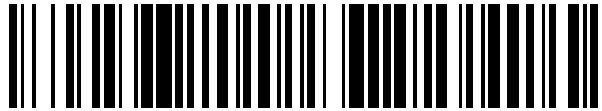


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 695**

51 Int. Cl.:

C08G 83/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.05.2002 E 02735353 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.10.2014 EP 1387862**

54 Título: **Aditivos de polímero con permanencia y afinidad superficial mejoradas**

30 Prioridad:

17.05.2001 US 291346 P

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

29.12.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MCNAMARA, JOHN, JAMES;
WOOD, MERVIN, GALE y
DONG, YING**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 525 695 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

Aditivos de polímero con permanencia y afinidad superficial mejoradas

La presente invención se refiere a nuevos aditivos que están comprendidos por restos conocidos de aditivos de polímeros unidos químicamente a polímeros o copolímeros hipórramificados o dendríticos. Los nuevos aditivos exhiben una permanencia superior en sustratos orgánicos y una alta afinidad superficial y son útiles, por ejemplo, en polímeros naturales o sintéticos, medios de grabación y tintas.

Se conocen los polímeros aleatorios hipórramificados. Los polímeros hipórramificados se obtienen a partir de la polimerización aleatoria de monómeros en presencia de al menos un monómero polifuncional capaz de introducir la ramificación. Tal esquema sintético se muestra por Hawker y Devonport en "Step-Growth Polymers for High-Performance Materials: New Synthetic Methods," Hedrick, J.L. y Labadie, J.W., Eds., Am. Chem. Soc., Washington, D.C., 1996, pp. 191-193. Hult, y col., en "Advances in Polymer Science," Vol. 143 (1999), Roovers, J., Ed., Springer, New York, pp. 1-34, presentan una revisión de polímeros hipórramificados.

El documento de Patente de Estados Unidos N° 3.441.953 enseña que los ésteres discretos de ciertos ácidos dihidroxicarboxílicos impedidos poseen propiedades deseables y que se pueden usar como ablandadores textiles, lubricantes, y agentes humectantes y rehumectantes y asistentes textiles y que pueden conferir propiedades tales como suavidad mejorada, resistencia a quemaduras, humectabilidad y rehumectabilidad, control estático, lubricidad, resistencias a la tracción y al rasgado y posibilidad de cosido a materiales textiles. Se da un ejemplo en el que se hace reaccionar polietilenglicol (PEG) con ácido dimetilolpropiónico (ácido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico o BMPA) para formar monoéster de PEG de BMPA. Este diol-éster se hace reaccionar posteriormente con un ácido sebo para formar un diéster de ácido sebo graso. De hecho, se cree que en la primera etapa no se forma un monoéster discreto de PEG-BMPA sino que se produciría cierta hipórramificación, dando como resultado un poliéster hipórramificado.

Se conoce la funcionalización o protección de los extremos de polímeros hipórramificados con diversos grupos.

El documento de Patente WO 97/23538 y el documento de Patente de Estados Unidos N° 5.990.260 desvelan poliésteres altamente ramificados con funcionalidad epóxido y con funcionalidad alqueno, respectivamente. El poliéster se prepara por autocondensación de un monómero de ácido monocarboxílico di, tri, o polihidroxifuncional, conteniendo el poliéster al menos un grupo carboxilo y múltiples grupos hidroxilo. El poliéster se hace reaccionar con un compuesto que contiene epóxido tal como epiclorohidrina o un compuesto que contiene una insaturación capaz de oxidarse para introducir la funcionalidad epóxido. De forma análoga, se hace reaccionar con un compuesto que contiene grupos alílico o acrílico para introducir la funcionalidad alqueno.

El documento de Patente de Estados Unidos N° 3.669.939 desvela autocondensados altamente ramificados de ácidos polihidroximonocarboxílicos, por ejemplo ácido dimetilolpropiónico. Pueden estar presentes ácidos monocarboxílicos en la reacción de condensación. Las resinas resultantes son útiles en composiciones de revestimiento.

El documento de Patente de Estados Unidos N° 5.136.014 desvela polímeros y copolímeros de poliéster hipórramificado que se pueden proteger, reticular, o copolimerizar químicamente con dioles o ácidos dicarboxílicos. Agentes de protección adecuados incluyen anhídridos, cloruros de ácido, isocianatos e isotiocianato de bencilo.

Schmaljohann, y col., Polymeric Materials Science and Engineering, 77 (1997), p. 173, desvelan que se pueden funcionalizar poliésteres aromáticos hipórramificados y un poliéster hipórramificado basado en la autocondensación de ácido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico con cloruros de alquil ácidos de 2 a 18 átomos de carbono, dando como resultado poliésteres hipórramificados con un carácter anfífilo.

Se conocen bien los polímeros dendríticos altamente ramificados, como se debate, por ejemplo, en "Polymeric Materials Encyclopedia", Vol. 5 (1996), J.C. Salamone, Ed., CRC Press, Nueva York, pp. 3049-3053. Los polímeros dendríticos tiene una arquitectura no lineal y tienen una forma intrínsecamente globular. Se usan procedimientos sintéticos discretos etapa a etapa para preparar los compuestos puros altamente ramificados, o dendrímeros. Como debaten Hawker y Devonport en "Step-Growth Polymers for High-Performance Materials: New Synthetic Methods", Hedrick, J.L. y Labadie, J.W., Eds., Am. Chem. Soc., Washington, D.C., 1996, pp. 186-196, si la macromolécula tiene una ramificación altamente regular que sigue un patrón geométrico estricto, es un dendrímero. Los dendrímeros son por lo general monodispersos y se preparan en un enfoque de múltiples etapas con purificaciones en cada etapa.

Roovers y Comanita también debaten la arquitectura de los dendrímeros en "Advances in Polymer Science", Vol. 142 (1999), Roovers, J., Ed., Springer, Nueva York, pp. 179-228. Los dendrímeros consisten en una molécula núcleo que define el centro de simetría de la molécula, y capas de ramificación. Tomalia, y col., en Angew. Chem. Int Ed. Eng., 29 (1990), 138-175 desvelan dendrímeros de "explosión de estrella" que consisten en un núcleo iniciador y grupos de ramificación.

Se obtienen macromoléculas hipórramificadas si la ramificación es aleatoria e irregular y, por lo tanto, no son monodispersas. Existen cantidades significativas de secuencias fallidas presentes en tales macromoléculas hipórramificadas. Como debaten Malmstroem, y col., en *Macromolecules*, 28 (1995), 1698-1703, un material hipórramificado contiene una mezcla de unidades de repetición AB_x lineales y completamente ramificadas y tiene un grado de ramificación menor que la unidad. Una sustancia dendrítica ideal tiene un grado de ramificación unidad.

En los documentos de Patente WO 99/00439 y WO 99/00440 se enseña que los dendrímeros son altamente simétricos, mientras que las macromoléculas similares diseñadas como hipórramificadas y/o dendríticas pueden mantener un cierto grado de asimetría, manteniendo aún la estructura altamente ramificada de tipo árbol.

El documento de Patente de Estados Unidos Nº 5.418.301 enseña macromoléculas dendríticas basadas en poliéster y su uso como alternativas a resinas alquídicas de poliéster convencionales. Las macromoléculas dendríticas se construyen a partir de una molécula iniciadora o polímero iniciador central simétrico y un prolongador de cadena monomérico que tiene un grupo carboxilo y dos grupos hidroxilo y está opcionalmente protegido con un interruptor de cadena. Las macromoléculas que se describen en el mismo se preparan por etapas. Las moléculas iniciadoras centrales mostradas a modo de ejemplo son ditrimetilolpropano, trimetilolpropano y pentaeritritol etoxilado. Se enseña que el compuesto iniciador central puede ser un polímero de alcoxilato tal como polietilenglicol o polipropilenglicol así como politetrahidrofurano.

El documento de Patente de Estados Unidos Nº 5.663.247 desvela macromoléculas basadas en poliéster hipórramificadas dendríticas o casi dendríticas que comprenden un núcleo central, un prolongador de cadena monomérico o polimérico con al menos tres sitios reactivos y opcionalmente un interruptor de cadena. El núcleo central es un compuesto epóxido con al menos un grupo reactivo epóxido. El prolongador de cadena tiene al menos un grupo hidroxilo y al menos un grupo carboxilo o epoxi. El prolongador de cadena puede ser, por ejemplo, ácido dimetilolpropiónico. Los ejemplos dados emplean una preparación por etapas y emplean como núcleo un bisfenol A-diglicidil éter e isocianurato de triglicidilo.

El documento de Patente WO 96/13558 desvela una composición aglutinante compuesta por al menos un monómero insaturado y al menos un poliéster insaturado. El poliéster insaturado es una macromolecular dendrítica o hipórramificada que comprende un núcleo, un prolongador de cadena, y un interruptor de cadena. El núcleo tiene al menos un grupo reactivo hidroxilo o epóxido. El prolongador de cadena tiene al menos dos grupos reactivos hidroxilo y al menos un grupo reactivo carboxilo. La insaturación del poliéster se introduce a través del interruptor de cadena. Se desvelan procedimientos por etapas para la preparación de los poliésteres. Los poliésteres mostrados a modo de ejemplo se preparan a partir de un núcleo de pentaeritritol etoxilado.

El documento de Patente WO 96/19537 desvela materiales termoendurecibles tales como materiales compuestos con aumento de tenacidad con la incorporación de macromoléculas dendríticas o hipórramificadas funcionalizadas con poliéster en la resina termoendurecible. Las moléculas de poliéster contienen al menos un sitio reactivo primario o secundario. Las macromoléculas se construyen a partir de un núcleo que tiene al menos un grupo reactivo epóxido o hidroxilo, un prolongador de cadena con al menos dos grupos reactivos hidroxilo y al menos un grupo reactivo carboxilo y un interruptor de cadena. Los sitios reactivos se introducen a través de la terminación de cadena. Los poliésteres desvelados se preparan por etapas. Los poliésteres mostrados a modo de ejemplo se preparan a partir de un núcleo de pentaetoxilato de pentaeritritol.

El documento de Patente WO 97/49781 desvela un fluido para trabajos de refrigeración que comprende una composición lubricante que comprende al menos una molécula de poliéster dendrítica o hipórramificada de cadena terminada y un refrigerante. Los poliésteres están compuestos por un núcleo, un prolongador de cadena y un terminador de cadena. El núcleo es un alcohol o epóxido mono, di, tri, o polifuncional. El prolongador de cadena es un ácido carboxílico con funcionalidad hidroxilo y el terminador de cadena es un ácido carboxílico alifático. Los poliésteres hipórramificados de extremo protegido mostrados a modo de ejemplo se preparan por etapas con un núcleo de neopentil glicol o trimetilolpropano.

El documento de Patente WO 97/45474 desvela polímeros termoplásticos injertados con macromoléculas de poliéster dendríticas hipórramificadas. Las macromoléculas de poliéster consisten en un núcleo, un prolongador de cadena y un interruptor de cadena opcional. El núcleo tiene al menos un grupo reactivo epóxido, hidroxilo, carboxilo o anhídrido. El prolongador de cadena tiene al menos tres grupos reactivos de los que al menos uno es un grupo hidroxilo y al menos uno es un grupo carboxilo o anhídrido. El interruptor de cadena opcional puede ser, por ejemplo, un ácido carboxílico alifático. Los poliésteres dendríticos hipórramificados mostrados a modo de ejemplo se preparan de acuerdo con un procedimiento por etapas con pentaetoxilato de pentaeritritol como núcleo.

El documento de Patente WO 99/00439 desvela un procedimiento para la preparación de poliéster alcoholes dendríticos hipórramificados. Los poliéster alcoholes (polialcoholes o polioles poliméricos) tienen una estructura altamente ramificada simétrica o casi simétrica. Los polialcoholes poliméricos están compuestos por una molécula iniciadora con uno o más grupos reactivos y moléculas prolongadoras de cadena de ramificación con tres grupos funcionales de los que dos son grupos hidroxilo y uno es un grupo reactivo frente a la molécula iniciadora y/o los grupos hidroxilo. Los dos grupos hidroxilo del prolongador de cadena de ramificación se protegen formando un acetal durante la adición. La desprotección y posterior adición de otra generación de prolongadores de cadena

protegidos formando un acetal, etc., proporciona dendrímeros simétricos altamente ramificados. El documento de Patente WO 99/00440 desvela un procedimiento similar para la preparación de los mismos polialcoholes poliméricos. Se enseña una síntesis convergente de doble etapa en la que el núcleo (molécula iniciadora) tiene uno o más grupos hidroxilo o epóxido. Las moléculas prolongadoras de cadena de ramificación tienen tres grupos funcionales de los que dos son grupos hidroxilo y uno es un grupo carboxilo. En primer lugar se preparan las generaciones de ramificación a partir de prolongadores de cadena protegidos formando un cetel y un prolongador de cadena protegido con carboxilo y etapas de desprotección/reacción posteriores. Después de desproteger el grupo carboxilo, las ramificaciones preparadas se acoplan a continuación a la molécula núcleo. El documento de Patente de Estados Unidos N° 5.041.516 desvela un procedimiento "convergente" por etapas para la preparación de un éter poliaromático y dendrímeros de poliamida.

Se conocen híbridos polímero lineal-dendrímero.

El documento de Patente WO 93/21259 desvela moléculas dendríticas de formas específicas tales como moléculas con forma de mancuerna, cometa, tribloque y nudo y un procedimiento por etapas para su preparación. Varias de estas macromoléculas con forma especial se pueden preparar mediante procedimientos por etapas con la incorporación de un polímero lineal tal como un polialquil éter o un poliestireno. Los grupos de polímero dendrítico con sitios reactivos únicos se preparan preferentemente mediante el procedimiento de crecimiento convergente que se desvela en el documento de Patente de Estados Unidos N° 5.041.516. Todos los ejemplos se realizan con éteres poliaromáticos que son verdaderos dendrímeros preparados mediante un procedimiento convergente que se desvela en el documento de Patente de Estados Unidos N° 5.041.516, J. Am. Chem. Soc. 112 (1990), 7638-7647 y J. Chem. Soc. Perkin Trans. I (1991), 1059-1076. Se prevé una amplia diversidad de usos posibles para los compuestos con forma especial, incluyendo modificación y compatibilización superficial. Roovers y Comanita en "Advances in Polymer Science," Vol. 142 (1999), Roovers, J., Ed., Springer, Nueva York, pp. 211-216 desvelan macromoléculas híbridas similares. Los dendrímeros funcionales se hacen reaccionar con un polímero lineal para formar los híbridos.

Se conoce el uso de polímeros de óxido de polialquileño para producir un efecto en las propiedades superficiales de un polímero.

Bergbreiter y Srinivas en *Macromolecules* 25 (1992), 636-643, desvelan un enfoque de "funcionalización trampa" para la modificación de la superficie de polietileno de alta densidad. Se preparan los cooligómeros en bloque de polietileno y poli(etilenglicol) y se mezclan íntimamente con polietileno virgen. El análisis de las películas de polímero preparadas a partir de esta mezcla mostró que las unidades de poli(etilenglicol) conducían principalmente a las capas más exteriores de la película.

El documento de Patente de Estados Unidos N° 5.217.573 enseña un procedimiento para retirar del papel tóner, tinta o similar de impresora láser y xerográfico mediante lavado alcalino y flotación en presencia de un tensioactivo que tiene dos grupos lipofílicos y un grupo hidrofílico. Los grupos lipofílicos derivan de ácidos de colofonia y el grupo hidrofílico deriva de polietilenglicol.

El documento de Patente de Estados Unidos N° 5.464.691 desvela el uso de una resina anfifílica para modificar la energía superficial de una poliolefina. Las resinas anfifílicas están compuestas de secciones de hidrocarburo y una sección polar. Las secciones de hidrocarburo derivan, por ejemplo, de ácidos carboxílicos alifáticos de cadena larga y la sección polar deriva de un diol telequético, por ejemplo, polietilenglicol.

El documento de Patente de Estados Unidos N° 5.721.322 desvela un procedimiento para aumentar la actividad superficial de materiales poliméricos no polares, en particular poliolefinas y poliestireno, con la incorporación de un copolímero en tribloque. El copolímero en tribloque tiene dos secciones compatibles con el polímero anfitrión, por ejemplo grupos alifáticos de cadena larga. La sección central deriva de un telómero de poliepiclorohidrina.

Los documentos de Patente de Estados Unidos con números 5.240.985, 5.272.196, 5.281.438, 5.328.951 desvelan el uso de un compuesto anfifílico para aumentar la energía superficial de poliolefinas. El compuesto anfifílico consiste en un componente hidrofílico central y los componentes lipofílicos. El componente hidrofílico deriva, por ejemplo, de poliglicoles y el componente lipofílico deriva, por ejemplo, de ácidos grasos.

El documento de Patente WO 97/12882 desvela benzotriazoles poliméricos incluyendo el producto de reacción del producto de autocondensación de ácido 3,5-dihidroxibenzoico y 4-hidroxifenilmetil carbinol benzotriazol. El documento de Patente U.S. 6.114.489 desvela polímeros hiperramificados con restos funcionales. El documento de Patente WO 98/44024 desvela el uso de ciertos polímeros hiperramificados como antioxidantes.

El documento de Patente de Estados Unidos N° 5.777.129 desvela polímeros hiperramificados. El documento de Patente WO 01/74946 desvela aditivos dendrímeros.

Los expertos en la materia conocen los aditivos de polímero. Son, por ejemplo, antioxidantes tales como antioxidantes fenólicos impedidos, absorbentes de la luz ultravioleta (UVA) tales como hidroxifenilbenzotriazoles, hidroxifeniltriazinas e hidroxibenzofenonas, estabilizadores de luz de amina impedida (HALS), estabilizadores de hidroxilamina, estabilizadores de óxido de amina, estabilizadores de benzofuranona y estabilizadores de fósforo orgánico.

