 % en peso de 5,7-di-terc-butil-3-(2,3-dimetilfenil)-(9d)-2(3H)-benzofuranona;  
 13) pentaeritritol-tetraquis(3-[3',5'-di-terc-butil-4'-hidroxifenil]propionato) (N° de registro CAS 006683-19-8);  
 14) 2-(2-hidroxi-3,5-di-terc-butilfenil)-5-clorobenzotriazol  
 15)

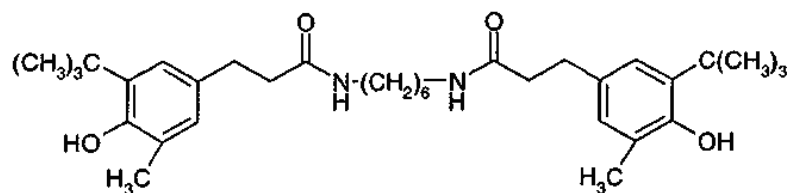


- 16) tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito (N° de registro CAS031570-04-4);  
 17)



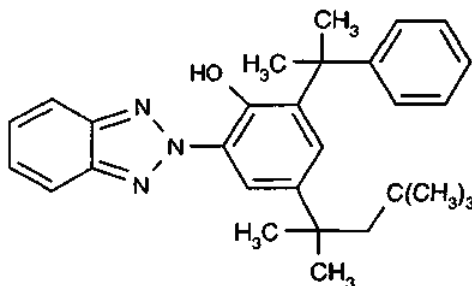
(N° de registro CAS 26741-53-7);

- 18)



(N° de registro CAS 37042-77-6);

19) 2-[2'-hidroxi-3'-( $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil)-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]benzotriazol de fórmula



(N° de registro CAS 073936-91-1).

5 La siguiente Tabla proporciona el peso molecular (Pm), punto de fusión (p.f.; DSC +4 °C/min), entalpía de fusión ( $\Delta H$ ), temperatura de transición vítrea (Tg; DSC +20 °C/min) y temperatura de procesamiento preferente (Tp) de estos compuestos:

compuesto	Pm (g/mol)	p.f. (°C)	$\Delta H$ (J/g)	Tg (°C)	Tp (°C) aproximada
1)	658	197	86	70-80	90-140
2)	358	161	113	25-35	40-60
3)	594,8	177	93	55-65	70-100
4)	636,9	160	96,5	50-60	70-130
5)	775	179/243*	200/65*	90-100	105-125
6)	784	220	75	105-115	115-140
7)	553	200/229*	50/120*	65-75	75-100
8)	699	158	20,5	110-120	120-155
9)	685	148	80	40-50	55-145
10)	447,6	139	84	35-45	55-100
11)	323,4	154	88,5	15-25	25-40
12)	350,5	132	90	20-30	40-80
13)	1177,6	105-125*	50-72*	40-55	65-95
14)	357,9	156-158*	87/84*	20-30	30-40
15)	1465	203	46,5	105-115	130-200
16)	646,9	186	71	35-45	50-70
17)	604	172	65	45-55	65-80
18)	552	163	aprox. 120	50-60	70-150
19)	441,4	113	64-65	30-40	50-100

\*diferentes modificaciones cristalinas

10 El fundido subenfriado se obtiene convenientemente enfriado rápidamente un fundido regular, siendo la temperatura final inferior al punto de fusión (p.f.) del componente principal, preferentemente inferior al punto de fusión regular (p.f.) del componente que tiene el menor punto de fusión (denominado habitualmente solo punto de fusión en lo

sucesivo el presente documento). La temperatura final está preferentemente en el intervalo de la temperatura de procesamiento indicada más adelante. El procedimiento de enfriado se puede realizar de una forma conocida por sí misma, por ejemplo introduciendo un fundido en el extrusor enfriado, fundiendo el estabilizador en el extrusor y a continuación transportando el fundido en una zona enfriada correspondiente, o preparando el fundido subenfriado fuera del extrusor. El fundido puede resultar directamente de la síntesis de un compuesto o de fundir uno o varios compuestos. El fundido subenfriado también se puede obtener fundiendo rápidamente un compuesto amorfo sólido a una temperatura desde la temperatura de transición vítrea hasta el punto de fusión de la modificación cristalina, preferentemente en el intervalo de la temperatura de procesamiento. Dependiendo del procedimiento de enfriado o la velocidad de enfriado, el fundido también se puede procesar en un producto amorfo o parcialmente amorfo, por ejemplo microgránulos, usando un husillo o extrusor de fusión.

Además, se ha encontrado que el fundido subenfriado de fase única también puede contener sorprendentemente una proporción más pequeña de compuestos, por ejemplo hasta un 40 % en peso, en particular hasta un 30 o un 20 % en peso, en forma disuelta, cuya temperatura de transición vítrea ( $T_G$ ) es inferior a 10 °C, lo que significa que no se pueden obtener en forma amorfa mediante procedimientos de refrigeración usando las temperaturas de enfriamiento habituales de hasta aproximadamente 0 °C; siendo la condición previa que la temperatura de transición vítrea de la fase resultante sea superior a 10 °C, en particular superior a 20 °C. Habitualmente, estos compuestos también pertenecen al grupo de los estabilizadores o antioxidantes ligeros que se ha indicado anteriormente para los compuestos que forman el fundido subenfriado.

El fundido subenfriado y los componentes que se pueden dispersar en el mismo forman la composición plástica extruible. El componente fundido subenfriado en la nueva extrusión es preferentemente de un 5 a un 100 % en peso, más preferentemente de un 20 a un 100 % en peso, lo más preferentemente de un 50 a un 100 % en peso, de la composición plástica. Otros componentes dispersos, si estuvieran presentes, son preferentemente cristalinos a la temperatura de procesamiento. Los componentes dispersos adicionales son habitualmente aditivos convencionales, por ejemplo las clases y productos que se citan posteriormente en el presente documento como posibles coaditivos. En particular, es preferente usar antioxidantes fenólicos, fosfitos o fosfonitos orgánicos así como aminas impedidas estéricamente.

Se entenderá que, en el presente contexto, extrusión es cualquier procedimiento que garantiza el transporte de la composición plástica, a menudo a través de un husillo, con un atemperado adecuado. Habitualmente, la composición plástica además se mezcla y/o se moldea después de su paso a través de la zona atemperada, por ejemplo en gránulos, microgránulos o hebras.

Los aditivos plásticos (estabilizantes) se procesan ventajosamente en un extrusor de husillo individual o doble. Tales extrusores se conocen en la industria de procesamiento de plásticos y se comercializan, por ejemplo, por Buss (CH), Brabender (DE), Werner y Pfeleiderer (DE) o Bühler (CH).

Después o también mientras el producto extruido aún caliente se corta y pasa después a través de una boquilla o placa perforada, las partículas de los gránulos a menudo se enfrían. El enfriamiento se puede realizar como enfriamiento húmedo con agua (por ejemplo en agua, a través de una película de agua, anillo de agua, etc.) o, preferentemente, con aire (por ejemplo, película de aire, vórtice de aire, etc.), o también combinados. El enfriamiento con agua requiere la deshidratación y secado posteriores (preferentemente en un secador vorticial o un secador de lecho fluido). Se conocen las ejecuciones técnicas de estos procedimientos de enfriamiento. La granulación se realiza preferentemente mientras el material está aún en estado plástico, antes de la etapa de enfriamiento real, a diferencia del procedimiento de extrusión de granulación o molienda habitual en el estado de la técnica.

La temperatura de procesamiento de la composición plástica está aproximadamente en un punto intermedio del punto de fusión regular (p.f.) y la temperatura de transición vítrea ( $T_G$ ) de la fase homogénea. La temperatura de procesamiento está preferentemente en el intervalo de  $T_{MIN}$  a  $T_{MAX}$ , en las que siendo (p.f.) - ( $T_G$ ) =  $\Delta$ :

$$T_{MIN} = T_G + 0,2 \Delta$$

$$T_{MAX} = T_G + 0,6 \Delta;$$

de forma particularmente preferente:

$$T_{MIN} = T_G + 0,3 \Delta$$

$$T_{MAX} = T_G + 0,5 \Delta.$$

Dependiendo de las condiciones de ejecución y enfriamiento, el nuevo procedimiento proporciona un producto cristalino, parcialmente cristalino o completamente amorfo.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un estabilizador amorfo de fase única que comprende 2 o más compuestos que tienen un peso molecular en el intervalo de 300-1000 g/mol.

Los productos del procedimiento de la presente invención son particularmente adecuados para estabilizar materiales

orgánicos frente al daño de luz, oxígeno o calor.

Los materiales a estabilizar pueden ser, por ejemplo, aceites, grasas, sistemas de pintura, cosméticos, materiales fotográficos o biocidas. Es particularmente interesante el uso en materiales poliméricos, como es el caso de plásticos, cauchos, materiales de revestimiento, material fotográfico o encolados. Cuando se usan preparaciones cosméticas, el material a proteger a menudo no es la propia preparación, sino la piel o el cabello al que se aplica la preparación.

Ejemplos ilustrativos de polímeros y otros sustratos que se pueden estabilizar de este modo son:

1. Polímeros de monoolefinas y diolefinas, por ejemplo polipropileno, poliisobutileno, polibut-1-eno, poli-4-metilpent-1-eno, poliisopreno o polibutadieno, así como polímeros de cicloolefinas, por ejemplo de ciclopenteno o norborneno, polietileno (que puede estar opcionalmente reticulado), por ejemplo polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de alta densidad y alto peso molecular (HDPE-HMW), polietileno de alta densidad y ultraalto peso molecular (HDPE-UHMW), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), (VLDPE) y (ULDPE).