Un objeto de la presente invención son estabilizadores poliméricos con permanencia y/o afinidad superficial mejorada en virtud de unirse químicamente a polímeros o copolímeros hipóerramificados o dendríticos. Los compuestos que contienen restos aditivos de polímero conocidos y sitios reactivos apropiados se unen a polímeros o copolímeros hipóerramificados o dendríticos a través de reacciones de condensación u otras reacciones químicas.

- 5 Un objeto adicional de la presente invención es un procedimiento para preparar los nuevos aditivos plásticos que se desvelan en el presente documento.

Un objeto adicional de la presente invención son composiciones estabilizadas objeto de degradación mediante los efectos perjudiciales del calor, la luz o la oxidación, comprendiendo las composiciones una cantidad estabilizante eficaz de los nuevos estabilizadores poliméricos que se desvelan en el presente documento.

- 10 Se desvelan estabilizadores poliméricos hipóerramificados o dendríticos permanentes y/o tensioactivos comprendidos por al menos un resto de aditivo de polímero y al menos un resto de polímero hipóerramificado o dendrítico.

Específicamente, la presente invención desvela nuevos estabilizadores hipóerramificados o dendríticos de fórmula (I)



en la que

- 15 x e y son cada una independientemente mayores que, o iguales a, 1, z es de 1 a 5,

L es independientemente entre sí un grupo químico de unión,

en los que el estabilizador de fórmula (I) se puede obtener mediante el procedimiento que se describe posteriormente.

- 20 El resto de aditivo es seleccionado independientemente, por ejemplo, entre el grupo que consiste en restos antioxidantes, absorbentes de luz ultravioleta, estabilizadores de luz de amina impedida, estabilizadores de hidroxilamina, estabilizadores de nitrona, estabilizadores de óxido de amina, estabilizadores de benzofuranona y estabilizadores de fósforo orgánico.

- 25 Los términos x, y pueden ser independientemente, por ejemplo, de 1 a 200, de 1 a 100, de 1 a 50, por ejemplo de 1 a 25, de 1 a 10 o de 1 a 5.

El término z es, por ejemplo 1, 2, 3 o 4. Particularmente, z es 1 o 2.

- 30 Para los fines de la presente invención, y como se entiende la técnica, el término "resto" significa un grupo funcional químico cuando es parte de un compuesto mayor, por ejemplo cuando es parte de un compuesto de fórmula (I). Por ejemplo, la expresión "resto de polímero o copolímero hipóerramificado o dendrítico" se refiere a la parte o partes hipóerramificadas o dendríticas de la fórmula (I). De forma análoga, la expresión "resto de aditivo" se refiere a la parte de la fórmula (I) con funcionalidad de aditivo de polímero. Funcionalidad de aditivo de polímero significa, por ejemplo, funcionalidad de antioxidante, absorbente de luz ultravioleta, estabilizador de luz, estabilizador de procedimiento, etc.

- 35 El grupo químico de unión L puede ser, por ejemplo, cualquier grupo de unión divalente. Son grupos de unión, por ejemplo, ésteres, amidas, y otros grupos divalentes comunes, por ejemplo -OCO-, -COO-, -O-, -CONH-, -CONR-, -NHCO-, -NRCO-, -CO-, -NH-, -NR-, -S-, -SO-, SO₂-, -CSO-, -COS-, -CSS-, en los que R es un grupo hidrocarbilo. De especial interés es el grupo de unión L COO- o es un hidrocarbilo que comprende los grupos -COO-.

Los grupos de unión L también pueden ser un grupo hidrocarbilo divalente que comprende uno de los grupos éster, amida, etc. mencionados anteriormente.

- 40 La expresión "grupo hidrocarbilo" se refiere en líneas generales a un grupo hidrocarburo monovalente en el que la valencia deriva de la abstracción de un hidrógeno de un átomo de carbono. Hidrocarbilo incluye, por ejemplo, grupos alifáticos (cadena lineal y ramificada), cicloalifáticos, aromáticos y mixtos tales como aralquilo, alquilarilo, alquinilo, cicloalquinilo. Hidrocarbilo incluye grupos tales como alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilarilo, alquenilo, y cicloalquenilo. Un hidrocarbilo puede estar opcionalmente interrumpido con grupos carbonilo, carboxilo, amino, amido, tio, sulfóxido, sulfonilo y éter y/o puede estar opcionalmente sustituido con grupos hidroxilo, amino, amido, carboxilo y tio.

El término "hidrocarbilenos" se refiere en líneas generales a cualquier hidrocarburo divalente en el que ambas valencias derivan de la abstracción de hidrógenos de átomos de carbono. Se incluyen dentro de la definición de hidrocarbilenos los mismos grupos que se indican en el presente documento para hidrocarbilo con, por supuesto, la valencia extra, por ejemplo, alquileno, alquenileno, arileno, alquilarilo, etc.

- 5 Un hidrocarbilenos, como se define en el presente documento, también puede ser cualquier cadena principal polimérica u oligomérica (no hiperramificada y no dendrítica) conocida en la técnica como parte de aditivos de polímero poliméricos u oligoméricos. Por ejemplo, las cadenas principales poliméricas que contienen triazina que son parte de compuestos de amina impedida comerciales, por ejemplo Chimassorb[®] 944.

La presente invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de un compuesto de fórmula (I)



- 10 que comprende hacer reaccionar un compuesto aditivo de fórmula (a)
- $$\text{(resto de aditivo)}_p - (G)_q \quad (a)$$
- 15 con componentes de un polímero o copolímero hiperramificado o dendrítico, en la que x e y son cada una independientemente mayores que, o iguales a, 1, z es de 1 a 5, y L es independientemente entre sí un grupo químico de unión, p y q son independientemente mayores que, o iguales a, 1, y
- 20 G es independientemente un grupo funcional reactivo (RFG) o un hidrocarbilenos que comprende al menos un grupo funcional reactivo, comprendiendo el procedimiento hacer reaccionar un aditivo con funcionalidad carboxi con poli(etileno)glicol monometil éter o poli(etileno)glicol y ácido dimetilolpropiónico.

- 25 Los compuestos aditivos de polímero de fórmula (a) contienen restos funcionales de aditivos seleccionados, por ejemplo, entre el grupo que consiste en restos de antioxidante, absorbente de luz ultravioleta, estabilizador de luz de amina impedida, estabilizador de hidroxilamina, estabilizador de nitrona, estabilizador de óxido de amina, estabilizador de benzofuranona y estabilizador de fósforo orgánico.

- 30 El grupo funcional reactivo (RFG) puede ser, por ejemplo, -OH, -NHR, -NH₂, -SH, -SO₂H, -CO₂H, -CO₂R, -COX, -CSOH, -COSH, -CS₂H, -NCO, epoxi, epoxi éter, epoxi éster o X, en las que X es Cl, Br o I y R es un grupo hidrocarbilenos.

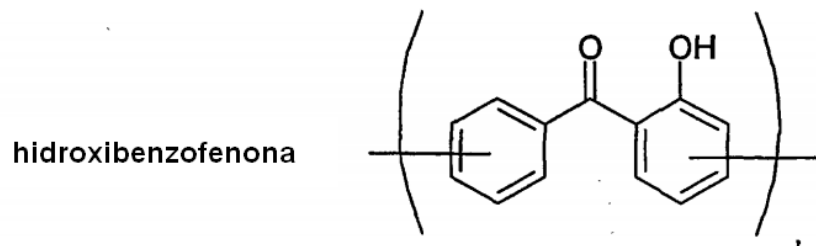
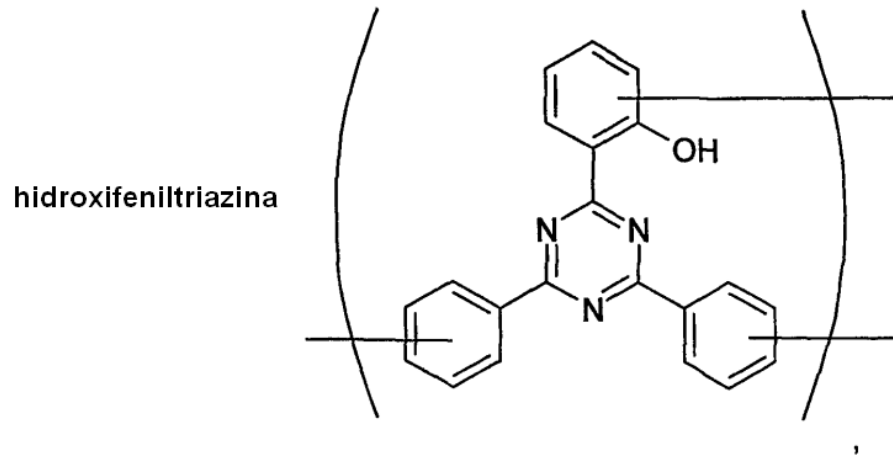
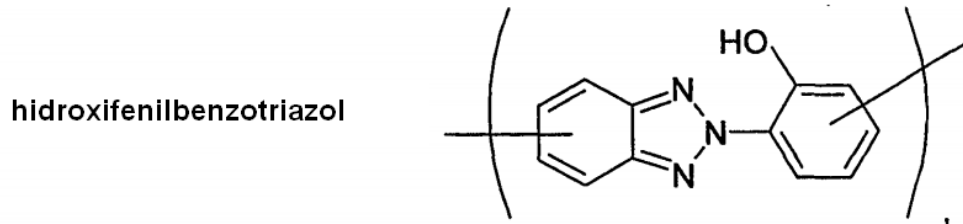
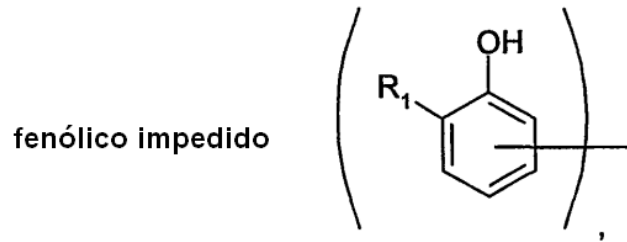
Preferentemente, en los estabilizadores de fórmula (I) x es mayor que uno y comprende dos restos de aditivo diferentes.

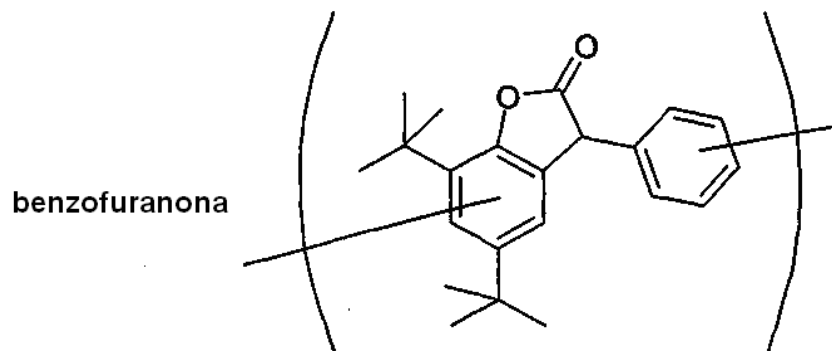
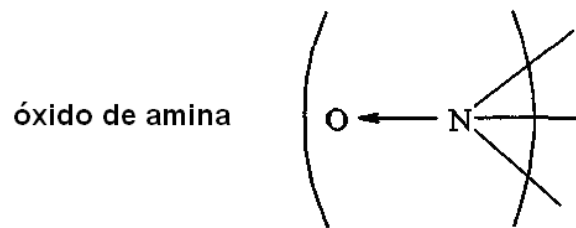
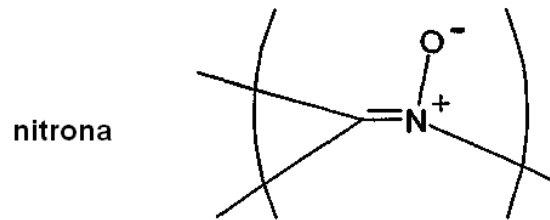
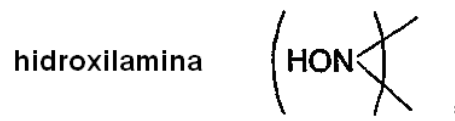
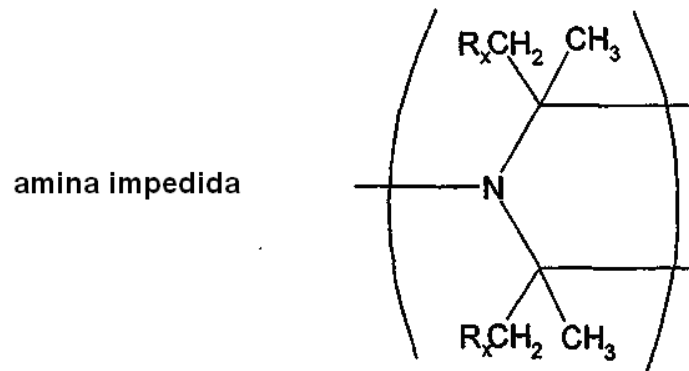
Son de interés los estabilizadores de fórmula (I) en los que los dos restos de aditivo diferentes son restos de absorbente de luz ultravioleta y estabilizador de luz de amina impedida.

- 35 De acuerdo con la invención, los estabilizadores son de fórmula (I) en los que el resto hiperramificado o dendrítico comprende el monómero multifuncional ácido dimetilolpropiónico.

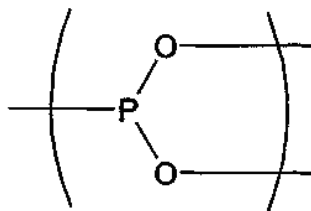
- 40 Son estabilizadores especialmente preferentes de fórmula (I) aquellos en los que el resto hiperramificado o dendrítico comprende el monómero multifuncional ácido dimetilolpropiónico y el resto de aditivo se selecciona entre el grupo que consiste en los restos hidroxifenilbenzotriazol, hidroxifeniltriazina, hidroxibenzofenona, y amina impedida.

Los restos de aditivo son, por ejemplo, grupos estructurales químicos que comprenden grupos estructurales funcionales de aditivo seleccionados entre el grupo que consiste en





restos de fosfitos y fosfonito



5 en los que al menos uno de los enlaces libres de los restos está unido directamente a un grupo G, R₁ es un grupo estéricamente voluminoso, por ejemplo un grupo seleccionado entre el grupo que consiste en terc-butilo, α-metilbencilo, α,α-dimetil-bencilo (cumilo), α-metilciclohexilo, ciclopentilo, bencilo y terc-octilo, y R_x es hidrógeno o metilo.

Los demás enlaces libres están unidos a grupos conocidos por los expertos en la materia de modo que el resto de aditivo tenga su función de aditivo conocida, por ejemplo, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo o un grupo hidrocarbilenlo. Es posible que se unan entre sí más de un hidrocarbilenlo para formar una estructura cíclica.

10 El grupo funcional reactivo, RFG, del grupo G del compuesto de fórmula (a) reacciona con un sitio reactivo de un polímero o copolímero hipórramificado o dendrítico, un polímero o copolímero hipórramificado o dendrítico parcialmente formado, o un componente del mismo. Mediante esta reacción, se forma el grupo de unión L de fórmula (I).

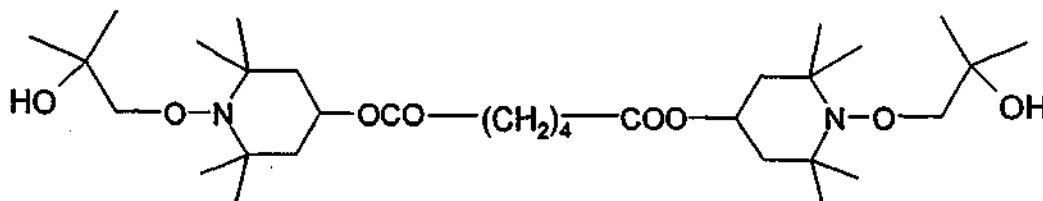
15 En numerosos ejemplos, se desvelan los presentes compuestos de fórmula (a) y son conocidos por los expertos en la materia de estabilización de polímeros. También se pueden modificar compuestos conocidos sin ningún grupo funcional reactivo para que tengan un grupo funcional reactivo; o se puede modificar un compuesto conocido con un grupo funcional reactivo para que tenga un grupo funcional reactivo de diferente funcionalidad reactiva. Por ejemplo, en un compuesto de fórmula (a) en la que un resto de aditivo de polímero está unido a un grupo G que comprende un grupo funcional reactivo tal como un éster electrófilo, se puede reducir el éster para convertirse en un alcohol nucleófilo.

20 Es decir, los aditivos de polímero de fórmula (a) de la presente invención se conocen en la técnica o se conocen compuestos que se pueden modificar mediante procedimientos conocidos para que sean de fórmula (a).

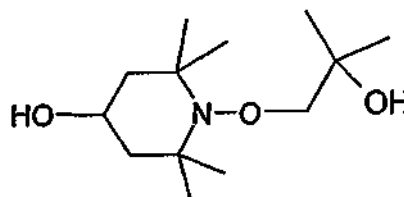
Son de interés estabilizadores de fórmula (I) en los que el resto de aditivo se selecciona entre el grupo que consiste en los restos hidroxifenilbenzotriazol, hidroxifeniltriazina, hidroxibenzofenona, y amina impedida.

25 Ejemplos específicos de aditivos de polímero de fórmula (a) son en los que se usan los aditivos 6, 7 y 8 de acuerdo con la invención.