Las poliolefinas, es decir, los polímeros de monoolefinas que se han mostrado a modo de ejemplo en el párrafo precedente, preferentemente polietileno y polipropileno, se pueden preparar mediante procedimientos diferentes, especialmente mediante el siguiente:

a) polimerización radicalaria (normalmente a alta presión y a temperatura elevada).

b) polimerización catalítica usando un catalizador que contiene normalmente uno o más de un metal de los grupos IVb, Vb, VIb o VIII de la tabla periódica. Normalmente, estos metales tienen uno o más de un ligando, habitualmente óxidos, haluros, alcoholatos, ésteres, éteres, aminas, alquilos, alquenos y/o arilos que pueden presentar coordinación  $\pi$  o  $\sigma$ . Estos complejos metálicos pueden estar en forma libre o fijados sobre sustratos, habitualmente sobre cloruro de magnesio activado, cloruro de titanio(III), alúmina u óxido de silicio. Estos catalizadores puede ser solubles o insolubles en el medio de polimerización. Los catalizadores se pueden usar por sí mismos en la polimerización o se pueden usar activadores adicionales, habitualmente alquilos metálicos, hidruros metálicos, haluros de alquilo y metal, óxidos de alquilo y metal o alquinoxanos metálicos, siendo dichos metales elementos de los grupos Ia, IIa y/o IIIa de la tabla periódica. Los activadores se pueden modificar convenientemente con grupos éster, éter, amina o silil éter adicionales. Estos sistemas de catalizador se denominan habitualmente Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), metaloceno o catalizadores de sitio único (SSC).

2. Mezclas de los polímeros mencionados en 1), por ejemplo mezclas de polipropileno con poliisobutileno, polipropileno con polietileno (por ejemplo PP/HDPE, PP/LDPE) y mezclas de diferentes tipos de polietileno (por ejemplo LDPE/HDPE).

3. Copolímeros de monoolefinas y diolefinas entre sí o con otros monómeros de vinilo, por ejemplo copolímeros de etileno/propileno, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y mezclas del mismo con polietileno de baja densidad (LDPE), copolímeros de propileno/but-1-eno, copolímeros de propileno/isobutileno, copolímeros de etileno/but-1-eno, copolímeros de etileno/hexeno, copolímeros de etileno/metilpenteno, copolímeros de etileno/hepteno, copolímeros de etileno/octeno, copolímeros de propileno/butadieno, copolímeros de isobutileno/isopreno, copolímeros de etileno/acrilato de alquilo, copolímeros de etileno/metacrilato de alquilo, copolímeros de etileno/acetato de vinilo y sus copolímeros con monóxido de carbono o copolímeros de etileno/ácido acrílico y sus sales (ionómeros) así como terpolímeros de etileno con propileno y un dieno tal como hexadieno, dicitropentadieno o etilideno-norborneno; y mezclas de tales copolímeros entre sí y con los polímeros mencionados anteriormente en 1), por ejemplo copolímeros de polipropileno/etileno-propileno, copolímeros de LDPE/etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímeros de LDPE/etileno-ácido acrílico (EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA y copolímeros alternantes o aleatorios de polialquileno/monóxido de carbono y las mezclas de los mismos con otros polímeros, por ejemplo poliamidas.

4. Resinas de hidrocarburo (por ejemplo C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>) incluyendo modificaciones hidrogenadas de las mismas (por ejemplo, pegamentos) y mezclas de polialquilenos y almidón.

5. Poliéstireno, poli(p-metilestireno), poli( $\alpha$ -metilestireno).

6. Copolímeros de estireno o  $\alpha$ -metilestireno con dienos o derivados acrílicos, por ejemplo estireno/butadieno, estireno/acrilonitrilo, estireno/metacrilato de alquilo, estireno/butadieno/acrilato de alquilo, estireno/butadieno/metacrilato de alquilo, estireno/anhídrido maleico, estireno/acrilonitrilo/acrilato de metilo; mezclas de alta resistencia al impacto de copolímeros de estireno y otro polímero, por ejemplo un poliácido, un polímero de dieno o un terpolímero de etileno/propileno/dieno; y copolímeros en bloque de estireno tales como estireno/butadieno/estireno, estireno/isopreno/estireno, estireno/etileno/butileno/estireno o estireno/etileno/propileno/estireno.

7. Copolímeros de injerto de estireno o  $\alpha$ -metilestireno, por ejemplo copolímeros de estireno sobre polibutadieno, estireno sobre polibutadieno-estireno o polibutadieno-acrilonitrilo; estireno y acrilonitrilo (o metacrilonitrilo) sobre

- 5 polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo sobre polibutadieno; estireno y anhídrido maleico sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y anhídrido maleico o maleimida sobre polibutadieno; estireno y maleimida sobre polibutadieno; estireno y acrilatos o metacrilatos de alquilo sobre polibutadieno; estireno y acrilonitrilo sobre terpolímeros de etileno/propileno/dieno; estireno y acrilonitrilo sobre acrilatos de polialquilo o metacrilatos de polialquilo, estireno y acrilonitrilo sobre copolímeros de acrilato/butadieno, así como las mezclas de los mismos con los copolímeros enumerados en 6), por ejemplo las mezclas de copolímeros conocidas como polímeros ABS, MBS, ASA o AES.
- 10 8. Polímeros que contienen halógenos tales como policloropreno, cauchos clorados, copolímeros clorados y bromados de isobutileno-isopreno (caucho de halobutilo), polietileno clorado o sulfoclorado, copolímeros de etileno y etileno clorado, homo y copolímeros de epiclohidrina, especialmente polímeros de compuestos de vinilo que contienen halógenos, por ejemplo cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, fluoruro de polivinilo, fluoruro de polivinilideno, así como los copolímeros de los mismos tales como copolímeros de cloruro de vinilo/cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo/acetato de vinilo o cloruro de vinilideno/acetato de vinilo.
- 15 9. Polímeros derivados de ácidos  $\alpha,\beta$ -insaturados y derivados de los mismos tales como poliacrilatos y polimetacrilatos; metacrilatos de polimetilo, poliacrilamidas y poliacrilonitrilos, modificados para impacto con acrilato de butilo.
- 20 10. Copolímeros de los monómeros mencionados en 9) entre sí o con otros monómeros insaturados, por ejemplo copolímeros de acrilonitrilo/butadieno, copolímeros de acrilonitrilo/acrilato de alquilo, copolímeros de acrilonitrilo/acrilato de alcoxilalquilo o acrilonitrilo/haluro de vinilo o terpolímeros de acrilonitrilo/metacrilato de alquilo/butadieno.
- 25 11. Polímeros derivados de aminas y alcoholes insaturados o los derivados de acilo o acetales de los mismos, por ejemplo alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, estearato de polivinilo, benzoato de polivinilo, maleato de polivinilo, polivinil butiral, poli-ftalato de alilo o polialil melamina; así como sus copolímeros con las olefinas mencionadas anteriormente en 1).
- 30 12. Homopolímeros y copolímeros de éteres cíclicos tales como polialquilenglicoles, óxido de polietileno, óxido de polipropileno o copolímeros de los mismos con bisglicidil éteres.
- 35 13. Poliacetales tales como polioximetileno y los polioximetilenos que contienen óxido de etileno como comonómero; poliacetales modificados con poliuretanos, acrilatos o MBS termoplásticos.
- 40 14. Óxidos y sulfuros de polifenileno, y mezclas de óxidos de polifenileno con polímeros de estireno o poliamidas.
- 45 15. Poliuretanos derivados de poliéteres, poliésteres o polibutadienos terminados en hidroxilo por una parte y poliisocianatos alifáticos o aromáticos por otra, así como precursores de los mismos.
- 50 16. Poliamidas y copoliamidas derivadas de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o las correspondientes lactamas, por ejemplo poliamida 4, poliamida 6, poliamida 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, poliamida 11, poliamida 12, poliamidas aromáticas que parten de m-xilenodiamina y ácido adípico; poliamidas preparadas a partir de hexametildiamina y ácido isoftálico o/y tereftálico y con o sin un elastómero como modificador, por ejemplo poli-2,4,4,-trimetilhexametiltereftalamida o poli-m-fenilenisofaltamida; y también copolímeros en bloque de las poliamidas mencionadas anteriormente con poliolefinas, copolímeros de olefina, ionómeros o elastómeros unidos químicamente o injertados; o con poliéteres, por ejemplo con polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrametilenglicol; así como poliamidas o copoliamidas modificadas con EPDM o ABS; y poliamidas condensadas durante el procesamiento (sistemas de poliamida RIM).
17. Poliureas, poliimidias, poliamida-imidas, polieterimidias, poliesterimidias, polihidantoínas y polibenzoimidazoles.
18. Poliésteres derivados de ácidos dicarboxílicos y dioles y/o de ácidos hidroxicarboxílicos o las correspondientes lactonas, por ejemplo tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, tereftalato de poli-1,4-dimetilolciclohexano y polihidroxibenzoatos, así como copoliéster ésteres en bloque derivados de poliéteres terminados en hidroxilo; y también poliésteres modificados con policarbonatos o MBS.
19. Policarbonatos y poliéster carbonatos.
20. Polisulfonas, poliéter sulfonas y poliéter cetonas.
21. Polímeros reticulados derivados de aldehídos por una parte y fenoles, ureas y melaminas por otra parte, tales como resinas de fenol/formaldehído, resinas de urea/formaldehído y resinas de melamina/formaldehído.
22. Resinas alquídicas secantes y no secantes.
23. Resinas de poliéster insaturado derivadas de copoliésteres de ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados con alcoholes polihídricos y compuestos de vinilo como agentes de reticulación, y también modificaciones que



contienen halógenos de los mismos de baja inflamabilidad.

24. Resinas acrílicas reticulables derivadas de acrilatos sustituidos, por ejemplo epoxi acrilatos, uretano acrilatos o poliéster acrilatos.

5 25. Resinas alquídicas, resinas de poliéster y resinas de acrilato reticuladas con resinas de melamina, resinas de urea, isocianatos, isocianuratos, poliisocianatos o resinas epoxi.

26. Resinas epoxi reticuladas derivadas de compuestos de glicidilo alifáticos, cicloalifáticos, heterocíclicos o aromáticos, por ejemplo productos de diglicidil éteres de bisfenol A y bisfenol F, que están reticulados con endurecedores habituales tales como anhídridos o aminas, con o sin aceleradores.

10 27. Polímeros naturales tales como celulosa, caucho, gelatina y derivados de homólogos modificados químicamente de los mismos, por ejemplo acetatos de celulosa, propionatos de celulosa y butiratos de celulosa, o los éteres de celulosa tales como metil celulosa; así como colofonias y sus derivados.

15 28. Mezclas de los polímeros mencionados anteriormente (polimezclas), por ejemplo PP/EPDM, poliamida/EPDM o ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/acrilatos, POM/PUR termoplástico, PC/PUR termoplástico, POM/acrilato, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6,6 y copolímeros, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS o PBT/PET/PC.

Es particularmente interesante el uso del estabilizador en polímeros orgánicos sintéticos así como las composiciones correspondientes, en particular polímeros termoplásticos que se procesan a temperaturas elevadas, por ejemplo por extrusión, moldeado por soplado, calandrado, moldeado por inyección, colado, compresión, sinterización, hilado, espumación, soldadura, laminado, moldeado térmico, y similares.

20 Los materiales orgánicos que se van a proteger son preferentemente materiales orgánicos naturales, semisintéticos o sintéticos. El estabilizador se puede usar de forma particularmente ventajosa en composiciones que comprenden como componente A un polímero orgánico sintético, preferentemente un polímero termoplástico o un aglutinante para revestimientos, tales como sistemas de pintura. Son polímeros termoplásticos adecuados, por ejemplo, poliolefinas, preferentemente polietileno (PE) y polipropileno (PP), así como los polímeros que contienen heteroátomos en la cadena principal.

25

El estabilizador se incorpora en un polímero termoplástico, en un aglutinante de pintura, en particular uno basado en una resina acrílica, alquídica, de poliuretano, poliéster o poliamida o las resinas modificadas correspondientes, o en un material fotográfico. El material que se va a proteger (componente A) puede ser, en este caso, un polímero termoplástico, un aglutinante de pintura, en particular basado en una resina acrílica, alquídica, de poliuretano, poliéster o poliamida o las resinas modificadas correspondientes, un material fotográfico, o un colorante presente en este material.

30

También es particularmente interesante el uso de las modificaciones como estabilizador para revestimientos, por ejemplo para sistemas de pintura.

35 La incorporación en los materiales a estabilizar se puede realizar, por ejemplo, por mezcla o aplicación del estabilizador y, si se requiere, otros aditivos, mediante los procedimientos habituales de la técnica. En el caso de polímeros, en particular de polímeros sintéticos, la incorporación se puede realizar antes y después del moldeado, o mediante la aplicación del compuesto disuelto o disperso al polímero, si se requiere con evaporación posterior del disolvente. Los elastómeros también se pueden estabilizar como redes cristalinas. Otra posibilidad de incorporación de los nuevos estabilizadores en polímeros consiste en su adición antes, durante o inmediatamente después de la polimerización de los monómeros correspondientes o antes de la reticulación.

40

Además, se puede añadir el estabilizador a los plásticos a estabilizar en forma de una mezcla madre que comprende el estabilizador por ejemplo en una concentración de un 2,5 a un 25 % en peso.

La incorporación del estabilizador se puede realizar convenientemente mediante los siguientes procedimientos:

- 45
- en forma de emulsión o dispersión (por ejemplo, a redes cristalinas o polímeros en emulsión),
  - en forma de mezcla seca antes de mezclar los componentes aditivos o las mezclas de polímeros,
  - por adición directa al aparato de procesamiento (por ejemplo, extrusor, mezclador interno, etc.)
  - en forma de solución o fundido.

El estabilizador se añade preferentemente al polímero antes o después del procesamiento, preferentemente en forma de una mezcla seca durante la mezcla de los componentes aditivos o las mezclas de polímeros, o por adición directa al aparato de procesamiento.

50

Las composiciones de polímero de la presente invención se pueden usar en forma diferente o se pueden procesar en diferentes productos, por ejemplo papel metalizado, fibras, filamentos, composiciones de moldeado, perfiles, o aglutinantes para sistemas de pintura, colas o masillas.

Además del estabilizador, pueden estar comprendidos como componente adicional (C) uno o varios aditivos convencionales, tales como antioxidantes, estabilizadores de la luz adicionales, desactivadores metálicos, fosfitos o fosfonitos. Son ejemplos ilustrativos de los mismos:

### 1. Antioxidantes,

- 5 1.1. Monofenoles alquilados, por ejemplo 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 2-terc-butil-4,6-di-metilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-etilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-n-butilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-isobutilfenol, 2,6-diciclo-pentil-4-metilfenol, 2-( $\sigma$ -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 están ramificados en las cadenas laterales, por ejemplo, 2,6-di-nonil-4-metilfenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metilundec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metilheptadec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metiltridec-1'-il)fenol y las mezclas de los mismos.
- 10 1.2. Alquiltiometilfenoles, por ejemplo 2,4-dioctiltiometil-6-terc-butilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-metilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-etilfenol, 2,6-di-dodeciltiometil-4-nonilfenol.
- 15 1.3. 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, estearato de 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo, adipato de bis-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo).
- 1.4. Tocoferoles, por ejemplo  $\alpha$ -tocoferol,  $\beta$ -tocoferol,  $\gamma$ -tocoferol,  $\delta$ -tocoferol y las mezclas de los mismos (Vitamina E).
- 20 1.5. Éteres de tiodifenilo hidroxilados, por ejemplo 2,2'-tiobis(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-tiobis(4-octilfenol), 4,4'-tiobis(6-terc-butil-3-metilfenol), 4,4'-tiobis(6-terc-butil-2-metilfenol), 4,4'-tiobis-(3,6-di-sec-amilfenol), disulfuro de 4,4'-bis(2,6-dimetil-4-hidroxifenilo).
- 25 1.6. 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-( $\alpha$ -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-butil-fenol), 2,2'-etilidenbis(6-terc-butil-4-isobutilfenol), 2,2'-metilenbis[6-( $\alpha$ -metilbencil)-4-nonilfenol], 2,2'-metilenbis[6-( $\alpha,\alpha$ -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, bis[3,3-bis(3'-terc-butil-4'-hidroxifenil)butirato] de etilenglicol, bis(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metil-fenil)diciclopentadieno, 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.
- 30 1.7. Compuestos de O-, N- y S-bencilo, por ejemplo 3,5,3',5'-tetra-terc-butil-4,4'-dihidroxi-bencil éter, 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)ditiotereftalato, bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil)sulfuro, isoocil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilmercaptoacetato.
- 35 1.8. 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, didodecilmercaptoetil-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.
- 40 1.9. Compuestos de hidroxibencilo aromático, por ejemplo 1,3,5-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil)-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.
- 45 1.10. Compuestos de triazina, por ejemplo 2,4-bis(octilmercapto)-6-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-anilino)-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-hidroxifeniletíl)-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.
- 50 1.11. 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 cálcica del éster de monoetilo del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfónico.
- 1.12. Acilaminofenoles, por ejemplo 4-hidroxilauranilida, 4-hidroxiestearanilida, N-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)carbamato de octilo.
- 1.13. Ésteres del ácido  $\beta$ -(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, isocianurato de tris(hidroxiethyl), N,N'-bis(hidroxiethyl)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.

5 1.14. Ésteres del ácido  $\beta$ -(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, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, isocianurato de tris(hidroxiethyl), N,N'-bis(hidroxiethyl)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.

10 1.15. Ésteres del ácido  $\beta$ -(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, isocianurato de tris(hidroxiethyl), N,N'-bis(hidroxiethyl)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.

15 1.16. Ésteres del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil acético 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, isocianurato de tris(hidroxiethyl), N,N'-bis(hidroxiethyl)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.

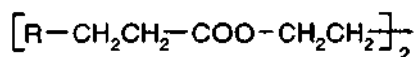
20 1.17. Amidas del ácido  $\beta$ -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico por ejemplo N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)hexametildiamida, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenilpropionil)trimetildiamida, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hidrazida, N,N'-bis[2-(3-[3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil]propionilo)etil]oxamida (Naugard<sup>®</sup>XL-1 suministrada por Uniroyal).