1)

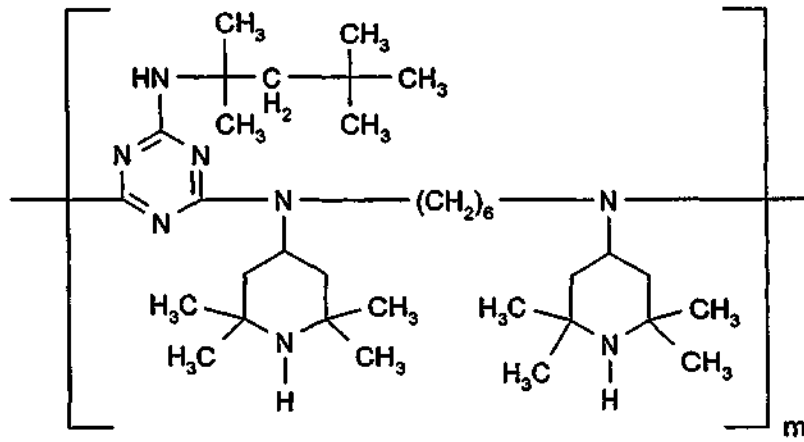


2)



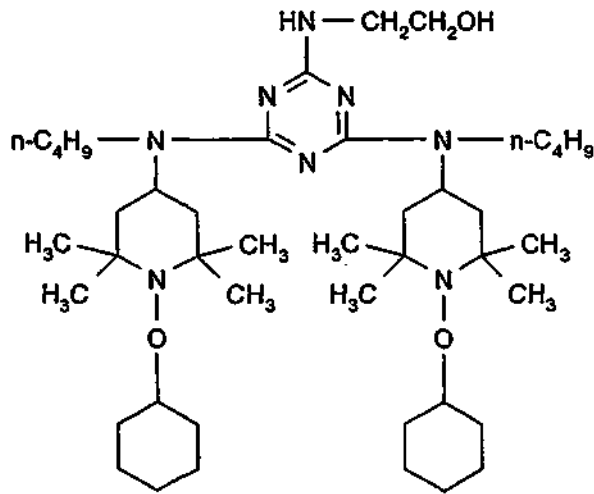
30

3)

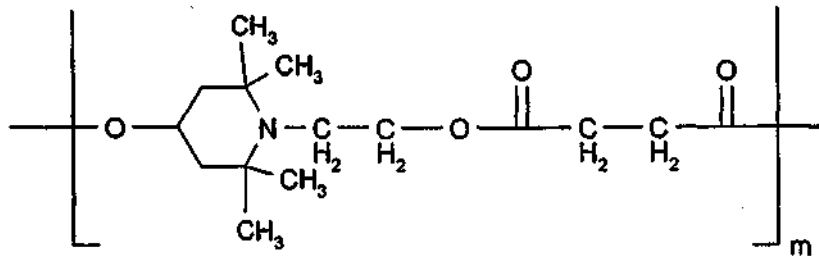


Chimassorb® 944, Ciba Specialty Chemicals

4)



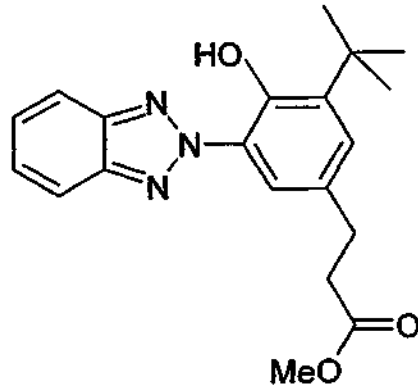
5) 5)



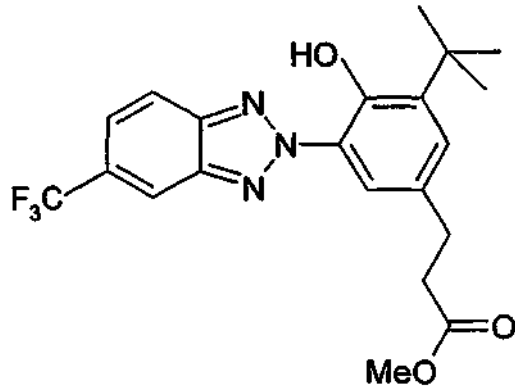
Tinuvin® 622, Ciba Specialty Chemicals

y otras aminas impedidas o aminas impedidas modificables,

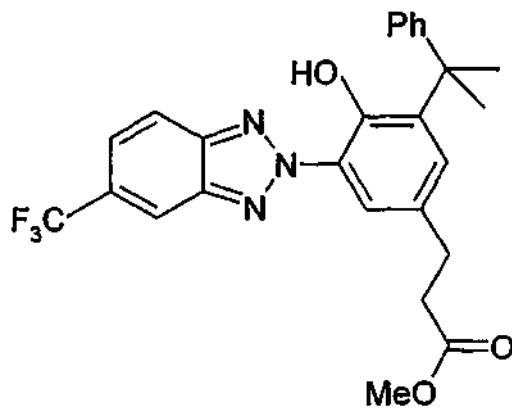
6)



7)

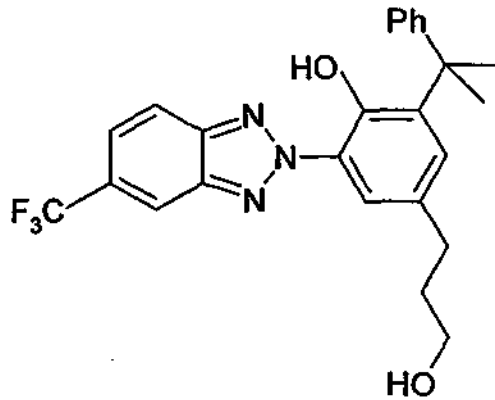


8)

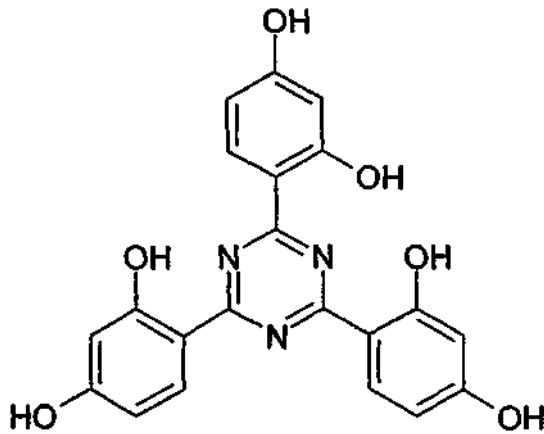


5

9)

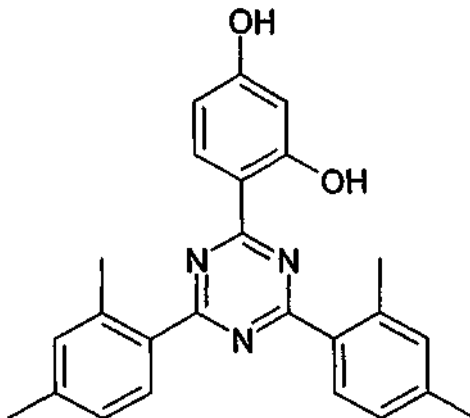


y otros hidroxifenilbenzotriazoles o hidroxifenilbenzotriazoles modificables,
10)



5

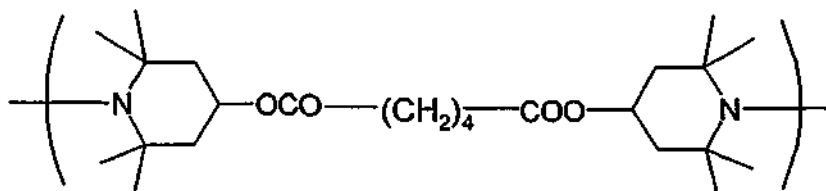
11)



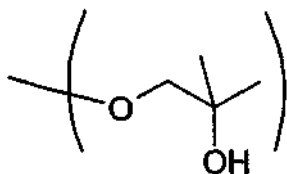
y otras hidroxifeniltriazinas o triazinas modificables.

10 A partir de las estructuras de fórmulas 1)-11) mostradas anteriormente, se puede observar que las presentes variables p y q pueden ser verdaderamente independientes entre sí. Por lo tanto, las variables x e y de los presentes compuestos de fórmula (I) también son verdaderamente independientes entre sí.

Por ejemplo, en el compuesto de fórmula 1), con un hidroxilo reactivo, p es 1 y q es 2. En el compuesto de fórmula 1), el resto de aditivo es

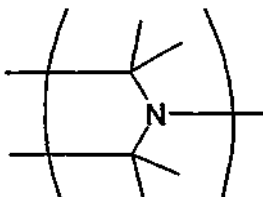


y el grupo G es un grupo hidrocarbilo que comprende el grupo funcional reactivo hidroxilo:

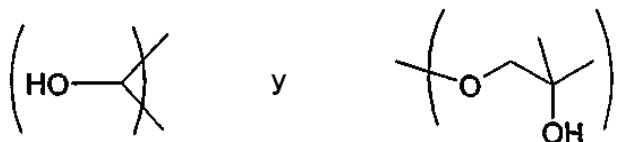


5

En la fórmula 2), p es 1 y q es 2. El resto de aditivo es



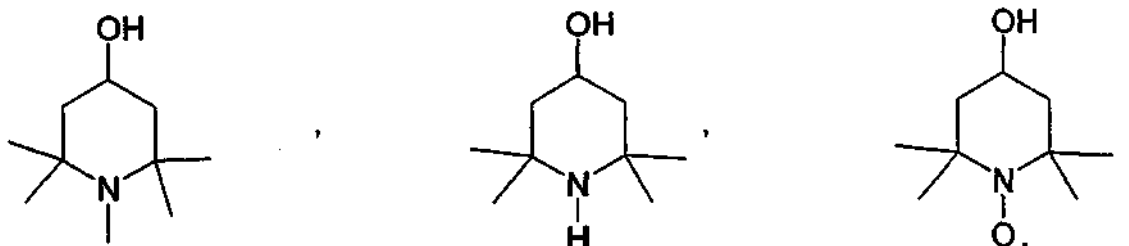
y hay dos grupos hidrocarbilo G diferentes que comprenden grupos funcionales reactivos (hidroxilos):

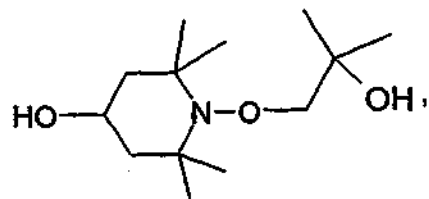
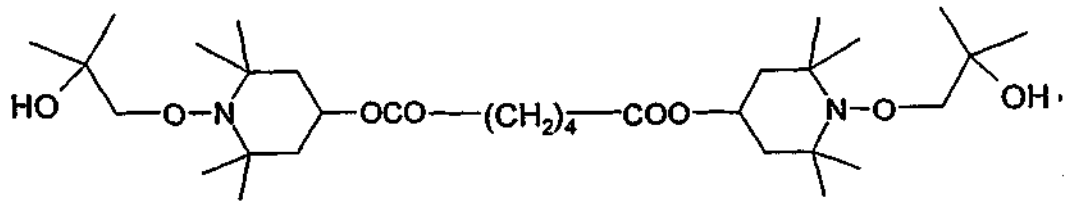
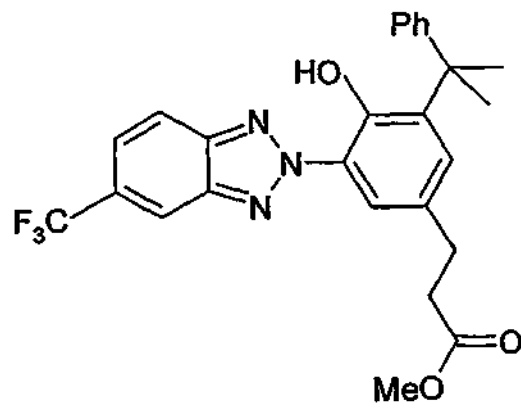
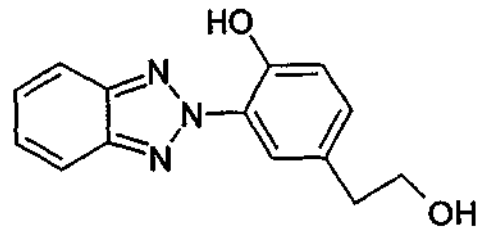
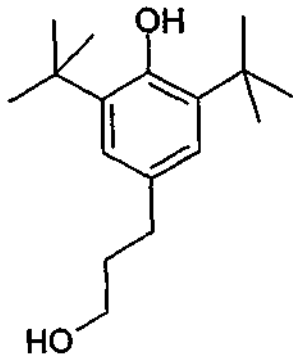


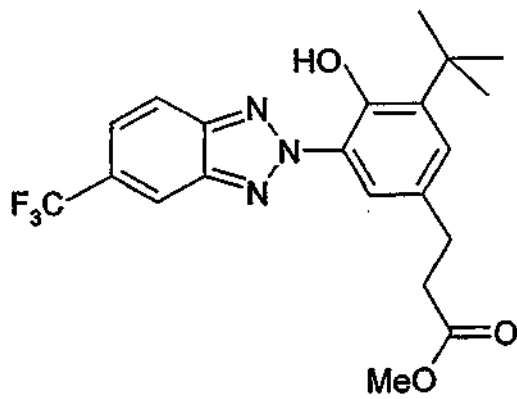
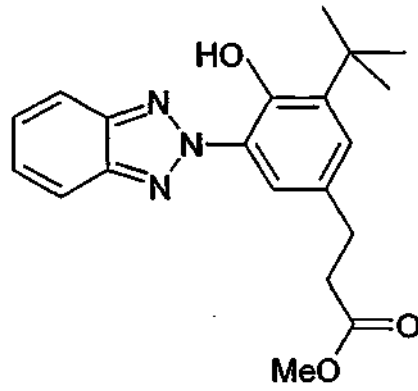
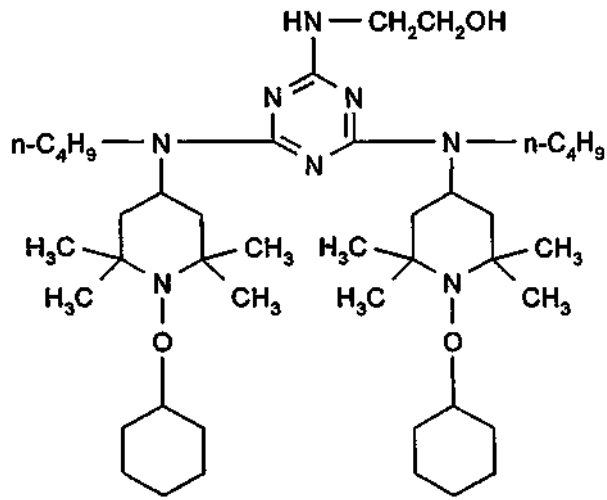
10 En la fórmula oligomérica 3), con un grupo reactivo amina terminal, p = 2 veces m, el grupo G se puede considerar la cadena principal oligomérica que comprende los restos de amina impedida y por lo tanto q es 1.

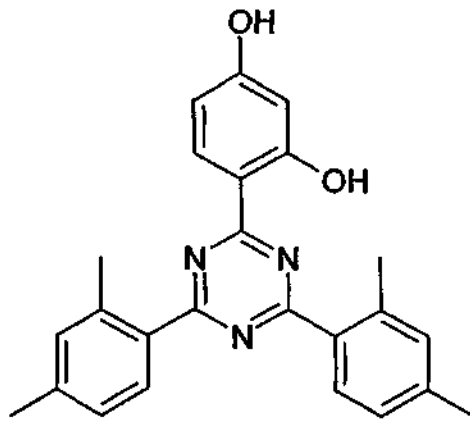
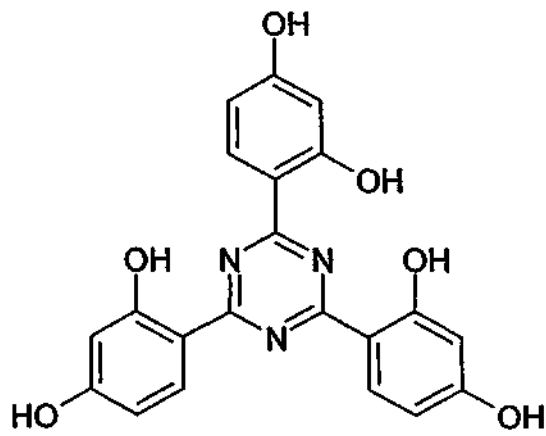
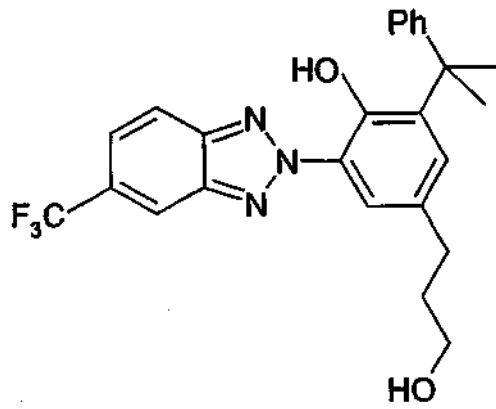
En la tris-resorcinol triazina 10), con 1, 2, 3, 4 o 5 grupos reactivos hidroxilo, p es 1 y q es 5, y cada G es hidroxilo. Se puede observar que si una tris-resorcinol triazina de fórmula 10) se une a un resto hiperramificado 1, 2, 3, 4 o 5 veces, x e y son independientes entre sí en los compuestos de fórmula (I).

15 Son de especial interés los estabilizadores de fórmula (I) en los que los restos de aditivo derivan de uno o más compuestos seleccionados entre el grupo que consiste en

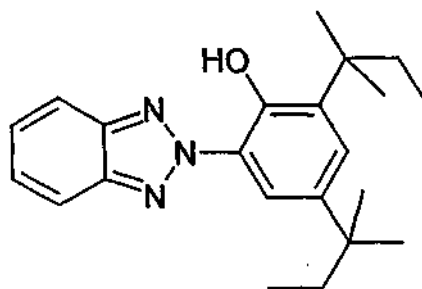








y



- Los grupos estructurales funcionales de aditivo que son subestructuras (una parte de los mismos) de los restos de aditivo de polímero de la presente invención se desvelan en numerosas Patentes de Estados Unidos y son conocidos por los expertos en la materia. Son las partes funcionales de los aditivos desvelados y conocidos en la técnica. Por ejemplo, el cromóforo de un absorbente de luz ultravioleta (UVA) conocido es la parte funcional principal (grupo estructural funcional) de la molécula UVA.
- Por ejemplo, los grupos estructurales funcionales hidroxifenilbenzotriazol se desvelan, por ejemplo, en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 3.004.896; 3.055.896; 3.072.585; 3.074.910; 3.189.615; 3.218.332; 3.230.194; 4.127.586; 4.226.763; 4.275.004; 4.278.589; 4.315.848; 4.347.180; 4.383.863; 4.675.352; 4.681.905; 4.853.471; 5.268.450; 5.278.314; 5.280.124; 5.319.091; 5.410.071; 5.436.349; 5.516.914; 5.554.760; 5.563.242; 5.574.166; 5.607.987; 5.977.219 y 6.166.218.
- Los grupos estructurales funcionales hidroxifeniltriazina se desvelan, por ejemplo, en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 3.843.371; 4.619.956; 4.740.542; 5.096.489; 5.106.891; 5.298.067; 5.300.414; 5.354.794; 5.461.151; 5.476.937; 5.489.503; 5.543.518; 5.556.973; 5.597.854; 5.681.955; 5.726.309; 5.942.626; 5.959.008; 5.998.116 y 6.013.704, y el documento de Solicitud de Patente de Estados Unidos N° 09/383.163.
- Los grupos estructurales funcionales amina impedida se desvelan, por ejemplo, en los documentos de Solicitud de Patente de Estados Unidos con números 09/257.711, 09/505.529 y 09/794.710, y los documentos de Patente de Estados Unidos con números 5.204.473, 5.096.950, 5.004.770, 5.844.026, 6.046.304, 6.166.212, 6.117.995 y 6.221.937. La amina de la amina impedida puede estar sustituida con grupos conocidos en la técnica, por ejemplo metilo, hidrógeno, acilo, o alcoxi o cicloalcoxi.
- Se desvelan grupos estructurales funcionales hidroxilamina, por ejemplo, en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 4.590.231, 4.668.721, 4.782.105 y 4.876.300, 4.649.221, 4.691.015, 4.703.073, 4.612.393, 4.696.964, 4.720.517 y 4.757.102, 4.831.134, 5.006.577, 5.019.285, 5.064.883, 5.185.448 y 5.235.056, 4.666.962, 4.666.963, 4.678.826, 4.753.972, 4.757.102, 4.760.179, 4.929.657, 5.057.563, 5.021.479, 5.045.583 y 5.185.448.
- Se desvelan grupos estructurales funcionales óxidos de amina, por ejemplo, en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 5.081.300, 5.162.408, 5.844.029, 5.880.191 y 5.922.794.
- Se desvelan grupos estructurales funcionales nitrona, por ejemplo, en el documento de Patente de Estados Unidos N° 4.898.901.
- Se desvelan grupos estructurales funcionales benzofuranona, por ejemplo, en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 4.325.863; 4.338.244; 5.175.312; 5.216.052; 5.252.643; 5.369.159; 5.488.117; 5.356.966; 5.367.008; 5.428.162; 5.428.177; 5.614.572; 5.883.165 o 5.516.920.
- Se desvelan grupos estructurales funcionales fosfito y fosfonito, por ejemplo, en el documento de Solicitud relacionada de Patente de Estados Unidos N° 09/783.256.
- Polímeros o copolímeros hipórramificados o dendríticos**
- Los restos hipórramificados o dendríticos están compuestos por monómeros multifuncionales conocidos por los expertos en la materia y se describen, por ejemplo, en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 5.418.301 y 5.990.260 y de solicitud de Patente de Estados Unidos N° 09/778,194. Se citan a modo de ejemplo monómeros que contienen un grupo carboxilo y dos grupos hidroxilo.
- Los restos de polímero o copolímero hipórramificado o dendrítico de los presentes compuestos de fórmula (I) se pueden formar *in situ* durante la preparación de un compuesto de fórmula (I), o se pueden preparar independientemente y hacer reaccionar con un compuesto aditivo de polímero de fórmula (a) para formar un compuesto de fórmula (I), o se puede preparar una sección de un resto de polímero o copolímero hipórramificado o dendrítico y usar en una preparación por etapas de un compuesto de fórmula (I). De acuerdo con la invención, los estabilizadores de fórmula (I) se preparan en un procedimiento en una sola etapa y un solo recipiente.
- El grupo funcional reactivo del polímero o copolímero hipórramificado o dendrítico o de las secciones o componentes individuales del mismo se selecciona entre el mismo grupo que los grupos funcionales reactivos de los aditivos de polímero de fórmula (a), con la condición de que el grupo reactivo del aditivo sea reactivo con el grupo funcional reactivo del polímero o copolímero hipórramificado o dendrítico o las secciones o componentes del mismo.
- De acuerdo con la invención, el procedimiento comprende hacer reaccionar un aditivo con funcionalidad carboxi con poli(etilenglicol)monometil éter o poli(etilenglicol) y ácido dimetilolpropiónico.
- Es preferente un procedimiento para la reparación de un estabilizador de fórmula (I) en el que el aditivo es un hidroxifenilbenzotriazol.
- Los polímeros o copolímeros hipórramificados o dendríticos se conocen en la técnica, y se desvelan, por ejemplo, en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 5.418.301, 5.990.260 y de solicitud de Patente de Estados Unidos N° 09/778.194, presentado el 7 de febrero de 2001. Los restos hipórramificados o dendríticos del

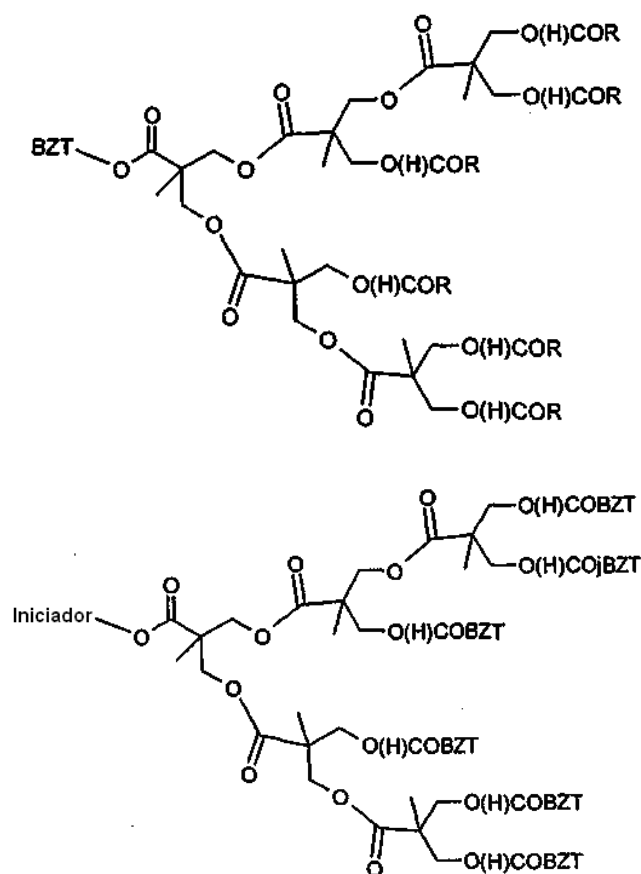
compuesto de fórmula (I) de la presente invención pueden comprender compuestos completos como se describe en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 5.418.301, 5.990.260 y de solicitud de Patente de Estados Unidos N° 09/778.194, o pueden comprender solo las partes hiperramificadas de los mismos. Por ejemplo, un resto hiperramificado de la presente fórmula (I) puede ser simplemente un poliéster formado a partir de ácido dimetilolpropiónico u otros monómeros multifuncionales adecuados para la formación de un polímero hiperramificado o dendrítico.

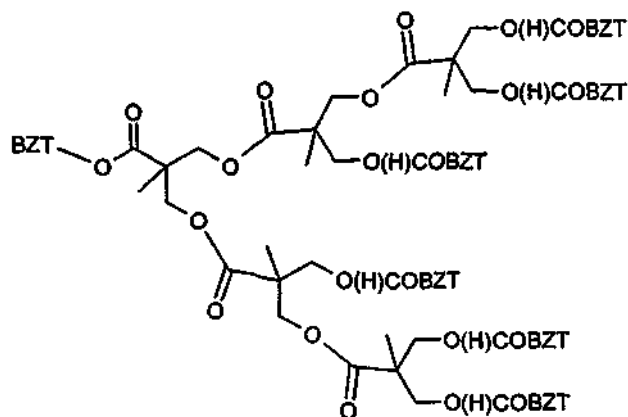
Por ejemplo, la divulgación del documento de Patente de Estados Unidos N° 5.418.301 describe una macromolécula dendrítica preparada a partir de una molécula iniciadora central con al menos un grupo reactivo hidroxilo, una sección hiperramificada unida a la molécula iniciadora, e interruptores de cadena opcionales. De acuerdo con la presente invención, los compuestos de fórmula (a) se pueden emplear como prolongadores de cadena monoméricos que tienen dos grupos reactivos, interruptores de cadena y/o como moléculas iniciadoras de acuerdo con el documento de Patente de Estados Unidos N° 5.418.301. Los presentes compuestos de fórmula (a) también se pueden unir a macromoléculas acabadas como se desvela en esta referencia.

Los copolímeros hiperramificados del documento de solicitud de Patente de Estados Unidos N° 09/778.194 son anfifílicos y se diseñan para que tengan actividad superficial cuando se emplean como aditivos de polímero. Los copolímeros se describen como copolímeros (A)(B) o (B)(A)(B) en los que (A) es un polímero u oligómero hidrofílico lineal y (B) es un polímero u oligómero hiperramificado aleatorio; estando los copolímeros total o parcialmente terminados con grupos lipofílicos. De acuerdo con la presente invención, los compuestos de aditivo de polímero de la presente fórmula (a) también se pueden unir, o incorporar, a los copolímeros hiperramificados de esta referencia.

Compuestos de fórmula (I) de la presente invención

Por ejemplo, un presente compuesto aditivo reactivo de fórmula (a), tal como un hidroxifenilbenzotriazol de fórmula 9), puede actuar como el iniciador, y/o un compuesto aditivo reactivo tal como un hidroxifenilbenzotriazol de fórmula 6), 7) o 8) puede actuar como el interruptor de cadena de acuerdo con el documento de Patente de Estados Unidos N° 5.418.301. Si la sección hiperramificada se prepara a partir de ácido dimetilolpropiónico, se pueden preparar los siguientes compuestos de la presente fórmula (I):



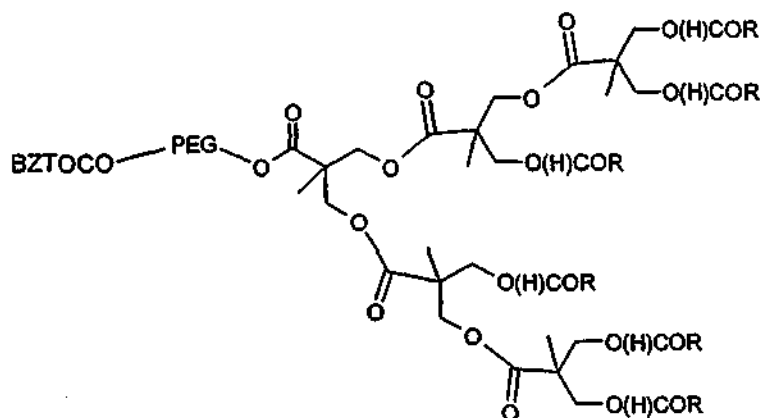


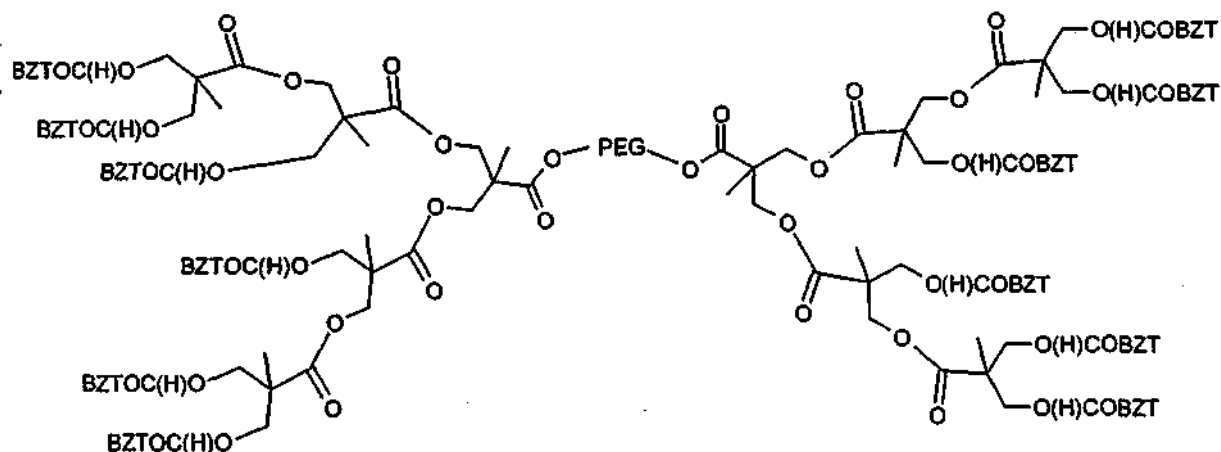
5 La denominación BZT es el correspondiente resto de hidroxifenilbenzotriazol. El resto de hidroxifenilbenzotriazol se une al polímero híperamificado a través de un grupo propanol o propanoilo. El grupo de unión L formado de ese modo es $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}-$ o $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}-$ respectivamente (grupo de unión entre el cromóforo hidroxifenilbenzotriazol y el resto híperamificado).

El grupo "iniciador" es un iniciador adecuado como se describe en el documento de Patente de Estados Unidos N° 5.418.301, por ejemplo ditrimetilolpropano o pentaeritritol etoxilado. El grupo "R" es un interruptor de cadena adecuado de acuerdo con esta referencia, por ejemplo un alquilo de cadena larga tal como laurilo.

10 Se contempla que tales compuestos de fórmula (I) pueden tener una mezcla de restos de aditivo y grupos R interruptores de cadena. Se contempla que los compuestos de fórmula (I) pueden tener una mezcla de diferentes restos de aditivo, tales como aminas impedidas y UVA.

15 En la presente invención, los copolímeros híperamificados de la solicitud de Patente de Estados Unidos N° 09/778.194 pueden estar total o parcialmente terminados con los presentes aditivos de polímero de fórmula (a), o pueden tener un resto de aditivo unido al polímero hidrofílico. Por ejemplo, cuando el polímero hidrofílico es polietilenglicol (PEG) o poli(etilenglicol) monometil éter (MPEG), el monómero híperamificado es ácido dimetilolpropiónico, y se emplean los presentes aditivos de polímero de fórmulas 6)-8), se pueden obtener las siguientes estructuras:

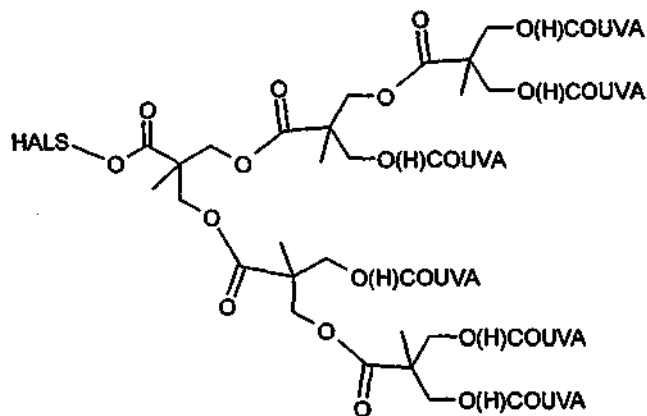




De nuevo, la denominación BZT es el correspondiente resto de hidroxifenilbenzotriazol. El resto de hidroxifenilbenzotriazol está unido al polímero hiperramificado través de un grupo propanol o propanoilo. El grupo de unión L formado de ese modo es $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}-$ o $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}-$. En la estructura inmediatamente anterior, de la presente fórmula (I), las dos secciones hiperramificadas unidas conjuntamente a través de un grupo PEG es el resto de polímero o copolímero hiperramificado o dendrítico.

En cualquiera de las fórmulas específicas anteriores, otros restos de aditivo tales como los restos fenólico impedido, amina impedida, hidroxifeniltriazina, hidroxibenzofenona, hidroxilamina, nitrona, óxido de amina, benzofuranona, fosfito o fosfonito que se describen en el presente documento, pueden reemplazar a los restos de hidroxifenilbenzotriazol. Se contempla que los compuestos hiperramificados o dendríticos de fórmula (I) de la presente invención pueden comprender más de un tipo de resto de aditivo.