#### 1.18. Ácido ascórbico (vitamina C)

25 1.19. 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-ciclo-hexil-N'-fenil-p-fenilendiamina, 4-(p-toluenosulfamilo)difenilamina, N,N'-dimetil-N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, difenilamina, N-alildifenilamina, 4-isopropoxi-difenilamina, 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-butirilaminofenol, 4-nonanoilaminofenol, 4-dodecanoilamino-fenol, 4-octadecanoilaminofenol, bis(4-metoxifenil)amina, 2,6-di-terc-butil-4-dimetilaminometilfenol, 2,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilmetano, N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-diaminodifenilmetano, 1,2-bis[(2-metilfenil)amino]etano, 1,2-bis(fenilamino)propano, (o-tolil)biguanida, bis[4-(1',3'-dimetilbutil)fenil]amina, N-fenil-1-naftilamina terc-octilada, una mezcla de terc-butil/terc-octil-difenilaminas mono y dialquiladas, una mezcla de nonildifenilaminas mono y dialquiladas, una mezcla de dodecildifenilaminas mono y dialquiladas, una mezcla de isopropil/isohehexildifenilaminas mono y dialquiladas, una mezcla de terc-butildifenilaminas mono y dialquiladas, 2,3-dihidro-3,3-dimetil-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'-tetra-fenil-1,4-diaminobut-2-eno, N,N-bis-(2,2,6,6-tetrametil-piperid-4-il-hexametildiamina, bis(2,2,6,6-te-trametilpiperid-4-il)-sebacato, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ona, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol.

## 2. Absorbentes de UV y estabilizadores de la luz

45 2.1. 2-(2'-Hidroxifenil)benzotriazoles, por ejemplo 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-amil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3',5'-bis-( $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil)-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletil)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-metoxicarboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxicarboniletil)fenil)benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletil)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-isooctiloxicarboniletil)fenil)benzotriazol, 2,2'-metileno-bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-benzotriazol-2-ilfenil]; el producto de transesterificación de 2-[3'-terc-butil-5'-(2-metoxicarboniletil)-2'-hidroxifenil]-2H-benzotriazol con polietilenglicol 300;



en la que R = 3'-terc-butil-4'-hidroxi-5'-2H-benzotriazol-2-ilfenilo, 2-[2'-hidroxi-3'-( $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil)-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]-benzotriazol; 2-[2'-hidroxi-3'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-5'-( $\alpha,\alpha$ -dimetil-bencil)fenil]-benzotriazol.

5 2.2. 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.

10 2.3. Ésteres de ácidos benzoicos sustituidos y sin sustituir, tales como, por ejemplo, salicilato de 4-terc-butilfenilo, salicilato de fenilo, salicilato de octilfenilo, dibenzoil resorcinol, bis(4-terc-butilbenzoil) resorcinol, benzoil resorcinol, 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.

15 2.4. Acrilatos, por ejemplo  $\alpha$ -ciano- $\beta,\beta$ -difenilacrilato de etilo,  $\alpha$ -ciano- $\beta,\beta$ -difenilacrilato de isoctilo,  $\alpha$ -carbometoxicinamato de metilo,  $\alpha$ -ciano- $\beta$ -metil-p-metoxicinamato de metilo,  $\alpha$ -ciano- $\beta$ -metil-p-metoxicinamato de butilo,  $\alpha$ -carbometoxi-p-metoxicinamato de metilo y N-( $\beta$ -carbometoxi- $\beta$ -cianovinil)-2-metilindolina.

20 2.5. Compuestos de níquel, por ejemplo complejos de níquel de 2,2'-tio-bis-[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol], tales como los complejos 1:1 o 1:2, con o sin ligandos adicionales tales como n-butilamina, trietanolamina o N-ciclohexildietanolamina, dibutilditiocarbamato de níquel, sales de níquel de ésteres de monoalquilo, por ejemplo el éster de metilo o etilo, del ácido 4-hidroxi-3,5-di-terc-butilbencilfosfónico, complejos de níquel de cetoximas, por ejemplo de 2-hidroxi-4-metilfenil undecilcetoxima, complejo de níquel de 1-fenil-4-lauroil-5-hidroxipirazol, con o sin ligandos adicionales.

25 2.6. Aminas impedidas estéricamente, por ejemplo 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, n-butil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilmalonato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo), el condensado de 1-(2-hidroxi-etil)-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y 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)nitrotriacetato, tetraquis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butan-tetracarboxilato, 1,1'-(1,2-etanodiol)-bis(3,3,5,5-tetrametilpiperazinona), 4-benzoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-2-n-butil-2-(2-hidroxi-3,5-di-terc-butylbencil)malonato, 3-n-octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaespiro[4,5]decan-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)pirrolidina-2,5-diona, una mezcla de 4-hexadeciloxi- y 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, un producto de condensación de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-ciclohexilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, un producto de condensación de 1,2-bis(3-aminopropilamino)-etano y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina así como 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (N° de Reg. CAS [136504-96-6]); N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimida, N-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimida, 2-undecil-7,7,9,9-tetrametil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-espiro[4,5]decano, un producto de reacción de 7,7,9,9-tetrametil-2-cicloundecil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxoespiro [4,5]decano y epiclorohidrina, 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)oxalicarbonil)-2-(4-metoxifenil)etano, N,N'-bis-formil-N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina, diéster del ácido 4-metoxi-metilen-malónico con 1,2,2,6,6-pentametil-4-hidroxipiperidina, poli[metilpropil-3-oxi-4-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)]siloxano, producto de reacción de anhídrido- $\alpha$ -olefina-copolímero de ácido maleico con 2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiperidina o 1,2,2,6,6-pentametil-4-aminopiperidina.

50 2.7. 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-butyl-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.

55 2.8. 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-propiloxifenil)-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-

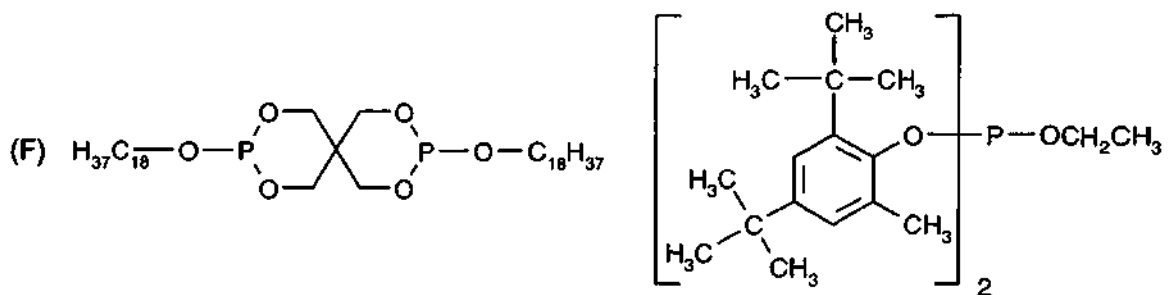
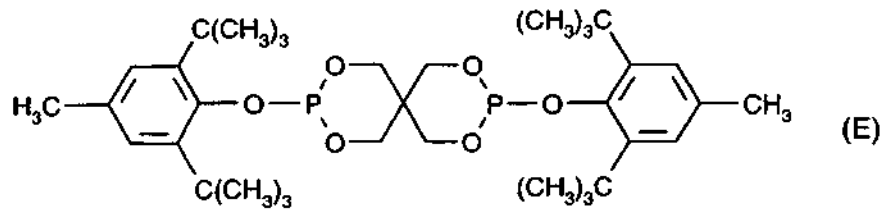
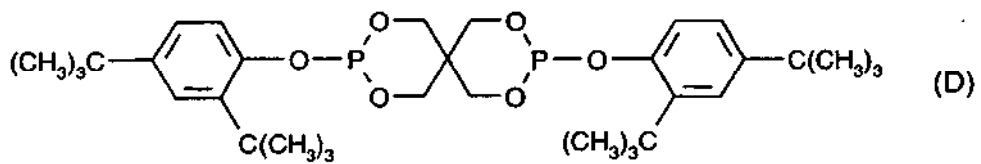
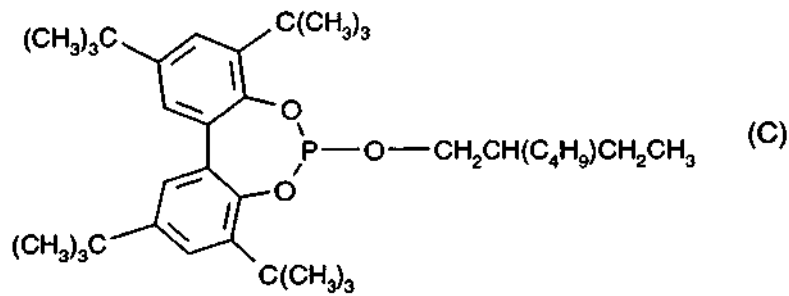
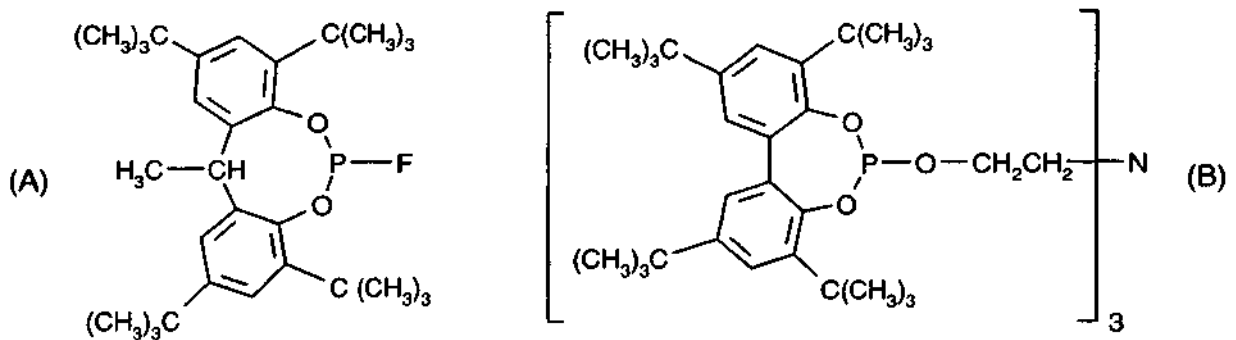
hidroxi-4-trideciloifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-butiloxi-propoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-octiloxi-propiloxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetil)-1,3,5-triazina, 2-[4-(dodeciloxi/trideciloxi-2-hidroxi-propoxi)-2-hidroxi-fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-dodeciloxi-propoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetil-fenil)-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-hidroxi-fenil)-4-(4-metoxifenil)-6-fenil-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-[3-(2-etilhexil-1-oxi)-2-hidroxi-propiloxi]fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina.