Por ejemplo, un presente compuesto de fórmula (I) puede tener una mezcla de restos de amina impedida (HALS) y absorbente de luz ultravioleta (UVA), tal como se describe a continuación:



Los restos de UVA se pueden seleccionar entre, por ejemplo, restos de hidroxifenilbenzotriazol, hidroxifeniltriazina y hidroxifenilbenzofenona.

También se contempla que los restos de aditivo de polímero de la presente invención se pueden incorporar a polímeros o copolímeros hiperramificados o dendríticos que por lo demás están compuestos solo por monómeros multifuncionales que componen la estructura hiperramificada; es decir, sin ningún otro grupo iniciador o terminador (interruptor de cadena). Por ejemplo, un resto de aditivo unido a un polímero de poliéster hiperramificado.

También se contempla que un aditivo de polímero de fórmula (a) puede ser por sí mismo un monómero multifuncional adecuado para la incorporación como parte de una estructura hiperramificada.

También se contempla que un polímero aditivo de fórmula (a) puede ser por sí mismo un monómero multifuncional adecuado usado para preparar una estructura de hiperramificación o ser parte de una estructura de hiperramificación.

Una reacción en una sola etapa de un compuesto aditivo de fórmula (a), un monómero multifuncional y un grupo de terminación lipofílico dará como resultado un polímero hipórramificado de fórmula (I).

Una reacción en una sola etapa de un compuesto aditivo de fórmula (a) y un monómero multifuncional dará como resultado un polímero hipórramificado de fórmula (I).

- 5 Los presentes restos de aditivo de los compuestos de fórmula (I) "derivan" de los compuestos de fórmula (a).

Composiciones estabilizadas

Otro objeto de la presente invención son composiciones poliméricas estabilizadas que comprenden los presentes compuestos de fórmula (I).

Por lo tanto, un objeto de la presente invención son composiciones estabilizadas que comprenden

- 10 (i) un material orgánico sometido a los efectos perjudiciales del calor, la luz o la oxidación, y
(ii) una cantidad estabilizante eficaz de un compuesto de fórmula (I).

Las composiciones estabilizadas de la presente invención comprenden los presentes compuestos de fórmula (I) de un 0,1 a un 20 por ciento en peso, basado en el peso del componente (i). Por ejemplo, el componente (i) puede estar presente de un 0,5 a un 5 por ciento en peso, basado en el peso del componente (ii).

- 15 Se contempla, sin embargo, que en las composiciones estabilizadas de la presente invención, los compuestos de fórmula (I) se pueden emplear en niveles superiores a un 20 por ciento en peso; por ejemplo, los compuestos de fórmula (I) pueden actuar por sí mismos como resinas en una composición estabilizada. Es decir, se contempla que los presentes compuestos de fórmula (I) pueden formar por sí mismos una composición de resina estabilizada, por ejemplo, una resina de poliéster estabilizada.

- 20 Una parte de los aditivos del componente (ii) pueden migrar a la superficie del sustrato orgánico modificando de ese modo las propiedades superficiales del mismo. Es especialmente ventajoso tener estabilizadores de luz, por ejemplo UVA o HALS, ubicados principalmente en la superficie de un artículo que se va a estabilizar. Los aditivos del componente (ii) también pueden ser altamente persistentes en el sustrato orgánico. Los estabilizadores de fórmula (I) de la presente invención exhiben una excelente afinidad superficial o son altamente persistentes, o ambos.

- 25 Además de los restos de aditivo ubicados ventajosamente en la superficie del artículo orgánico que se va a estabilizar, se pueden modificar las propiedades superficiales del artículo con los presentes compuestos de fórmula (I).

Los materiales orgánicos de las presentes composiciones son, por ejemplo, polímeros y copolímeros naturales o sintéticos y se pueden seleccionar entre los siguientes apartados 1.)-34.):

- 30 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 opcionalmente puede estar reticulado), por ejemplo polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno ramificado de baja densidad (BLDPE) y polietileno de densidad media (MDPE).

- 35 Las poliolefinas, es decir los polímeros de las monoolefinas mostradas a modo de ejemplo en el párrafo precedente, preferentemente polietileno y polipropileno, se pueden preparar mediante diferentes, y especialmente mediante los siguientes, procedimientos:

- a) polimerización radicalaria (normalmente a alta presión y a temperatura elevada).
b) polimerización catalítica usando un catalizador que normalmente contiene uno o más de un metal de los grupos IVb, Vb, VIb o VIII de la tabla periódica. Estos metales tienen habitualmente uno o más de un ligando, por lo general óxidos, haluros, alcoholatos, ésteres, éteres, aminas, alquilos, alquenos y/o arilos que pueden presentar coordinación p o s. Estos complejos metálicos pueden estar en forma libre o fijados sobre sustratos, por lo general sobre cloruro de magnesio, cloruro de titanio(III), alúmina u óxido de silicio activados. Estos catalizadores pueden 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, por lo general alquilos metálicos, hidruros metálicos, haluros de alquilo y metal, óxidos de alquilo y metal o alquioxanos metálicos, siendo dichos elementos metálicos 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 catalizadores se denominan habitualmente catalizadores de Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), metaloceno o sitio único (SSC).
- 40
45
50

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 vinílicos, por ejemplo copolímeros de etileno/propileno, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y las mezclas de los mismos 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, dicitlopentadieno o etiliden-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 C₅-C₉) incluyendo modificaciones hidrogenadas de las mismas (por ejemplo, pegamentos) y mezclas de polialquilenos y almidón.
5. Poliestireno, poli(p-metilestireno), poli(α-metilestireno).
6. Copolímeros de estireno o α-metilestireno con dienos o derivados acrílicos, por ejemplo estireno/butadieno, estireno/éster insaturado, 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 copolímeros de estireno de alta resistencia al impacto y otro copolímeros, por ejemplo un poliácilato, 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 α-metilestireno, por ejemplo estireno sobre polibutadieno, estireno sobre copolímeros de polibutadieno-estireno o polibutadieno-acrilonitrilo; estireno y acrilonitrilo (o metacrilonitrilo) sobre 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 poliácilatos de alquilo o polimetacrilatos de alquilo, 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, SAN, MBS, ASA o AES.
8. Polímeros que contienen halógenos tales como policloropreno, cauchos clorados, polietileno colorado o sulfoclorado, copolímeros de etileno y etileno clorado, homo y copolímeros de epiclorohidrina, 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 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.
9. Polímeros derivados de ácidos α,β-insaturados y derivados de los mismos tales como poliácilatos y polimetacrilatos; metacrilatos de polimetilo, poliácilamidas y poliácilnitrilos, modificados al impacto con acrilato de butilo.
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/alcoxiacrilato de alquilo o acrilonitrilo/haluro de vinilo o terpolímeros de acrilonitrilo/metacrilato de alquilo/butadieno.
11. Polímeros derivados de alcoholes y aminas 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, ftalato de polialilo o polialil melamina; así como sus copolímeros con las olefinas que se han mencionado anteriormente en 1).
12. Homopolímeros y copolímeros de éteres cíclicos tales como polialquilenglicoles, óxido de polietileno, óxido de polipropileno o copolímeros de los mismos con bis-glicidil éteres.
13. Poliácetales tales como polioximetileno y los polioximetilenos que contienen óxido de etileno como comonómero; poliácetales modificados con poliuretanos, acrilatos o MBS termoplásticos.
14. Óxidos y sulfuros de polifenileno, y las mezclas de óxidos de polifenileno con polímeros de estireno o poliamidas.

15. Poliuretanos derivados de poliéteres, poliésteres o polibutadienos terminados en hidroxilo por una parte y poliisocianatos alifáticos o aromáticos por otra parte, así como los precursores de los mismos.
- 5 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 proceden de m-xilenodiamina y ácido adípico; poliamidas preparadas a partir de hexametildiamina y ácido isoftálico y/o tereftálico y con o sin un elastómero como modificador, por ejemplo poli-2,4,4,-trimetilhexametilentereftalamida o poli-m-fenilenisofталamida; y también copolímeros en bloque de las poliamidas mencionadas anteriormente con poliolefinas, copolímeros, ionómeros o elastómeros químicamente unidos o injertados de olefina; 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).
- 10 17. Poliureas, poliimididas, poliamida-imidas 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 politrimetileno, tereftalato de polibutileno, poli-tereftalato de 1,4-dimetilciclohexano y polihidroxibenzoatos, así como copoliéter ésteres en bloque derivados de poliéteres terminados en hidroxilo; y también poliésteres modificados con policarbonatos o MBS. Poliésteres y copolímeros de poliésteres que se definen en el documento de Patente de Estados Unidos N° 5.807.932 (columna 2, línea 53), que se incorpora en el presente documento por referencia.
- 15 19. Policarbonatos y poliéster carbonatos.
- 20 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 fenol/formaldehído, resinas urea/formaldehído y resinas melamina/formaldehído.
22. Resinas alquídicas secantes y no secantes.
- 25 23. Resinas de poliésteres insaturados derivadas de copoliésteres de ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados con alcoholes polihídricos y compuestos de vinilo como agentes de reticulación, y también modificaciones de los mismos que contienen halógenos de baja inflamabilidad.
24. Resinas acrílicas reticulables derivadas de acrilatos sustituidos, por ejemplo epoxi acrilatos, uretano acrilatos o poliéster acrilatos.
- 30 25. Resinas alquídicas, resinas de poliéster y resinas de acrilato reticuladas con resinas de melamina, resinas de urea, poliisocianatos o resinas epoxi.
26. Resinas epoxi reticuladas derivadas de poliepóxidos, por ejemplo de bisglicidil éteres o de diepóxidos cicloalifáticos.
- 35 27. Polímeros naturales tales como celulosa, caucho, gelatina y derivados 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.
28. Mezclas de los polímeros que se han mencionado 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.
- 40 29. Materiales orgánicos de origen natural y sintéticos que son compuestos monoméricos puros o mezclas de tales compuestos, por ejemplo aceites minerales, grasas animales y vegetales, aceite y ceras, o aceites, grasas y ceras basadas en ésteres sintéticos (por ejemplo, ftalatos, adipatos, fosfatos o trimelitados) y también mezclas de ésteres sintéticos con aceites minerales en cualquier proporción en peso, por lo general los que se usan como composiciones de hilado, así como las emulsiones acuosas de tales materiales.
- 45 30. Emulsiones acuosas de caucho natural o sintético, por ejemplo látex natural de copolímeros de estireno carboxilado/butadieno.
31. Polisiloxanos tales como los polisiloxanos blandos hidrofílicos que se describen, por ejemplo, en el documento de Patente de Estados Unidos N° 4.259.467; y los poliorganosiloxanos duros que se describen, por ejemplo, en el documento de Patente de Estados Unidos N° 4.355.147.
- 50 32. Policetiminas en combinación con resinas acrílicas insaturadas de poliactetoacetato. Las resinas acrílicas insaturadas incluyen los copolímeros de uretano acrilatos, poliéter acrilatos, vinilo o acrílico con grupos laterales insaturados y las melaminas acriladas. Las policetiminas se preparan a partir de poliaminas y cetonas en

presencia de un catalizador ácido.

33. Composiciones curables por radiación que contienen monómeros u oligómeros etilénicamente insaturados y un oligómero alifático poliinsaturado.

5 34. Resinas de epoximelamina tales como resinas epoxi estables a la luz reticuladas con una resina de melamina de alto contenido de sólidos coeterificada con funcionalidad epoxi tal como LSE-4103 (Monsanto).

Los materiales orgánicos preferentes son polímeros sintéticos, lo más preferentemente polímeros termoplásticos. Los materiales orgánicos especialmente preferentes son poliolefinas tales como polipropileno o polietileno

10 Las composiciones estabilizadas de la presente invención son eficaces como revestimientos, por ejemplo revestimientos de automóviles. Son eficaces como revestimientos sobre plástico. Son eficaces en revestimientos que son pinturas basadas en agua.

Los materiales orgánicos de las presentes composiciones también pueden ser materiales de grabación.

Los materiales de grabación de acuerdo con la invención son adecuados como sistemas de copias sensibles a la presión, sistemas de fotocopia que usan microcápsulas, sistemas de copia sensibles al calor, materiales fotográficos y de impresión por inyección de tinta.

15 Los materiales de grabación de acuerdo con la invención se distinguen por una mejora de calidad inesperada, especialmente con respecto a la resistencia a la luz.

20 Los materiales de grabación de acuerdo con la invención tienen la construcción conocida para el uso particular. Consisten en un soporte habitual, por ejemplo, papel o película plástica, que se ha revestido con una o más capas. Dependiendo del tipo de material, estas capas contienen los componentes apropiados necesarios, en el caso de materiales fotográficos, por ejemplo, emulsiones de haluro de plata, acopladores de colorantes, colorantes y similares. El material particularmente adecuado para impresión por inyección de tinta tiene una capa particularmente absorbente para tinta sobre un soporte habitual. También se puede emplear papel sin revestir para la impresión por inyección de tinta. En este caso, el papel actúa al mismo tiempo como el material de soporte y como la capa absorbente de tinta. Se describe material adecuado para la impresión por inyección de tinta, por ejemplo, en el documento de Patente de Estados Unidos N° 5.073.448, que se incorpora en la presente memoria como referencia.

El material de grabación también puede ser transparente como, por ejemplo, en el caso de películas de proyección.

Los materiales orgánicos de las presentes composiciones también pueden ser tintas para inyección de tinta.

Además del componente (ii), las composiciones estabilizadas pueden comprender además aditivos tradicionales seleccionados entre, por ejemplo,

30 1. Antioxidantes

35 1.1. Monofenoles alquilados, por ejemplo 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 2-terc-butil-4,6-dimetilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-etilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-n-butilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-isobutilfenol, 2,6-diciclopentil-4-metilfenol, 2-(α -metilciclohexil)-4,6-dimetilfenol, 2,6-dioctadecil-4-metilfenol, 2,4,6-triciclohexilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol, nonilfenoles que son lineales o ramificados en las cadenas laterales, por ejemplo, 2,6-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.

1.2. Alquiltiometilfenoles, por ejemplo 2,4-dioctiltiometil-6-terc-butilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-metilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-etilfenol, 2,6-didodeciltiometil-4-nonilfenol.

40 1.3. Hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas, por ejemplo 2,6-di-terc-butil-4-metoxifenol, 2,5-di-terc-butil-hidroquinona, 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 α -tocoferol, β -tocoferol, γ -tocoferol, δ -tocoferol y las mezclas de los mismos (Vitamina E).

45 1.5. Tiodifenil éteres 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).

50 1.6. Alquilidienbisfenoles, por ejemplo 2,2'-metilénbis(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilénbis(6-terc-butil-4-etilfenol), 2,2'-metilénbis[4-metil-6-(α -metilciclohexil)fenol], 2,2'-metilénbis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metilénbis(6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metilénbis(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etilidénbis(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etilidénbis(6-terc-butil-4-isobutilfenol), 2,2'-metilénbis[6-(α -metil-bencil)-4-nonilfenol], 2,2'-metilénbis[6-(α ,

- 5 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-metil-fenil)-3-n-dodecilmercaptobutano, etilenglicolbis[3,3-bis(3-terc-butil-4-hidroxifenil)butirato], bis(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metil-fenil)diciclopentadieno, tereftalato de bis[2-(3-terc-butil-2-hidroxi-5-metilbencil)-6-terc-butil-4-metilfenilo], 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-metil-fenil)-4-n-dodecilmercaptobutano, 1,1,5,5-tetra-(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)pentano.
- 10 1.7. Compuestos bencílicos, por ejemplo 3,5,3',5'-tetra-terc-butil-4,4'-dihidroxidibencil éter, mercaptoacetato de octadecil-4-hidroxi-3,5-dimetilbencilo, mercaptoacetato de tridecil-4-hidroxi-3,5-di-terc-butilbencilo, tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)amina, 1,3,5-tri-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno, sulfuro de di-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo), éster de isoocitilo de ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil-mercapto-acético, tereftalato de bis-(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)ditol, isocianurato de 1,3,5-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo), isocianurato de 1,3,5-tris-(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencilo), éster de di-octadecilo de ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil-fosfórico y sal de calcio del éster de monoetilo de ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil-fosfórico.
- 15 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, di-dodecilmercaptoetil-2,2-bis-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)malonato, bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]-2,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)malonato.
- 20 1.9. Compuestos hidroxibencil aromáticos, por ejemplo 1,3,5-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno, 1,4-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,3,5,6-tetrametilbenceno, 2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)fenol.
- 25 1.10. Compuestos de triazina, por ejemplo 2,4-bis(octilmercapto)-6-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenoxi)-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenoxi)-1,2,3-triazina, isocianurato de 1,3,5-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo), isocianurato de 1,3,5-tris(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencilo), 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, isocianurato de 1,3,5-tris(3,5-diciclohexil-4-hidroxibencilo).
- 30 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, sal de calcio de éster de monoetilo de ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencilfosfónico.
- 35 1.12. Acilaminofenoles, por ejemplo anilida del ácido 4-hidroxi-láurico, anilida del ácido 4-hidroxi-esteárico, 2,4-bis-octilmercapto-6-(3,5-terc-butil-4-hidroxianilino)-s-triazina y octil-N-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-carbamato.
- 40 1.13. Ésteres de ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, isocianurato de tris(hidroxi-etilo), N,N'-bis(hidroxi-etil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.
- 45 1.14. Ésteres de ácido β -(5-terc-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propiónico con alcoholes mono o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, isocianurato de tris(hidroxi-etilo), N,N'-bis(hidroxi-etil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.
- 50 1.15. Ésteres de ácido β -(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, isocianurato de tris(hidroxi-etilo), N,N'-bis(hidroxi-etil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.
- 55 1.16. Ésteres de ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilacético con alcoholes mono o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, isocianurato de tris(hidroxi-etilo), N,N'-bis(hidroxi-etil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.
- 1.17. Amidas de ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico por ejemplo N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil-propionil)hexametilendiamida, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)trimetilendiamida, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidrazida, N,N'-bis[2-(3-[3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil]propionilo)etil]oxamida (Naugard[®] XL-1 suministrada por Uniroyal).
- 1.18. Ácido ascórbico (vitamina C)

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'-d ciclohexil-p-fenilendiamina, N,N'-difenil-p-fenilendiamina, N,N'-bis(2-naftil)-p-fenilendiamina, N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1,3-dimetil-butil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1-metilheptil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-ciclohexil-N'-fenil-p-fenilendiamina, 4-(p-toluenosulfamoil)difenilamina, N,N'-dimetil-N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, difenilamina, N-alilidifenilamina, 4-isopropoxidifenilamina, N-fenil-1-naftilamina, N-(4-terc-octilfenil)-1-naftilamina, N-fenil-2-naftilamina, difenilamina oclitada, por ejemplo p,p'-di-terc-octildifenilamina, 4-n-butilaminofenol, 4-butirilaminofenol, 4-nonanoilaminofenol, 4-dodecanoilaminofenol, 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/isohepildifenilaminas 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'-tetrafenil-1,4-diaminobut-2-eno, N,N-bis(2,2,6,6-tetrametil-piperid-4-il-hexametilendiamina, bis(2,2,6,6-tetrametilpiperid-4-il)sebacato, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ona, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol.

2. Absorbentes UV y estabilizadores de luz

2.1. 2-(2-Hidroxifenil)-2H-benzotriazoles, por ejemplo hidroxifenil-2H-benzotriazoles comerciales conocidos y los benzotriazoles que se desvelan en los documentos que Patente de Estados Unidos con números 3.004.896; 3.055.896; 3.072.585; 3.074.910; 3.189.615; 3.218.332; 3.230.194; 4.127.586; 4.226.763; 4.275.004; 4.278.589; 4.315.848; 4.347.180; 4.383.863; 4.675.352; 4.681.905; 4.853.471; 5.268.450; 5.278.314; 5.280.124; 5.319.091; 5.410.071; 5.436.349; 5.516.914; 5.554.760; 5.563.242; 5.574.166; 5.607.987; 5.977.219 y 6.166.218 tales como 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)-2H-benzotriazol, 2-(3,5-di-t-butil-2-hidroxifenil)-2H-benzotriazol, 2-(2-hidroxi-5-t-butilfenil)-2H-benzotriazol, 2-(2-hidroxi-5-t-octilfenil)-2H-benzotriazol, 5-cloro-2-(3,5-di-t-butil-2-hidroxifenil)-2H-benzotriazol, 5-cloro-2-(3-t-butil-2-hidroxi-5-metilfenil)-2H-benzotriazol, 2-(3-sec-butil-5-t-butil-2-hidroxifenil)-2H-benzotriazol, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-2H-benzotriazol, 2-(3,5-di-t-amil-2-hidroxifenil)-2H-benzotriazol, 2-(3,5-bis- α -cumil-2-hidroxifenil)-2H-benzotriazol, 2-(3-t-butil-2-hidroxi-5-(2-(ω -hidroxi-octa(etileno-oxi)carbonil-etil)fenil)-2H-benzotriazol, 2-(3-dodecil-2-hidroxi-5-metilfenil)-2H-benzotriazol, 2-(3-t-butil-2-hidroxi-5-(2-octiloxicarbonil)etilfenil)-2H-benzotriazol, 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)-2H-benzotriazol dodecilado, 2-(3-t-butil-2-hidroxi-5-(2-octiloxicarbonil)etilfenil)-5-cloro-2H-benzotriazol, 2-(3-terc-butil-5-(2-(2-etilhexiloxi)carbonil)etil)-2-hidroxifenil)-5-cloro-2H-benzotriazol, 2-(3-t-butil-2-hidroxi-5-(2-metoxicarbonil)etilfenil)-5-cloro-2H-benzotriazol, 2-(3-t-butil-2-hidroxi-5-(2-metoxicarbonil)etilfenil)-2H-benzotriazol, 2-(3-t-butil-5-(2-(2-etilhexiloxi)carbonil)etil)-2-hidroxifenil)-2H-benzotriazol, 2-(3-t-butil-2-hidroxi-5-(2-isooctiloxicarbonil)etilfenil)-2H-benzotriazol, 2,2'-metilbis(4-t-octil-(6-2H-benzotriazol-2-il)fenol), 2-(2-hidroxi-3- α -cumil-5-t-octilfenil)-2H-benzotriazol, 2-(2-hidroxi-3-t-octil-5- α -cumilfenil)-2H-benzotriazol, 5-fluoro-2-(2-hidroxi-3,5-di- α -cumilfenil)-2H-benzotriazol, 5-cloro-2-(2-hidroxi-3,5-di- α -cumilfenil)-2H-benzotriazol, 5-cloro-2-(2-hidroxi-3- α -cumil-5-t-octilfenil)-2H-benzotriazol, 2-(3-t-butil-2-hidroxi-5-(2-isooctiloxicarbonil)etilfenil)-5-cloro-2H-benzotriazol, 5-trifluorometil-2-(2-hidroxi-3- α -cumil-5-t-octilfenil)-2H-benzotriazol, 5-trifluorometil-2-(2-hidroxi-5-t-octilfenil)-2H-benzotriazol, 5-trifluorometil-2-(2-hidroxi-3,5-di-t-octilfenil)-2H-benzotriazol, 3-(5-trifluorometil-2H-benzotriazol-2-il)-5-t-butil-4-hidroxihidrocinnamato de metilo, 5-butilsulfonil-2-(2-hidroxi-3- α -cumil-5-t-octilfenil)-2H-benzotriazol, 5-trifluorometil-2-(2-hidroxi-3- α -cumil-5-t-butilfenil)-2H-benzotriazol, 5-trifluorometil-2-(2-hidroxi-3,5-di-t-butilfenil)-2H-benzotriazol, 5-trifluorometil-2-(2-hidroxi-3,5-di- α -cumilfenil)-2H-benzotriazol, 5-butilsulfonil-2-(2-hidroxi-3,5-di-t-butilfenil)-2H-benzotriazol y 5-fenilsulfonil-2-(2-hidroxi-3,5-di-t-butilfenil)-2H-benzotriazol.

2.2. 2-Hidroxibenzofenonas, por ejemplo los 4-hidroxi, 4-metoxi, 4-octiloxi, 4-deciloxi, 4-dodeciloxi, 4-benciloxi, 4,2',4'-trihidroxi y 2'-hidroxi-4,4'-dimetoxi derivados.

2.3. Ésteres de ácidos benzoicos sustituidos y sin sustituir, como por ejemplo salicilato de 4-terc-butil-fenilo, 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.

2.4. Acrilatos y malonatos, por ejemplo, éster de etilo o éster de isoocitilo del ácido α -ciano- β,β -difenilacrílico, éster de metilo del ácido α -carbometoxi-cinámico, éster de metilo o éster de butilo del ácido α -ciano- β -metil-p-metoxi-cinámico, éster de metilo del ácido α -carbometoxi-p-metoxi-cinámico, N-(β -carbometoxi- β -cianovinil)-2-metil-indolina, Sanduvor® PR25, p-metoxibencilidenmalonato de dimetilo (N° CAS 7443-25-6), y Sanduvor® PR31, p-metoxibencilidenmalonato de di-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-ilo) (N° CAS 147783-69-5).

2.5. Compuestos de níquel, por ejemplo complejos de níquel de 2,2'-tio-bis-[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol], tales como el complejo 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 de etilo, del ácido 4-hidroxi-3,5-di-terc-butilbencilfosfónico, complejos de níquel de cetoximas,

por ejemplo de 2-hidroxi-4-metilfenil undecilcetoxima, complejos de níquel de 1-fenil-4-lauroil-5-hidroxipirazol, con o sin ligandos adicionales.

2.6. Estabilizadores de amina impedida estéricamente, por ejemplo 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-alil-4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-bencil-4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), succinato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo), sebacato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), n-butil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilmalonato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo), el condensado de 1-(2-hidroxietyl)-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, nitrilotriacetato de tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), tetraquis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butano-tetracarboxilato, 1,1'-(1,2-etanodiil)-bis(3,3,5,5-tetrametilpiperazinona), 4-benzoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, malonato de bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-2-n-butil-2-(2-hidroxi-3,5-di-terc-butilbencilo), 3-n-octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaespiro[4.5]decano-2,4-diona, sebacato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidilo), succinato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidilo), 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-tetrametil-piperidina (Nº 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-oxoespiro[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 epíclorohidrina, 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)oxocarbonil)-2-(4-metoxifenil)eteno, N,N'-bisformil-N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina, diéster de 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, el producto de reacción del copolímero de anhídrido de ácido maleico- α -olefina con 2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiperidina o 1,2,2,6,6-pentametil-4-aminopiperidina.

La amina impedida estéricamente también puede ser uno de los compuestos que se describen en el documento de Patente GB-A-2301106 como componente I-a), I-b), I-c), I-d), I-e), I-f), I-g), I-h), I-i), I-j), I-k) o I-l), en particular el estabilizador de luz 1-a-1, 1-a-2, 1-b-1, 1-c-1, 1-c-2, 1-d-1, 1-d-2, 1-d-3, 1-e-1, 1-f-1, 1-g-1, 1-g-2 o 1-k-1 enumerado en las páginas 68 a 73 de dicho documento de Patente GB-A-2301106. La amina impedida estéricamente también puede ser uno de los compuestos que se describen en el documento de Patente EP 782994, por ejemplo los compuestos que se describen en las reivindicaciones 10 o 38 o en los Ejemplos 1-12 o D-1 a D-5 del mismo.

2.7. Aminas impedidas estéricamente sustituidas en el átomo de N con un grupo alcoxi disustituido con hidroxilo, por ejemplo compuestos tales como 1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-4-octadecanoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-4-hexadecanoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, el producto de reacción de 1-oxil-4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina con un radical de carbono del alcohol t-amílico, 1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-4-oxo-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, sebacato de bis(1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ilo), adipato de bis(1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), succinato de bis(1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), glutarato de bis(1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo) y 2,4-bis[N-[1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il]-N-butilamino]-6-(2-hidroxiethylamino)-s-triazina.

2.8. Oxamidas, por ejemplo 4,4'-dioctiloxianilida, 2,2'-dietoxioxanilida, 2,2'-dioctiloxi-5,5'-di-terc-butoxianilida, 2,2'-didodeciloxi-5,5'-di-terc-butoxianilida, 2-etoxi-2'-etiloxianilida, N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)oxamida, 2-etoxi-5-terc-butyl-2'-etoxianilida y su mezcla con 2-etoxi-2'-etil-5,4'-di-terc-butoxianilida, mezclas de oxanilidas o- y p-metoxi-disustituidas y mezclas de oxanilidas o- y p-etoxi-disustituidas.

2.9. Tris-aril-o-hidroxifenil-s-triazinas, por ejemplo tris-aril-o-hidroxifenil-s-triazinas comerciales conocidas y las triazinas que se desvelan en los documentos de Patente WO 96/28431, EP 434608, EP 941989, GB 2.317.893, los documentos de Patente de Estados Unidos con números 3.843.371; 4.619.956; 4.740.542; 5.096.489; 5.106.891; 5.298.067; 5.300.414; 5.354.794; 5.461.151; 5.476.937; 5.489.503; 5.543.518; 5.556.973; 5.597.854; 5.681.955; 5.726.309; 5.942.626; 5.959.008; 5.998.116 y 6.013.704, y el documento de solicitud de Patente de Estados Unidos Nº 09/383.163, por ejemplo 4,6-bis-(2,4-dimetilfenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-s-triazina, Cyasorb® 1164, Cytec Corp, 4,6-bis-(2,4-dimetilfenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-s-triazina, 2,4-bis(2,4-dihidroxifenil)-6-(4-clorofenil)-s-triazina, 2,4-bis[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-etoxi)fenil]-6-(4-clorofenil)-s-triazina, 2,4-bis[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-4-(2-hidroxi-etoxi)fenil)-6-(2,4-dimetilfenil)-s-triazina, 2,4-bis[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-etoxi)fenil]-6-(4-bromofenil)-s-triazina, 2,4-bis[2-hidroxi-4-(2-acetoxietoxi)fenil]-6-(4-clorofenil)-s-triazina, 2,4-bis(2,4-dihidroxifenil)-6-(2,4-dimetilfenil)-s-triazina, 2,4-bis(4-bifenilil)-6-(2-hidroxi-4-octiloxicarbonil)etilidenooxifenil)-s-triazina, 2-fenil-4-[2-hidroxi-4-(3-sec-butiloxi-2-hidroxipropiloxi)fenil]-6-[2-hidroxi-4-(3-sec-amiloxi-2-hidroxipropiloxi)fenil]-s-triazina, 2,4-bis(2,4-dimetilfenil)-6-[2-hidroxi-4-(3-benciloxi-2-hidroxipropiloxi)fenil]-s-triazina, 2,4-bis(2-hidroxi-4-n-

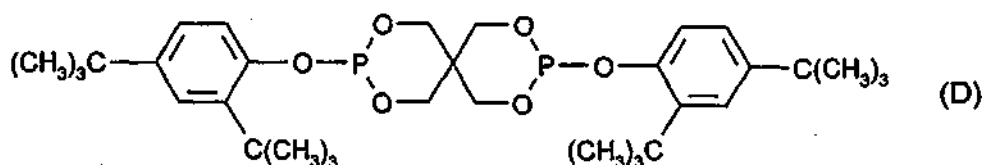
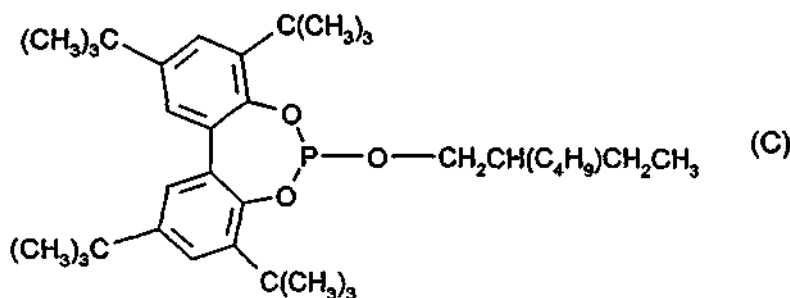
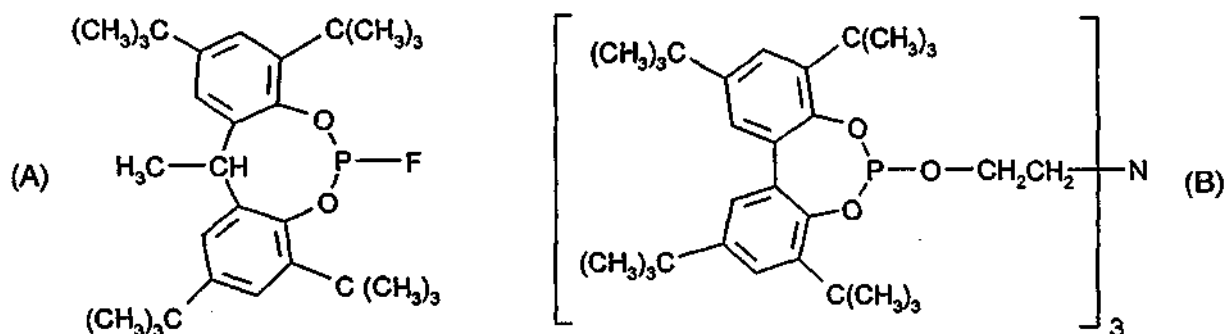
5 butiloxifenil)-6-(2,4-di-n-butiloxifenil)-s-triazina, 2,4-bis(2,4-dimetilfenil)-6-[2-hidroxi-4-(3-noniloxi*-2-
 hidroxipropiloxi)-5- α -cumilfenil]-s-triazina (* representa una mezcla de grupos octiloxi, noniloxi y deciloxi),
 metilenbis-{2,4-bis(2,4-dimetilfenil)-6-[2-hidroxi-4-(3-butiloxi-2-hidroxipropoxi)fenil]-s-triazina}, mezcla del
 dímero con puente de metileno con el puente en las posiciones 3:5', 5:5' y 3:3' en una proporción 5:4:1, 2,4,6-
 10 tris(2-hidroxi-4-isooctiloxi-carbonilisopropilidenoxifenil)-s-triazina, 2,4-bis(2,4-dimetilfenil)-6-(2-hidroxi-4-hexiloxi-5-
 α -cumilfenil)-s-triazina, 2-(2,4,6-trimetilfenil)-4,6-bis[2-hidroxi-4-(3-butiloxi-2-hidroxipropiloxi)fenil]-s-triazina,
 2,4,6-tris[2-hidroxi-4-(3-sec-butiloxi-2-hidroxipropiloxi)-fenil]-s-triazina, mezcla de 4,6-bis-(2,4-dimetilfenil)-2-(2-
 hidroxi-4-(3-dodeciloxi-2-hidroxipropoxi)-fenil)-s-triazina y 4,6-bis-(2,4-dimetilfenil)-2-(2-hidroxi-4-(3-trideciloxi-2-
 hidroxipropoxi)-fenil)-s-triazina, Tinuvin® 400, Ciba Specialty Chemicals Corp., 4,6-bis-(2,4-dimetilfenil)-2-(2-
 hidroxi-4-(3-(2-etilhexiloxi)-2-hidroxipropoxi)-fenil)-s-triazina y 4,6-difenil-2-(4-hexiloxi-2-hidroxifenil)-s-triazina.