3. Desactivadores metálicos, por ejemplo N,N'-difeniloxamida, N-salicilal-N'-saliciloil hidrazina, N,N'-bis(saliciloil) hidrazina, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil) hidrazina, 3-saliciloilamino-1,2,4-triazol, bis(benciliden)oxalil dihidrazida, oxanilida, isoftaloil dihidrazida, sebacoil bisfenilhidrazida, N,N'-diacetiladipoil dihidrazida, N,N'-bis(saliciloil)oxalil dihidrazida, N,N'-bis(saliciloil)tiopropionil dihidrazida.

4. Fosfitos y fosfonitos, por ejemplo fosfito de trifenilo, fosfitos de difenilo y alquilo, fosfitos de fenilo y dialquilo, fosfito de tris(nonilfenilo), fosfito de trilauro, fosfito de triotadecilo, difosfito de diestearilo y pentaeritrol, fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo), difosfito de diisodécilo y pentaeritrol, difosfito de bis(2,4-di-terc-butilfenilo) y pentaeritrol, difosfito de bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenilo)-pentaeritrol, difosfito de diisodéciloxipentaeritrol, difosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)pentaeritrol, difosfito de bis(2,4,6-tris(terc-butil-fenil)pentaeritrol, trifosfito de triestearilo y sorbitol, difosfonito de tetraquis(2,4-di-terc-butilfenilo) y 4,4'-bifenileno, 6-isooctiloxi-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12H-dibenzo-[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12-metil-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, fosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenilo) y metilo, fosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenilo) y etilo, 2,2',2"-nitrilo[trietiltris(3,3',5,5'-tetra-terc-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfito], 2-etilhexil(3,3',5,5'-tetra-terc-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfito.

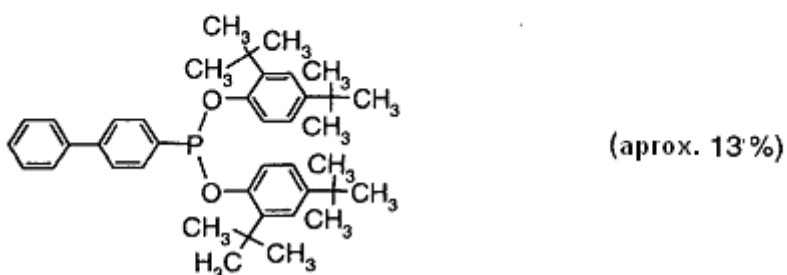
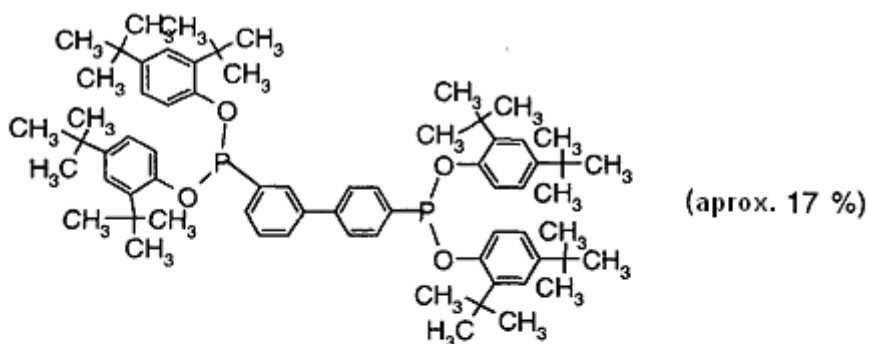
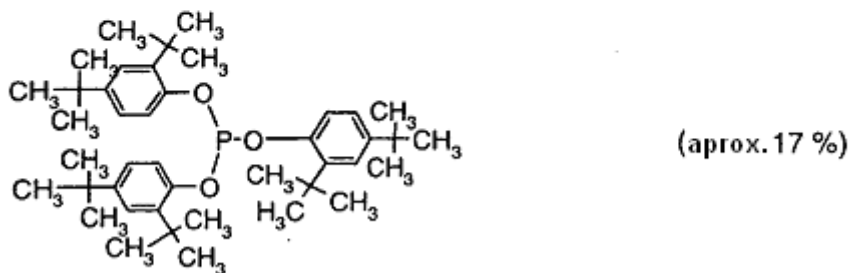
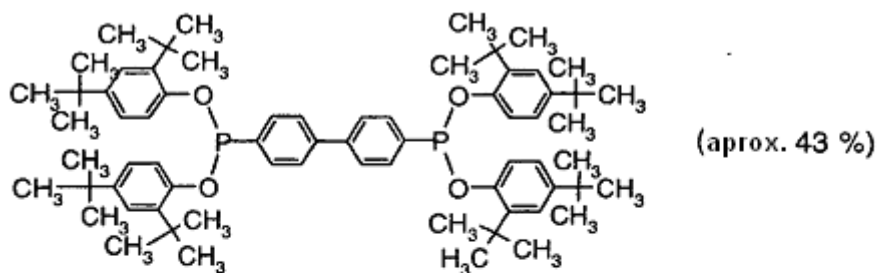
Son especialmente preferentes los siguientes fosfitos:

Tris(2,4-di-terc-butilfenil) fosfito (Irgafos®168, Ciba-Geigy), fosfito de tris(nonilfenilo),



5. Hidroxilaminas, por ejemplo N,N-dibencilhidroxilamina, N,N-dietilhidroxilamina, N,N-dioctilhidroxilamina, N,N-dilaurilhidroxilamina, N,N-ditetradecilhidroxilamina, N,N-dihexadecilhidroxilamina, N,N-dioctadecilhidroxilamina, N-hexadecil-N-octadecilhidroxilamina, N-heptadecil-N-octadecilhidroxilamina, N,N-dialquilhidroxilamina derivada de amina de sebo hidrogenado.

- 5 6. Nitronas, por ejemplo N-bencil-alfa-fenil-nitrona, N-etil-alfa-metil-nitrona, N-octil-alfa-heptil-nitrona, N-lauril-alfa-undecil-nitrona, N-tetradecil-alfa-tridecil-nitrona, N-hexadecil-alfa-pentadecil-nitrona, N-octadecil-alfa-heptadecil-nitrona, N-hexadecil-alfa-heptadecil-nitrona, N-octadecil-alfa-pentadecil-nitrona, N-heptadecil-alfa-heptadecil-nitrona, N-octadecil-alfa-hexadecil-nitrona, nitrona derivada de N,N-dialquilhidroxilamina derivada de amina de sebo hidrogenado.
7. Agentes Tiosinérgicos, por ejemplo tiodipropionato de dilaurilo o tiodipropionato de diestearilo.
8. Neutralizadores de peróxido, por ejemplo ésteres del ácido β-tiodipropiónico, por ejemplo los ésteres de laurilo, estearilo, miristilo o tridecilo, mercaptobenzoimidazol o la sal de cinc de 2-mercapto-benzoimidazol, dibutilditiocarbamato de cinc, disulfuro de dioctadecilo, tetraquis(β-dodecilmercapto)propionato de pentaeritritol.
- 10 9. Estabilizadores de poliamida, por ejemplo sales de cobre en combinación con yoduros y/o compuestos de fósforo y sales de manganeso divalente.
- 15 10. Co-estabilizadores básicos, por ejemplo melamina, polivinilpirrolidona, dicianidamida, cianurato de trialilo, derivados de urea, derivados de hidrazina, aminas, poliamidas, poliuretanos, sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos de ácidos grasos superiores, por ejemplo, estearato de calcio, estearato de zinc, behenato de magnesio, estearato de magnesio, ricinoleato sódico y palmitato potásico, pirocatecolato de antimonio o pirocatecolato de cinc.
- 20 11. Agentes de nucleación, por ejemplo sustancias inorgánicas tales como talco, óxidos metálicos tales como dióxido de titanio u óxido de magnesio, fosfatos, carbonatos o sulfatos de, preferentemente, metales alcalinotérreos; compuestos orgánicos tales como ácidos mono o policarboxílicos y las sales de los mismos, por ejemplo ácido 4-terc-butilbenzoico, ácido adípico, ácido difenilacético, succinato sódico o benzoato sódico; compuestos poliméricos tales como copolímeros iónicos (ionómeros).
12. Cargas y agentes de refuerzo, por ejemplo carbonato de calcio, silicatos, fibras de vidrio, bombillas de vidrio, asbestos, talco, caolín, mica, sulfato de bario, óxidos e hidróxidos metálicos, negro de carbono, grafito, harina de madera y harinas o fibras de otros productos naturales, fibras sintéticas.
- 25 13. Otros aditivos, por ejemplo agentes plastificantes, lubricantes, emulsionantes, pigmentos, aditivos de reología, catalizadores, agentes de control del flujo, abrillantadores ópticos, agentes retardantes de llama, agentes antiestáticos y agentes de soplado.
- 30 14. Benzofuranonas e indolinonas, por ejemplo las que se desvelan en los documentos de Patente U.S. 4.325.863; U.S. 4.338.244; U.S. 5.175.312; U.S. 5.216.052; U.S. 5.252.643; DE-A-4316611; DE-A-4316622; DE-A-4316876; EP-A-0589839 o EP-A-0591102 o 3-[4-(2-acetoxietoxi)-fenil]-5,7-di-terc-butil-benzofuran-2-ona, 5,7-di-terc-butil-3-[4-(2-estearoiloxietoxi)fenil]benzofuran-2-ona, 3,3'-bis[5,7-di-terc-butil-3-(4-[2-hidroxi-etoxi]fenil)benzofuran-2-ona], 5,7-di-terc-butil-3-(4-eto-xifenil)benzofuran-2-ona, 3-(4-acetoxi-3,5-dimetilfenil)-5,7-di-terc-butil-benzofuran-2-ona, 3-(3,5-dimetil-4-pivaloiloxifenil)-5,7-di-terc-butil-benzofuran-2-ona, 3-(3,4-dimetilfenil)-5,7-di-terc-butil-benzofuran-2-ona.
- 35 El tipo y la cantidad de los estabilizadores adicionales añadidos se determina mediante el tipo de sustrato a estabilizar y mediante su uso previsto; a menudo, se añade un 0,0005-10, por ejemplo un 0,001-5, preferentemente un 0,01-2,5 %, en peso, en base al material a estabilizar.
- Es particularmente ventajoso el uso de nuevas modificaciones de los compuestos N° 1, 10, 11 y/o 14 en combinación con aminas impedidas estéricamente, por ejemplo derivados de 2,2,6,6-tetraalquilpiperidina.
- 40 Las aminas impedidas estéricamente preferentes son, por ejemplo, las que se proporcionan en la lista mencionada anteriormente en el apartado 2.6.
- Además, es particularmente ventajoso el uso de las modificaciones en combinación con coestabilizadores del tipo 2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazina, tal como se hace a modo de ejemplo en la lista mencionada anteriormente en el apartado 2.8.
- 45 La invención se ilustra mediante los siguientes Ejemplos. En los Ejemplos, así como en la descripción restante y en las reivindicaciones de patente, todas las partes o porcentajes están en peso, a menos que se indique de otro modo. Las temperaturas se determinan mediante termoanálisis diferencial [DSC] con una velocidad de calentamiento de 4 °C/min (p.f.) o 20 °C/min (T<sub>G</sub>), a menos que se indique de otro modo.
- 50 En los Ejemplos, el compuesto A es bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)sebacato. En los Ejemplos, el compuesto B es una mezcla de diferentes fosfonitos disponible en el mercado (N° de registro CAS 119345-01-6) que tiene los componentes principales



Las siguientes abreviaturas se usan en los Ejemplos y en las Tablas:

DSC:	calorimetría diferencial de barrido (termoanálisis diferencial dinámico cuantitativo)
T <sub>g</sub> o T <sub>g</sub>	temperatura de transición vítrea (DSC, +20 °C/min)
h, min:	hora(s), minuto(s)
p.f.	punto de fusión (DSC, +4 °C/min)

#### Ejemplo 1: Preparación de la forma amorfa del compuesto N° 1 a escala de laboratorio

Un vidrio de ebullición de 30 ml se carga con 10 g de 2,2'-metilenbis(4-[1,1,3,3-tetrametilbutil]-6-benzotriazol-2-il-fenol) cristalino en polvo (compuesto N° 1) que se calienta en atmósfera de nitrógeno indirectamente a través de tamiz de cuchara y chorro caliente controlable (temperatura del aire 235-245 °C). A 200 °C, el polvo se convierte en un fundido de baja viscosidad transparente, de color amarillo pálido que se temple a 205 °C.

Después de verter el fundido en porciones en una placa de acero inoxidable enfriada a 15 °C con agua, el fundido se hace rápidamente muy viscoso y solidifica espontáneamente. Se preparan microgránulos a partir de una parte del fundido por goteo en la placa de acero enfriada. La composición vítrea se puede separar fácilmente de la placa de enfriamiento y pulverizar en un mortero. DSC (velocidad de calentamiento 20 °C/min.) confirma la estructura amorfa, T<sub>g</sub> = 72-75 °C.



**Ejemplo 1a: Preparación de la forma amorfa de los compuestos 1-12, 18, 19 a escala de laboratorio**

5 Tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, un vidrio de ebullición de 30 ml se carga con 10 g de cada compuesto cristalino en polvo que se calienta en atmósfera de nitrógeno indirectamente a través de tamiz de cuchara y chorro caliente controlable. A  $T >$  punto de fusión (p.f.), el polvo se convierte en un fundido poco viscoso y transparente incoloro o ligeramente coloreado que se temple a  $T_i$ .

Después de verter el fundido en porciones en una placa de acero inoxidable enfriada a  $T_w$  con agua, el fundido se hace rápidamente muy viscoso y solidifica espontáneamente. Se preparan microgránulos a partir de una parte del fundido por goteo en la placa de acero enfriada. La composición vítrea se puede separar fácilmente de la placa de enfriamiento y, si se desea, se puede pulverizar a  $T < T_g$  en un mortero.

10 La siguiente Tabla proporciona peso molecular, punto de fusión (p.f.) de la forma cristalina y temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ; salto de  $C_p$  de acuerdo con DSC) de la forma amorfa:

Nº	Peso molec. g/mol	p.f. °C	$T_i$ °C	$T_w$ °C	$T_g$ °C (+20 °C/min)
1)	658	197	205	15	73-74
2)	358	161	185	15	30-31
3)	594,8	177	190	15	59-60
4)	636,9	160	185	15	54-55
5)	775	179; 243	250	15	97-98
6)	784	220	225	15	109-110
7)	553	200; 221	225	15	69-70
8)	699	158	170	15	115-120
9)	685	148	165	15	44-45
10)	447,6	139	160	10	41-42
11)	323,4	154	170	5	19-20
12)	350,5	132	145	10	24-25
18)	552	163	170	10	52-55
19)	441,4	113	120	15	33-34

15 Las nuevas modificaciones amorfas de los compuestos mencionados anteriormente proporcionan un diagrama de difracción de rayos X sin líneas con radiación de Cu- $\alpha$ . La nueva forma amorfa es sólida por debajo de  $T_G$  y plástica por encima de  $T_G$ .

Los datos habituales para la viscosidad de la forma amorfa plástica a 130 °C y del fundido conocido del compuesto (1) (estado líquido, 200 °C) a diferentes velocidades de cizallamiento  $D$  se encuentran en la siguiente Tabla; los datos se han determinado usando un viscosímetro giratorio del tipo Rheomat-30/ Rheotemp, midiendo el cono del sistema y la placa.

Tab.: Viscosidad (Pas) del comp. (1) en el estado plástico (130 °C) y en el estado líquido (200 °C)

	$D = 1 \text{ s}^{-1}$	$D = 3 \text{ s}^{-1}$	$D = 60 \text{ s}^{-1}$
plástico	40	40	20
líquido		0,4	0,13

20

**Ejemplo 2: Preparación de microgránulos amorfos**

25 El fundido del compuesto N° 1 se hace gotear a 200-205 °C y con una producción de 20 kg/h a través de un dispositivo del tipo SANDVIK-Rotoformer® (anchura de alimentación 0,25 m) y se convierte en microgránulos en un transportador de enfriamiento de 4,5 m de longitud templado a 15-25 °C con agua. El tiempo de enfriamiento necesario varía en el intervalo de 8 s a 60 s mediante la velocidad del transportador; el diámetro de caída es de 1 mm (tiempo de enfriamiento de 8 s) a 4 mm (tiempo de enfriamiento de 60 s).

Se obtienen microgránulos amorfos que tiene las propiedades que se han descrito en el Ejemplo 1.

**Ejemplo 2a:** Un fundido de uno de los compuestos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 18 o 19, se procesa cada uno con el procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 2. Se obtienen microgránulos amorfos que tienen las propiedades

que se han descrito en el Ejemplo 1a.

### Ejemplo 3: Uso del compuesto (1) en el nuevo procedimiento de extrusión

Se añade de forma gravimétrica 2,2'-metilenbis(4-[1,1,3,3-tetrametilbutil]-6-benzotriazol-2-il-fenol) en forma de polvo con un rendimiento de 19 kg/h a un extrusor de doble husillo de laboratorio (Bühler, Typ DNDL 44). El diámetro del husillo es de 44 mm, la relación de longitud/diámetro (UD) es 40 a 10 cilindros, y la velocidad de rotación del husillo 130 min<sup>-1</sup>. El extrusor de laboratorio se calienta tal como sigue a continuación: cilindro 1 (adición de polvo): agua de enfriamiento (15 °C), cilindros 2/3/4: aceite a 205 °C, cilindros 5/6/7: aceite a 210 °C, cilindros 8/9/10: agua hidráulica a 120 °C.