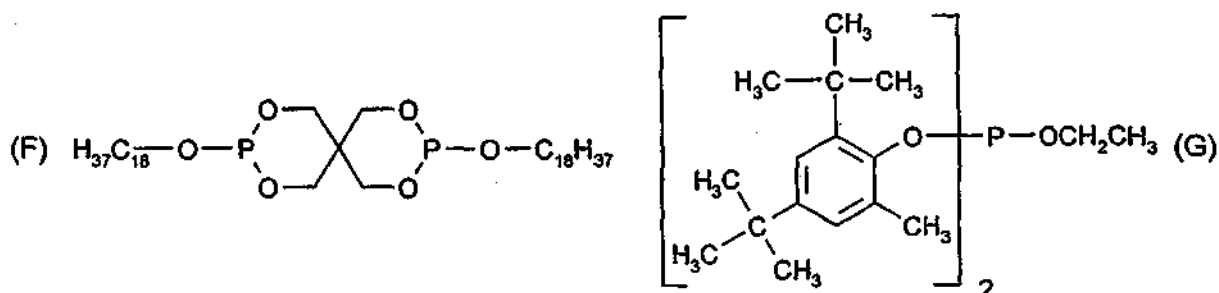
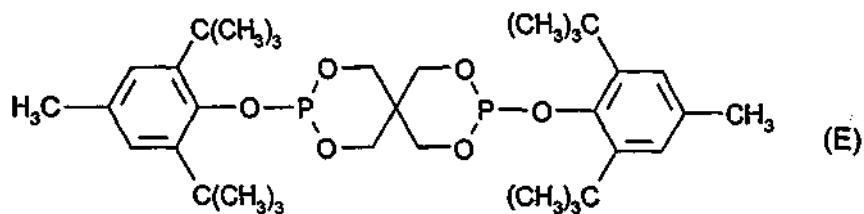
3. Desactivadores de metales, por ejemplo N,N'-difeniloxamida, N-salicilal-N'-saliciloil hidrazina, N,N'-bis(saliciloil)
 hidrazina, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil) hidrazina, 3-saliciloilamino-1,2,4-triazol,
 bis(benciliden)oxalil dihidrazida, oxanilida, isoftaloil dihidrazida, sebacoil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

15 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 trilaurilo, fosfito de trioctadecilo, fosfito de diestearilo y pentaeritritol, fosfito de tris(2,4-di-
 terc-butilfenilo), difosfito de diisodecilo y pentaeritritol, difosfito de bis(2,4-di-terc-butilfenilo) y pentaeritritol, difosfito
 de bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)-pentaeritritol, difosfito de diisodeciloxipentaeritritol, difosfito de bis(2,4-di-terc-butil-
 20 6-metilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,4,6-tris(terc-butilfenil) pentaeritritol, 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-
 dibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepina, 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.

25 Son especialmente preferentes los siguientes fosfitos:

fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo) (Irgafos®168, Ciba Specialty Chemicals Corp.), 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-metil-N-octadecilhidroxilamina y la N,N-dialquilhidroxilamina derivada de sebo amina hidrogenada.
6. Nitronas, por ejemplo N-bencil- α -fenilnitrona, N-etil- α -metilnitrona, N-octil- α -heptilnitrona, N-lauril- α -undecilnitrona, N-tetradecil- α -tridecilnitrona, N-hexadecil- α -pentadecilnitrona, N-octadecil- α -heptadecilnitrona, N-hexadecil- α -heptadecilnitrona, N-ocatadecil- α -pentadecilnitrona, N-heptadecil- α -heptadecilnitrona, N-octadecil- α -hexadecilnitrona, N-metil- α -heptadecilnitrona y la nitrona derivada de N,N-dialquilhidroxilamina derivada de sebo amina hidrogenada.
7. Óxidos de amina, por ejemplo los derivados de óxido de amina que se desvelan en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 5.844.029 y 5.880.191, óxido de didecil metil amina, óxido de tridecil amina, óxido de tridodecil amina y óxido de trihexadecil amina.
8. Benzofuranonas e indolinonas, por ejemplo las que se desvelan en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 4.325.863, 4.338.244, 5.175.312, 5.216.052, 5.252.643; los documentos de Patente 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-hidroxietoxi]-fenil)benzofuran-2-ona], 5,7-di-terc-butil-3-(4-etoxifenil)benzofuran-2-ona, 3-(4-acetoxi-3,5-dimetilfenil)-5,7-di-terc-butil-benzofuran-2-ona, 3-(3,5-dimetil-4-pivaloiloxi-fenil)-5,7-di-terc-butil-benzofuran-2-ona, 3-(3,4-dimetilfenil)-5,7-di-terc-butil-benzofuran-2-ona, Irganox[®] HP-136, Ciba Specialty Chemicals Corp., y 3-(2,3-dimetilfenil)-5,7-di-terc-butil-benzofuran-2-ona.
9. Tiosinergistas, por ejemplo tiodipropionato de dilaurilo o tiodipropionato de diestearilo.
10. Secuestradores de peróxidos, por ejemplo ésteres de ácido β -tiodipropiónico, por ejemplo los ésteres de laurilo, estearilo, miristilo o tridecilo, mercaptobenzoimidazol o la sal de cinc de 2-mercaptobenzoimidazol, dibutilditiocarbamato de cinc, disulfuro de dioctadecilo, tetraquis(β -dodecilmercapto)propionato de pentaeritritol.
11. Estabilizadores de poliamida, por ejemplo sales de cobre en combinación con yoduros y/o compuestos de fósforo y sales de manganeso divalente.
12. Coestabilizadores básicos, por ejemplo melamina, polivinilpirrolidona, diciandiamida, 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 cinc, behenato de magnesio, estearato de magnesio, ricinoleato sódico y palmitato potásico, pirocatecolato de antimonio o pirocatecolato de cinc.
13. 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, preferentemente, de 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).

14. Cargas y agentes de refuerzo, por ejemplo carbonato de calcio, silicatos, fibras de vidrio, ampollas de vidrio, amianto, talco, caolín, mica, sulfato de bario, óxidos e hidróxidos metálicos, negro de humo, grafito, harina de madera y harinas o fibras de otros productos naturales, fibras sintéticas.

15. Agentes de dispersión, tales como ceras de óxido de polietileno o aceite mineral.

5 16. Otros aditivos, por ejemplo plastificantes, lubricantes, emulgentes, pigmentos, colorantes, abrillantadores ópticos, aditivos de reología, catalizadores, agentes de control de flujo, agentes de deslizamiento, agentes de reticulación, potenciadores de reticulación, secuestradores de halógenos, inhibidores de humo, agentes antideflagrantes, agentes antiestáticos, clarificadores tales como bisbencilidensorbitoles sustituidos y sin sustituir, absorbentes UV de benzoxazinona tales como 2,2'-p-fenilen-bis(3,1-benzoxazin-4-ona), Cyasorb[®] 3638 (N° CAS 18600-59-4), y agentes de soplado.

10

Las partes funcionales de aditivos de los aditivos tradicionales mencionados anteriormente son restos de aditivos adecuados de los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la presente invención.

15 Los presentes estabilizadores de fórmula (I) de la presente invención y los aditivos opcionales adicionales se pueden aplicar o incorporar al sustrato polimérico mediante cualquier procedimiento conocido, por ejemplo mediante mezcla por fusión, mezcla por solución, fundido por solución y absorción de una solución.

20 Por ejemplo, el componente (ii) y los aditivos opcionales adicionales se pueden incorporar al sustrato polimérico antes o después de moldeado o también por aplicación de la mezcla de aditivo disuelto o disperso al sustrato polimérico, con o sin la evaporación posterior del disolvente. El componente (ii) y los aditivos opcionales adicionales también se pueden añadir al sustrato polimérico en forma de una mezcla maestra que contiene estos componentes en una concentración, por ejemplo, de aproximadamente un 2,5 % a aproximadamente un 25 % en peso.

25 Por ejemplo, el componente (ii), los aditivos opcionales adicionales y el sustrato polimérico se pueden disolver en un disolvente mutuamente compatible en el que la concentración de polímero en el disolvente varía de aproximadamente un 5 a aproximadamente un 50 % en peso del disolvente. La solución se puede secar a continuación a una temperatura apropiada para producir una película fundida que contiene una mezcla del polímero y el aditivo o aditivos.

30 Alternativamente, los compuestos de aditivo del componente (ii) y los aditivos opcionales adicionales se mezclan en un sustrato polimérico por disolución del aditivo o aditivos en un disolvente volátil para proporcionar una solución con una concentración de aditivo de aproximadamente un 5 a aproximadamente un 50 % en peso. La solución se mezcla a continuación con el polímero y la mezcla se seca proporcionando de ese modo partículas de polímero que están revestidas de forma básicamente uniforme con el aditivo o aditivos. Las partículas de polímero revestidas se pueden alimentar a continuación a un extrusor en el que la mezcla se mezcla por fusión y se extruye para producir un extrudato que contiene el sustrato polimérico y el aditivo o aditivos.

35 Si están en forma líquida, los estabilizadores del componente (ii) se pueden aplicar directamente a las partículas de polímero por agitación de las partículas de polímero en la mezcla de aditivo líquido hasta que la mezcla de aditivo se dispersa de forma uniforme sobre la superficie de las partículas de polímero. El polímero se puede alimentar a continuación a un extrusor para producir un extrudato de sustrato de polímero que contiene los aditivos.

40 Las composiciones de la presente invención también se pueden preparar sometiendo los estabilizadores del componente (ii), los aditivos opcionales adicionales y el material polimérico sólido a un extrusor seguido de mezcla por fusión y extrusión de la mezcla fundida. Alternativamente, el material polimérico y los aditivos se pueden mezclar por fusión en un recipiente termostatzado en el que los componentes están en forma fundida, seguido del enfriamiento de la mezcla.

El componente (ii) y los aditivos opcionales adicionales también se pueden añadir antes o durante la polimerización o antes de la reticulación.

45 El componente (ii) y los aditivos opcionales adicionales se pueden incorporar al sustrato polimérico en forma pura o encapsulados en ceras, aceites o polímeros.

50 El componente (ii) y los aditivos opcionales adicionales también se pueden pulverizar o revestir sobre el sustrato polimérico. Se puede usar para diluir otros aditivos (por ejemplo, los aditivos convencionales indicados anteriormente) o sus fundidos de modo que se puedan pulverizar o revestir junto con estos aditivos sobre el sustrato polimérico. La adición por pulverización durante la desactivación de los catalizadores de polimerización es particularmente ventajosa, siendo posible realizar la pulverización usando, por ejemplo, el vapor usado para la desactivación.

En el caso de poliolefinas polimerizadas esféricamente, puede ser ventajoso, por ejemplo, aplicar el componente (ii) opcionalmente junto con otros aditivos, por pulverización.

Preferentemente, el componente (ii) y los aditivos opcionales adicionales se incorporan al sustrato polimérico del

componente (i) mediante mezcla por fusión.

Las composiciones poliméricas de la presente invención, que tienen propiedades superficiales modificadas, pueden exhibir propiedades mejoradas en las áreas de, por ejemplo, antivaho, disipación de electricidad estática, capacidad de pintado, capacidad de coloración, capacidad de impresión, drenaje de agua, adhesión, compatibilidad con polímeros inmiscibles, biocompatibilidad y biodegradabilidad.

Los artículos o las construcciones poliméricas, que comprenden los componentes (i) y (ii), y que se benefician de la aplicación o incorporación de los compuestos de fórmula (I) de la presente invención incluyen fibras de alfombra, fibras compuestas, fibras agrícolas, material de revestimiento no tejido, defensas de paragolpes exteriores de automóviles, envasado, productos higiénicos, membranas tales como membranas semipermeables, de diálisis y de ósmosis inversa, mezclas de polímeros incompatibles, artículos laminados y gafas.

Artículos preferentes que comprenden los componentes (i) y (ii) son películas agrícolas o de envasado, partes exteriores de automóviles, tejidos o medio de filtración no tejidos, membranas semipermeables, dispositivos médicos implantables o fibras textiles.

Los presentes compuestos de fórmula (I) también pueden actuar como compatibilizadores de polímeros. Es decir, pueden ayudar a formar mezclas compatibles de polímeros inherentemente incompatibles. También se contempla que los compuestos de fórmula (I) se puedan emplear para "colocar" restos funcionales de aditivo en ubicaciones específicas en mezclas de polímeros (en un polímero solamente, no homogéneamente en la mezcla). Las mezclas de polímeros que se pueden compatibilizar con la incorporación de los compuestos de fórmula (I) de la presente invención incluyen mezclas de poliestireno con poliésteres, poliestireno con poliamidas, poliolefinas con poliésteres y poliolefinas con poliamidas.

Los compuestos de fórmula (I) de la presente invención también pueden ser eficaces como modificadores de la reología y dispersantes para pigmentos y cargas. Artículos que se podrían beneficiar incluyen pinturas basadas en disolvente y agua.

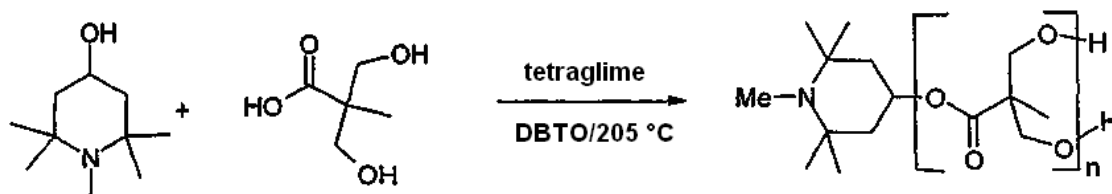
Los aditivos de la presente invención se emplean ventajosamente en medios para inyección de tinta y en tinta para inyección de tinta, por ejemplo, como se desvela en los documentos de Patente EP 1120279 y EP 1031431 y los documentos de Patente de Estados Unidos con números 5.855.655, 5.782.963, 5.165.973, 5.215.577 y 5.670.249.

Las propiedades antivaho son importantes en aplicaciones de invernadero. Se requiere que un invernadero esté cerrado durante los períodos fríos para contener el calor y mantener un entorno de crecimiento. Con una alta humedad en el interior del invernadero, esto crea una situación en la que el agua se condensa en el interior del tejado o la cubierta del invernadero cuando la temperatura del tejado o de la cubierta se reduce al punto de rocío o inferior. Una película de invernadero hecha de un polímero olefínico es hidrofóbica y tiene una baja tensión superficial, lo que causa la coalescencia del agua condensada en gotitas. Esta condición no deseada, en la que el agua forma condensados sobre la superficie de la película en forma de gotitas libres, se conoce como "empañamiento". El empañamiento evita la transmisión de la luz solar y puede caer sobre, y dañar, la cosecha que se encuentra debajo. Las composiciones de la presente invención tienen propiedades antivaho superiores. Las propiedades antiempañamiento también son importantes en el envasado de comida (carne, verduras, etc.) u otras aplicaciones en las que se necesita una película transparente con humectabilidad o no empañamiento.

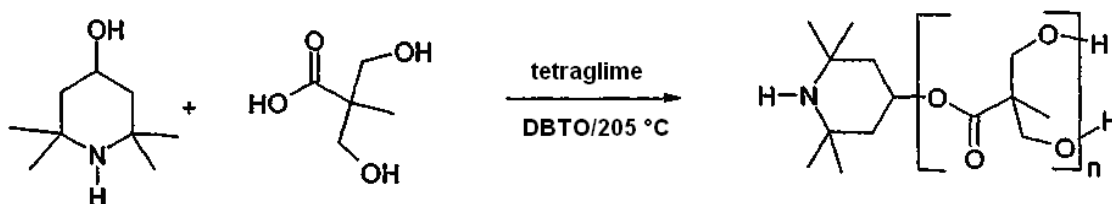
Los polímeros hipórramificados conocidos en la técnica, por ejemplo, que se describen en el documento de Patente de Estados Unidos N° 5.418.301 y el documento de solicitud de Patente de Estados Unidos N° 09/778.194, sin ningún resto funcional de aditivo, también son útiles en las composiciones de la presente invención. Es decir, el uso conjunto de los compuestos de la presente fórmula (I) con polímeros o copolímeros hipórramificados o dendríticos conocidos. También se contempla el uso conjunto de aditivos de copolímero anfílico conocidos sin ningún resto funcional de aditivo, tal como se describe el presente documento.

La invención también se refiere a un procedimiento para estabilizar un material orgánico contra el efecto perjudicial del calor, la luz o la oxidación, que comprende incorporar en el mismo o aplicar al mismo al menos un estabilizador hipórramificado o dendrítico permanente o tensioactivo.

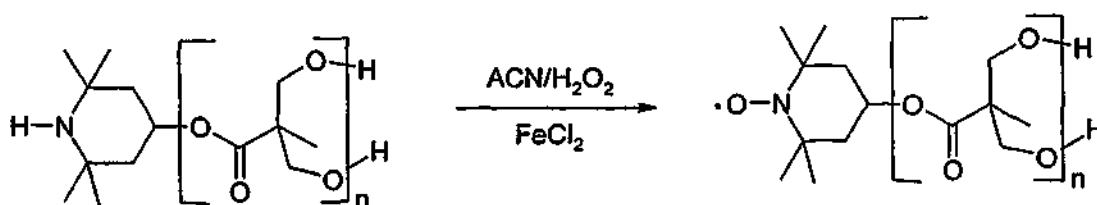
Los siguientes Ejemplos ilustran la invención con mayor detalle, en los que el Ejemplo 18 - cuando se hace referencia a los compuestos 6 y 7 del Ejemplo 15 y al compuesto 8 del Ejemplo 14 - es de acuerdo con la invención y los Ejemplos restantes son Ejemplos comparativos.