En estas condiciones, el polvo se funde aproximadamente un 70 % hasta el cilindro 7. La pasta, que inicialmente es poco viscosa, se enfría rápidamente a 130 °C desde el cilindro 8 en adelante (componente fundido subenfriado aproximadamente un 30 %). A una presión dinámica de 1100 kPa, se obtienen hebras cortables por detrás de la placa de la boquilla calentada (223 °C; 2 orificios libres de 2,5 mm cada uno). El corte en caliente mediante cuchilla de rotación con una frecuencia de corte de 123 s<sup>-1</sup> proporciona gránulos suaves que se subenfían en un refrigerador de lecho fluido con cristalización posterior con aire. Se encuentran las siguientes propiedades:

tamaño de partícula (dimensión mínima-máxima):	2 - 5 mm
densidad aparente:	510 - 590 kg/l
ángulo de reposo (norma DIN-ISO 4324):	40°
tiempo de flujo (norma DIN 53492):	2,7 s (Φ = 25 mm)
evolución del polvo (ensayo de Heubach):	< 0,1 % de G después de 5 min
cristalinidad (DSC):	aproximadamente un 95-99 %

15

### Ejemplo 4: Estabilización de policarbonato (PC)

Se mezclan 4985 g de policarbonato en polvo (Lexan®145, productor: General Electric) con 15 g del nuevo estabilizador (producto del Ejemplo 1, en polvo) en una mezcladora Henschel a temperatura ambiente. La mezcla en polvo obtenida de ese modo se procesa en gránulos usando un Extrusiómetro Göttfert MP 2.3.0 con un ajuste de temperaturas de 260/270/280/280 °C a 60 rpm y a una presión de 6150 kPa y con una resistencia de cizalla de 47,3 Nm.

20

Se producen placas de 2 mm de espesor a partir de los gránulos obtenidos de ese modo mediante un procedimiento de moldeado por inyección (temperatura de la boquilla 300 °C, temperatura del fundido 120 °C).

Las placas se exponen a la luz en un Intemperímetro Atlas CI65 en las siguientes condiciones:

25 temperatura convencional del negro 63 °C,  
humedad relativa de un 60 % (fase seca),  
ciclo de 102 min seco/ 18 min húmedo,  
irradiación de 0,35 W/m<sup>2</sup> a 340 nm.

30 La decoloración de las muestras se examina antes de que comience la alteración a la intemperie, y a continuación, a intervalos regulares, mediante la medida del índice de amarilleamiento (YI, procedimiento de la norma ASTM D 1925). Los resultados se reúnen en la Tabla 1; YI(0) indica el color inicial (= índice de amarilleamiento antes de que comience la alteración a la intemperie).

Tabla 1: índice de amarilleamiento YI y fragilidad antes y durante la alteración a la intemperie

estabilizador	0	500	950	1214
0,3 %	6,5	6,7	11,5	16,1

El estabilizador presenta una eficacia excelente en el ensayo de alteración a la intemperie.

### 35 Ejemplo 5: Preparación de mezclas amorfas de fase sólida única

Se funden mezclas de 2,2'-metilenbis(4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-benzotriazol-2-il-fenol) (compuesto 1) y tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito (p.f. 180-185 °C) con una relación de peso de 10:1 y 5:1 y se enfrían mediante el procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 1.

40 Esto proporciona mezclas amorfas de fase única, T<sub>G</sub> = 65-67 °C (mezcla 10:1) y T<sub>G</sub> = 61-63 °C (mezcla 5:1) (comparadas en la siguiente Tabla, muestras a y b).

Se obtienen otras mezclas amorfas de fase única con el procedimiento mencionado anteriormente, colocándose 10 g, cada uno de una mezcla en polvo, en un vidrio de ebullición y homogeneizándose durante el procedimiento de

fusión en atmósfera de nitrógeno a la temperatura  $T_i$ . A continuación, las mezclas se enfrían a través de una superficie enfriada a  $T_w$  en atmósfera convencional. El compuesto usado, los parámetros de ensayo y la temperatura de transición vítrea resultante  $T_g$  de la mezcla amorfa se reúnen en la siguiente Tabla (las cantidades se proporcionan en porcentaje en peso, en base al peso total de la mezcla):

Muestra	Compuestos y cantidad		$T_i$ (°C)	$T_w$ (°C)	$T_g$ (°C)
a)	comp. 16 al 9,1 %,	comp. 1 al 90,9 %	205	18	65-67
b)	comp. 16 al 16,7 %,	comp. 1 al 83,3 %	205	18	61-63
c)	comp. 16 al 16,7 %,	comp. 5 al 83,3 %	245	18	76-80
d)	comp. 16 al 50 %,	comp. 6 al 50 %	220	15	62-63
e)	comp. 16 al 33,3 %	comp. 6 al 66,7 %	225	15	76-79
f)	comp. 13 al 50 %	comp. 2 al 50 %	165	15	48-49
g)	comp. 13 al 50 %	comp. 4 al 50 %	165	15	49-51
h)	comp. 13 al 50 %	comp. 3 al 50 %	180	15	52-54
i)	comp. 13 al 50 %	comp. 5 al 50 %	245	15	62-63
j)	comp. 13 al 50 %	comp. 6 al 50 %	220	15	67-68
k)	comp. 13 al 50 %	comp. 7 al 50 %	230	15	65-66
l)	comp. 13 al 50 %	comp. 10 al 50 %	140	15	45-46
m)	comp. 13 al 50 %	comp. 9 al 50 %	150	15	46-47
n)	comp. 13 al 50 %	comp. 11 al 50 %	150	15	34-36
o)	comp. 13 al 50 %	comp. 1 al 50 %	200	15	56-57
o1)	comp. 13 al 50 %	comp. 12 al 50 %	135	13	33-34
o2)	comp. 13 al 50 %	comp. 19 al 50 %	125	13	42-44
o3)	comp. 13 al 50 %	comp. 15 al 50 %	205	18	60-61
o4)	comp. 13 al 50 %	comp. B al 50 %	135	18	40-41
o5)	comp. 13 al 10 %	comp. 16 al 90 %	195	15	39-40
o6)	comp. 13 al 30 %	comp. 16 al 70 %	190	15	39-40
o7)	comp. 13 al 50 %	comp. 16 al 50 %	190	15	41-42
o8)	comp. 13 al 70 %	comp. 16 al 30 %	170	15	44-45
o9)	comp. 13 al 90 %	comp. 16 al 10 %	140	15	45-46
p)	comp. A al 33,3 %	comp. 6 al 66,7 %	220	15	35-36
q)	comp. 12 al 15 %;	comp. 13 al 28,3 %; comp. 16 al 56,7 %	200	18	38-39
r)	comp. 12 al 15 %;	comp. 13 al 42,5 %; comp. 16 al 42,5 %	200	18	40-41
s)	comp. 12 al 15 %;	comp. 16 al 56,7 %; comp. 6 al 28,3 %	200	18	57-59
t)	comp. 12 al 15 %;	comp. 16 al 42,5 %; comp. 6 al 42,5 %	225	18	56-57

El compuesto A es bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)sebacato

El compuesto B es una mezcla de fosfonitos (Nº de registro CAS 119345-01-6; véanse los ejemplos de introducción)

5

### Ejemplo 6: Uso de fundidos subenfriados para la preparación de gránulos

Una mezcla en polvo A (resp. B) que consiste en los compuestos 13, 12 y 16 (relaciones de mezcla: véase la Tabla 6b) se añaden de forma gravimétrica con un rendimiento de 20 kg/h a un extrusor de laboratorio de doble husillo (de tipo Bühler DNDF 44). El diámetro del husillo es de 44 mm, la relación de longitud/diámetro (UD) es 24 a 6 cilindros, velocidad de rotación del husillo 100  $\text{min}^{-1}$ . Los cilindros del extrusor de laboratorio se templan de modo que (perfil de temperatura: véase la Tabla 6a) solamente parte del polvo (aproximadamente un 30 % en peso) se funde hasta el cilindro 4 con una temperatura de la composición de 130 °C. El fundido obtenido de ese modo, que consiste en el

10

comp. 13 (p.f. = 115 °C) y 12 (p.f. = 132 °C) con una relación de mezcla 65:35 (resp. 75:25), es de baja viscosidad y forma una fase única continua microhomogénea, en la que el comp. 16 (p.f. = 186 °C) se dispersa como fase cristalina.

5 A partir del cilindro 5, la composición se subenfria a aproximadamente 65 °C (componente fundido subenfriado en un 25-30 % en peso) y a continuación se fuerza en estado plástico ( $T_g < T <$  punto de fusión de la fase continua) a través de una placa calentado de la boquilla que tiene 6 orificios libres de 2,5 mm cada uno a una presión dinámica de 1000-1200 kPa, para dar hebras que se pueden cortar.

10 El corte en caliente mediante cuchillas giratorias con una frecuencia de corte de 80-100 s<sup>-1</sup> (longitud de corte de 2-2,5 mm) proporciona primero gránulos blandos ( $T > T_g$ ), cuya solidificación se realiza en un refrigerador de lecho fluido virtualmente sin ninguna cristalización posterior. Los gránulos obtenidos (véase la Tabla 6c) son de bajo contenido en polvo y son fluidos y comprenden un componente amorfo de fase única (22-27 % en peso de acuerdo con DSC) que consiste en el comp. 13 (55-65 % en peso) y el comp. 12 (35-45 % en peso).

15 Otra mezcla en polvo C (resp. D) que consiste en los compuestos 12, 16 y 6 se procesa tal como se ha descrito anteriormente para la mezclas A y B, pero la adición se realiza con un rendimiento de 22 kg/h y la velocidad de rotación del husillo es 50 min<sup>-1</sup>. El perfil de temperatura y las relaciones de mezcla se encuentran en las Tablas 6a y 6b; las propiedades del gránulo se reúnen en la Tabla 6c. Hasta el cilindro 4, solamente parte del polvo (aproximadamente un 30 % en peso) se funde a una temperatura de composición de aproximadamente 150 °C. Se obtiene un fundido de baja viscosidad que consiste en el comp. 12 (p.f. 132 °C) y 16 (p.f. 186 °C) con una relación de mezcla de aproximadamente 50:50 en forma de una fase continua, en la que está disperso el comp. 6 (p.f. 220 °C). La composición se subenfria a partir del cilindro 5 a aproximadamente 120 °C (componente fundido subenfriado en un 20-25 % en peso) y se procesa tal como se ha descrito anteriormente a una presión dinámica de 700-800 kPa (mezcla C) o 1300-1500 kPa (mezcla D) en hebras que se granulan con una frecuencia de corte de 100 s<sup>-1</sup>. El compuesto 16 se cristaliza posteriormente en un refrigerador de lecho fluido. Los gránulos obtenidos de ese modo (véase la Tabla 6c) son de bajo contenido en polvo, fluidos y comprenden un componente amorfo de fase única (12-15 % en peso de acuerdo con DSC) que consiste en el comp. 12 (aproximadamente un 95 % en peso) y el comp. 16 (aproximadamente un 5 % en peso).

**Tabla 6a:** Perfil de temperatura en la extrusora; adición de polvo en el cilindro 1

	Mezcla A	Mezcla B	Mezcla C	Mezcla D
cilindro 1 : agua	18 °C	18 °C	18 °C	18 °C
cilindros 2 + 3: aceite	140 °C	130 °C	160 °C	160 °C
cilindro 4: aceite	130 °C	130 °C	160 °C	160 °C
cilindro 5 : agua	18 °C	18 °C	100 °C (vapor)	70 °C
cilindro 6: agua	18 °C	18 °C	100 °C (vapor)	105 °C (vapor)
placa de la boquilla: aceite	80 °C	80 °C	130 °C	130 °C

**Tabla 6b:** Composición químico-física de los gránulos (cantidades en % en peso)

	comp.13	comp.12	comp.16	comp. 6	total	Análisis de DSC (°C)
<b>mezcla A:</b>						
fase amorfa	13-15 %	9-11 %	< 0,5 %	----	22-26 %	T <sub>g</sub> = 38-39
fase cristalina	13-16 %	4-6 %	> 56 %	----	74-78 %	p.f. = 110; 166
total:	28,3 %	15 %	56,7 %	----	100 %	
<b>mezcla B:</b>						
fase amorfa	15-18 %	7-9 %	< 0,5 %	----	23-27 %	T <sub>g</sub> = 41-42
fase cristalina	24,5-27,5 %	6-8 %	> 42 %	----	73-77 %	p.f. = 102; 160
total:	42,5 %	15 %	42,5 %	----	100 %	
<b>mezcla C:</b>						
fase amorfa	----	11-12 %	< 1 %	< 0,5 %	11-13 %	T <sub>g</sub> = 29-30
fase cristalina	----	3-4 %	> 56 %	> 28 %	87-89 %	p.f. = 122; 160; 180-200
total:	----	15 %	56,7 %	28,3 %	100 %	

# ES 2 487 845 T3

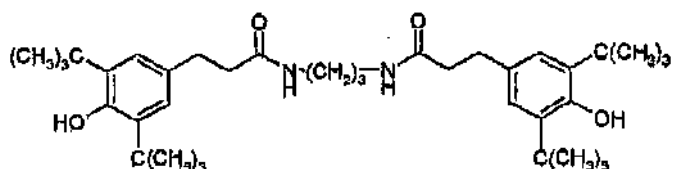
	(continuación)					
	comp.13	comp.12	comp.16	comp. 6	total	Análisis de DSC (°C)
<i>mezcla D:</i>						
fase amorfa	----	13,5-14,5 %	< 1 %	< 0,5 %	14-15 %	Tg = 30-31
fase cristalina	----	0,5-1,5 %	> 41,5 %	> 42 %	75-76 %	p.f. = 120; 163; 170-200
total:	----	15 %	42,5 %	42,5 %	100 %	

Tabla 6c: Propiedades de los gránulos

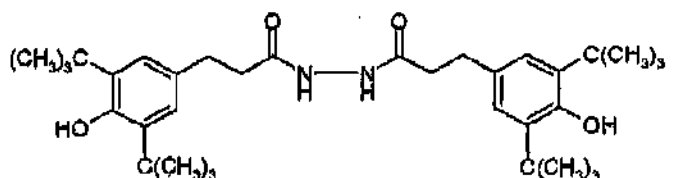
mezcla:	A	B	C y D
- tamaño de partícula (mm; dimensión mín.-máx.):	1,5 - 3,5	1,5 - 3,5	1,5 - 3,5
- densidad aparente (kg/l):	0,52-0,57	0,51-0,56	0,53-0,56
- ángulo de reposo (°; norma DIN-ISO 4324):	37	38	35
- tiempo de flujo (s; norma DIN 53492; 15 mm)	10	10,5	10
- formación de polvo (% en peso después de 5 min; ensayo de Heubach):	0,22	0,26	0,24
- temperatura máxima de almacenamiento (°C):	35	35	30

## REIVINDICACIONES

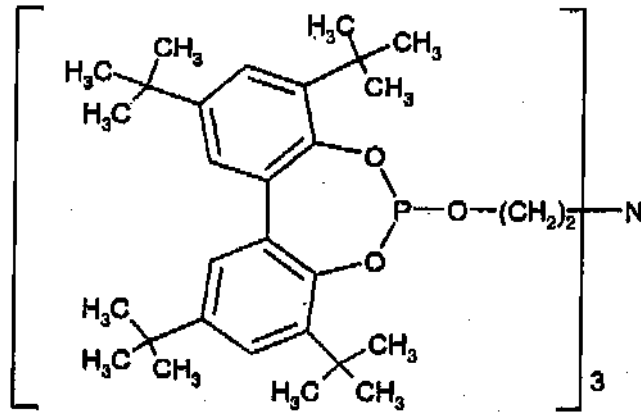
1. Procedimiento para la preparación de un estabilizador de bajo contenido en polvo, que comprende extraer un fundido subenfriado que consiste básicamente en uno o varios hidrocarburos que contienen de 6 a 100 átomos de carbono y, opcionalmente, de 1 a 30 heteroátomos seleccionados entre O, N, S, P, halógeno,
- 5 teniendo un peso molecular de 200 a 1500 g/mol, y en el que cada componente principal del propio fundido subenfriado tiene una temperatura de transición vítrea ( $T_G$ ) en el intervalo de 10-120 °C; o extraer la composición en el estado plástico que consiste en la mezcla del fundido subenfriado y un componente adicional, que se selecciona entre compuestos de otros aditivos convencionales seleccionados entre antioxidantes fenólicos, fosfitos o fosfonitos orgánicos y aminas impedidas estéricamente,
- 10 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el peso molecular de cada componente principal del fundido subenfriado es de 300-1200 g/mol.
3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el componente principal del fundido subenfriado se selecciona entre el grupo que consiste en
- 15 1) 2,2'-metilenbis(4-[1,1,3,3-tetrametilbutil]-6-benzotriazol-2-il-fenol),  
2) bis(2-metil-4-hidroxi-5-terc-butilfenil)sulfuro,  
3) un compuesto de fórmula



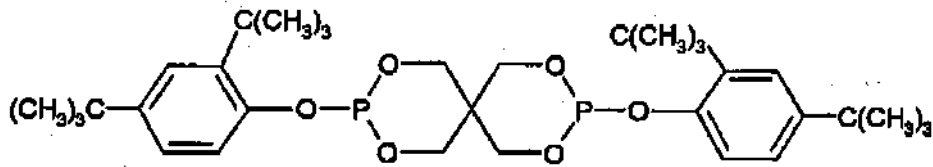
- 4) N,N'-bis(3-[3',5'-di-terc-butil-4'-hidroxifenil]propionil)hexametildiamina,  
5) 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3',5'-di-terc-butil-4'-hidroxibencil)benzeno,  
20 6) 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-1,3,5-triazina-2,4,6(1H,3H1,5H)triona,  
7) un compuesto de fórmula



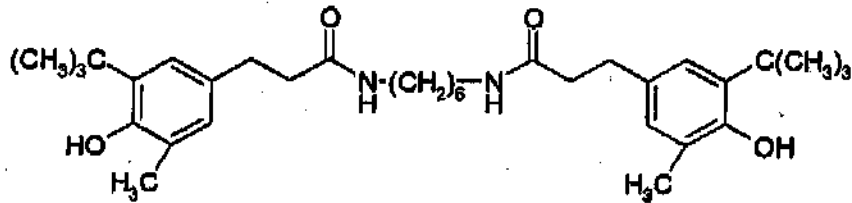
- 8) 1,3,5-tris(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)1,3,5-triazina-2,4,6-(1H,3H,5H)triona,  
9) di(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-il)-2-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2-n-butilmalonato,  
25 10) 2-(2'-hidroxi-3',5'-bis(1,1-dimetilbencil)fenil)benzotriazol,  
11) 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-terc-butilfenil)benzotriazol;  
12) mezclas isoméricas que consisten en aproximadamente un 85 % en peso de 5,7-di-terc-butil-3-(3,4-dimetilfenil)-(9d)-2(3H)-benzofuranona y aproximadamente un 15 % en peso de 5,7-di-terc-butil-3-(2,3-dimetilfenil)-(9d)-2(3H)-benzofuranona,  
30 13) pentaeritritol-tetraquis(3-[3',5'-di-terc-butil-4'-hidroxifenil]propionato);  
14) 2-(2-hidroxi-3,5-di-terc-butilfenil)-5-clorobenzotriazol,  
15) un compuesto de fórmula



- 16) tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito;  
 17) un compuesto de fórmula



- 5 18) un compuesto de fórmula



- y  
 19) 2-[2'-hidroxi,3'-( $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil)-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]benzotriazol.

4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el componente fundido subenfriado en la composición plástica es de un 5 a un 100 % en peso.

10