Ejemplo 1:

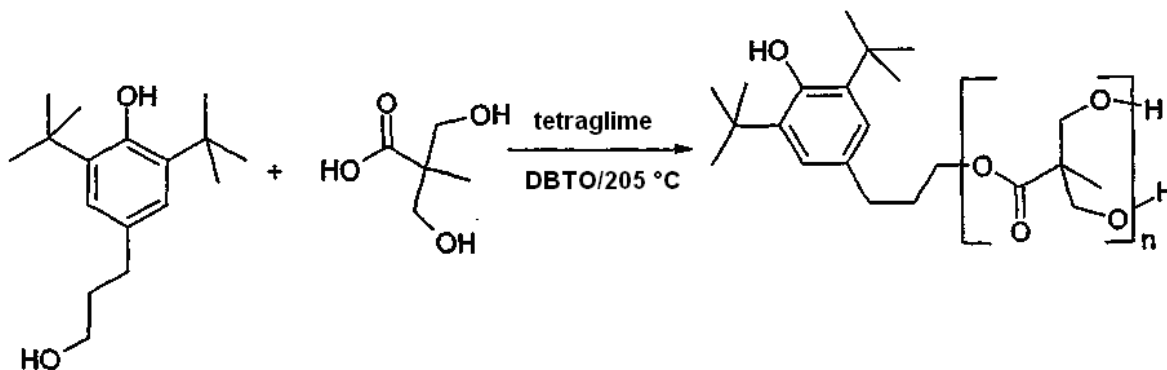
5 Se añaden 1,2,2,6,6-pentametil-piperidin-4-ol (25,5 g, 0,15 mol), ácido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico (40,2 g, 0,30 mol), óxido de dibutilestaño (0,40 g, 0,0015 mol) y tetraglime (60,5 g, 0,27 mol) a un matraz de reacción equipado con una trampa Dean Stark. La mezcla de reacción se calienta a 205 °C y se mantiene a esta temperatura durante 4 horas. La masa de reacción se enfría y se añade una cantidad abundante de heptano para retirar la mayoría del disolvente de polimerización. La resina se disuelve en una mezcla de 300 g de metanol y 400 g de tolueno. El metanol se retira por destilación al vacío y el tolueno y el tetraglime se retiran por decantación. La resina se extrae dos veces con 400 g de tolueno caliente (80 °C) con decantación del tolueno. La resina se seca al vacío hasta peso constante. El compuesto del título se recibe (60,4 g) en forma de un sólido resinoso de color amarillo claro que tiene un peso molecular de 1240 según se determina mediante Cromatografía por Permeación en Gel (GPC).

Ejemplo 2:

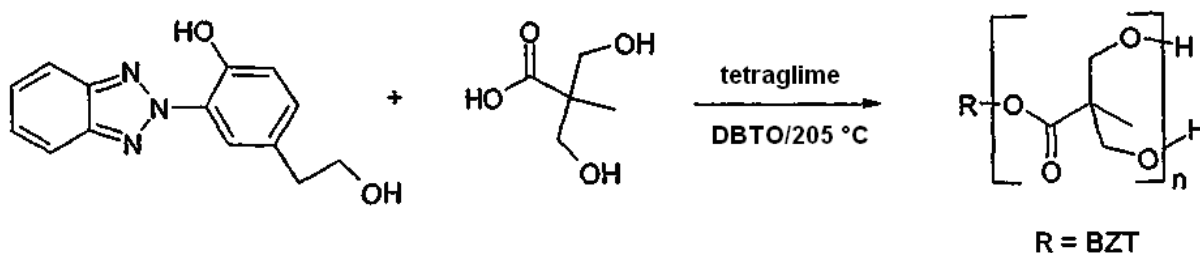
15 Siguiendo las condiciones del Ejemplo 1, se añaden 2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol (47,1 g, 0,30 mol), ácido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico (80,5 g, 0,60 mol), óxido de dibutilestaño (2,27 g, 0,009 mol) y tetraglime (100,9 g, 0,45 mol) a un matraz de reacción. El compuesto del título se obtiene (115 g) en forma de un sólido resinoso de color blanquecino que tiene un peso molecular de 2066 según se determina mediante GPC.

Ejemplo 3:

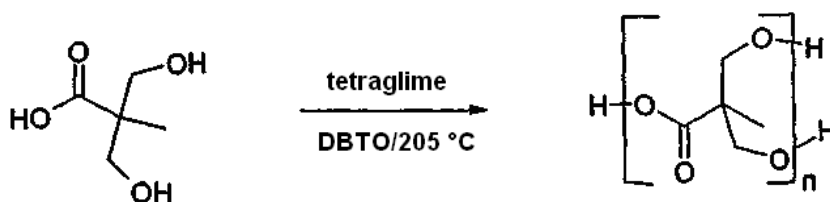
20 Se añaden la resina obtenida en el Ejemplo 2 (5 g, 0,0012 mol basados en amina), acetonitrilo (50 g, 1,21 mol) y cloruro ferroso (0,4 g, 0,002 mol) a un matraz de reacción. A esta solución en agitación, se añade gota a gota peróxido de hidrógeno (3,2 g, 0,047 mol) durante dos horas. Esta solución se agita durante una noche a temperatura ambiente después de lo cual se destila el disolvente al vacío. El sólido se seca al vacío hasta peso constante. El compuesto del título se obtiene (5 g) en forma de un sólido resinoso de color naranja claro que tiene un peso molecular de 1096 según se determina mediante GPC.

Ejemplo 4:

5 Siguiendo las condiciones del Ejemplo 1, se añaden 2,6-di-terc-butil-4-(3-hidroxi-propil)-fenol (43,5 g, 0,165 mol), ácido 2,2-bis(hidroxi-metil)propiónico (44,2 g, 0,33 mol), óxido de dibutilestaño (1,23 g, 0,005mol) y tetraglime (100,9 g, 0,45 mol) a un matraz de reacción. El compuesto del título se obtiene (75 g) en forma de un líquido viscoso de color blanquecino que tiene un peso molecular de 1467 según se determina mediante GPC.

Ejemplo 5:

10 Siguiendo las condiciones del Ejemplo 1, se añaden 2-benzotriazol-2-il-4-(2-hidroxi-etil)-fenol (BZT, 10 g, 0,039 mol), ácido 2,2-bis(hidroxi-metil)propiónico (10,5 g, 0,078 mol), óxido de dibutilestaño (0,40 g, 0,0016 mol) y tetraglime (21 g, 0,093 mol) a un matraz de reacción. El compuesto del título se obtiene (6,1 g) en forma de un sólido resinoso de color amarillo claro que tiene un peso molecular de 1496 según se determina mediante GPC.

Ejemplo Comparativo 1:

15 Siguiendo las condiciones del Ejemplo 1, se añaden ácido 2,2-bis(hidroxi-metil)propiónico (120,7 g, 0,90 mol), óxido de dibutilestaño (2,50 g, 0,01 mol) y tetraglime (100,9 g, 0,45 mol) a un matraz de reacción. El compuesto del título se obtiene (110 g) en forma de un sólido resinoso de color blanco que tiene un peso molecular de 3254 según se determina mediante GPC.

Ejemplo 6: medios para inyección de tinta

20 Se adquiere un papel revestido con resina impregnado con partículas de adsorbente inorgánico (papel para inyección de tinta Konica QP Photoglossy, Konica Corp.). Sobre la capa que recibe la tinta, se aplica una solución al 0,8 % en peso en metanol de cada uno de los compuestos obtenidos en los Ejemplos 1-5 y el Ejemplo Comparativo 1 en una cantidad para conseguir 650-700 mg/m². Se deja que se seque el papel a temperatura y presión ambiente durante 24 horas.

25

Ejemplo 7: medios para inyección de tinta

5 Se adquiere un papel revestido con resina impregnado con partículas de adsorbente inorgánico (papel para inyección de tinta Konica QP Photoglossy, Konica Corp.). Sobre la capa que recibe la tinta, se aplica una solución al 0,8 % en peso en metanol de cada uno de los compuestos obtenidos en los Ejemplos 1-5 y el Ejemplo Comparativo 1 en una cantidad para conseguir 1300-1400 mg/m². Se deja que se seque el papel a temperatura y presión ambiente durante 24 horas.

Ejemplo 8: tinta

10 Los compuestos de los Ejemplos 4 y 5 se añaden a una composición de tinta, por ejemplo, las que se desvelan en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 5.855.655 o 5.782.963, con una concentración de un 2 % en peso y un 0,5 % en peso, respectivamente. Las imágenes impresas a partir de estas tintas estabilizadas muestran una reducción en la decoloración del colorante y una mejor permanencia de imagen.

Ejemplo 9: medios para inyección de tinta

15 Una hoja comercial de tereftalato de polietileno de color blanco se reviste con sílice y alcohol polivinílico de acuerdo con el Ejemplo 1 del documento de Patente EP 1031431 A2. Se aplica una solución en metanol del compuesto del Ejemplo 1 a esta hoja en una cantidad equivalente a 400 mg/m². La imagen impresa sobre esta capa de recepción muestra una reducción en la decoloración del colorante y una mejor permanencia de imagen.

Ejemplo 10:

20 Una hoja comercial de tereftalato de polietileno de color blanco se reviste con hidrato de alúmina y alcohol polivinílico de acuerdo con el Ejemplo 5 del documento de Patente EP 1031431 A2. Se aplica una solución en metanol del compuesto del Ejemplo 2 a esta hoja en una cantidad equivalente a 400 mg/m². La imagen impresa sobre esta capa de recepción muestra una reducción en la decoloración del colorante y una mejor permanencia de imagen.

Ejemplo 11:

25 Una hoja de papel que contiene alúmina se prepara de acuerdo con el Ejemplo 8 del documento de Patente EP1031431 A2. Se aplica una solución en metanol del compuesto del Ejemplo 3 a esta hoja en una cantidad equivalente a 600 mg/m². La imagen impresa sobre esta capa de recepción muestra una reducción en la decoloración del colorante y una mejor permanencia de imagen.

Ejemplo 12:

30 Una hoja de papel que contiene sílice se prepara de acuerdo con el documento del Patente de Estados Unidos N° 5.165.973. Se aplica una solución en metanol del compuesto del Ejemplo 4 a esta hoja en una cantidad equivalente a 700 mg/m². La imagen impresa sobre esta capa de recepción muestra una reducción en la decoloración del colorante y una mejor permanencia de imagen.

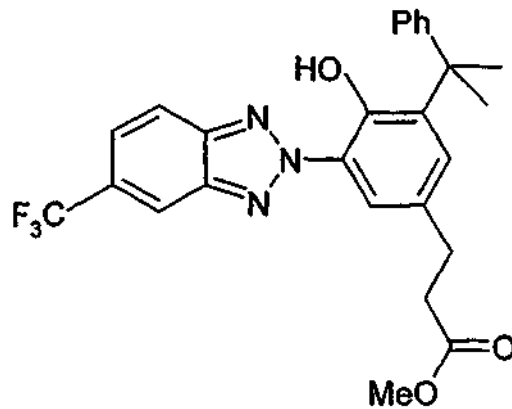
Ejemplo 13:

35 Separadamente, se imprimen patrones de ensayo (cian, magenta y amarillo) sobre las hojas preparadas en los Ejemplos 6 y 7 usando una impresora Hewlett Packard DeskJet 970 Cxi. Las impresiones obtenidas se dejan secar a temperatura y presión ambiente durante 24 horas. Se miden las densidades de color y las coordenadas CIEL*a*b antes y después de la exposición usando un Espectrodensitómetro X-Rite 938. Las exposiciones se realizan usando iluminación fluorescente de oficina normal.

Ejemplo 14:

40 Se hace reaccionar una mezcla de ácido dimetilolpropiónico y un hidroxifenilbenzotriazol de fórmula 8)

8)

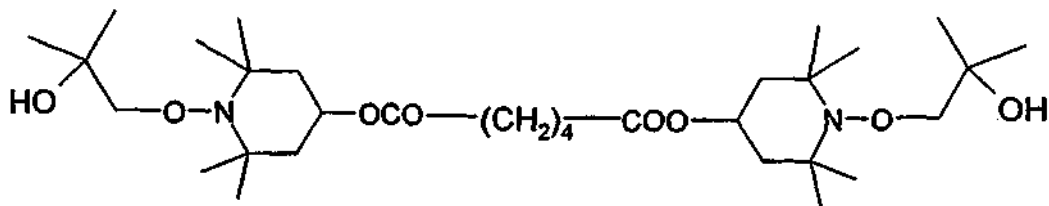


para formar un poliéster hiperramificado terminado con el resto de benzotriazol.

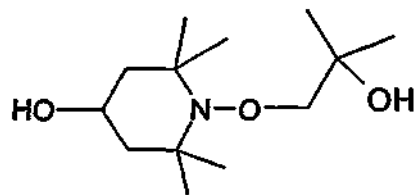
Ejemplo 15:

5 Se repite el Ejemplo 14, reemplazando el benzotriazol de fórmula 8) con los siguientes compuestos aditivos 1), 2), 4), 6), 7), 9), 10) y 11):

1)

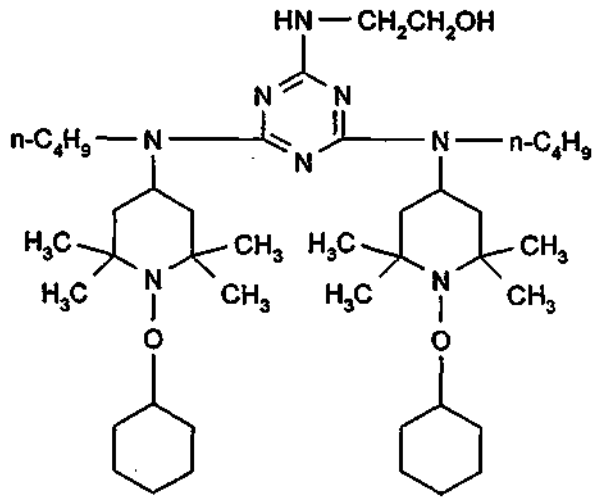


2)

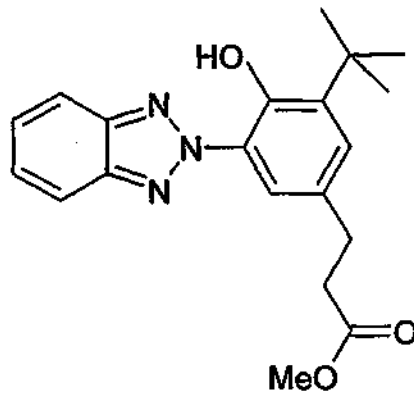


10

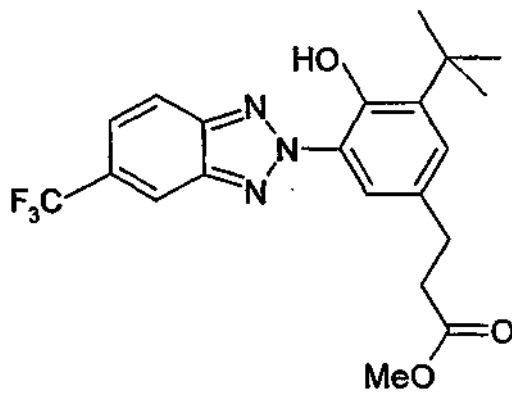
4)



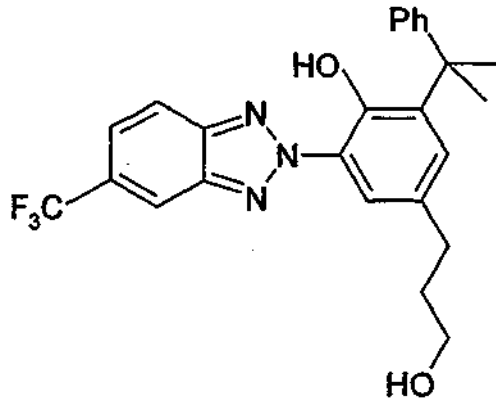
6)



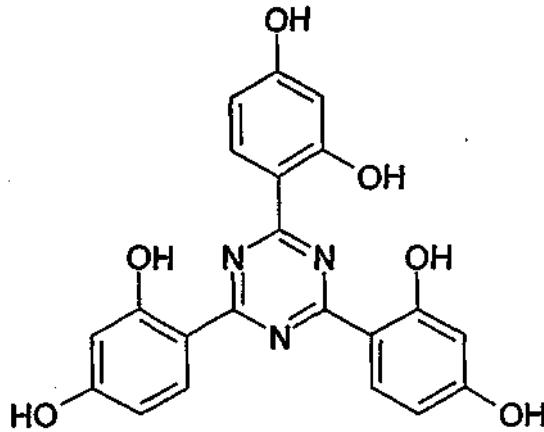
5 7)



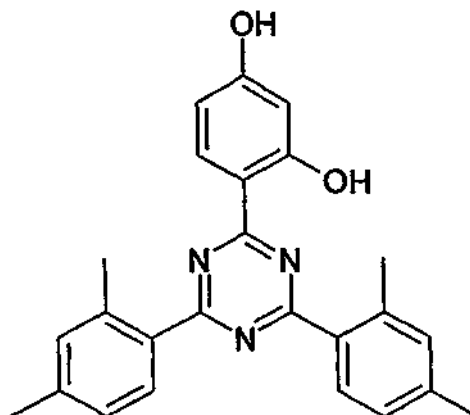
9)



10)



5 11)



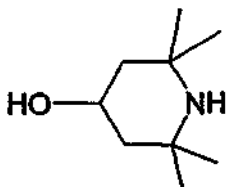
Los compuestos de fórmulas 1) y 2) actúan como iniciadores desde dos sitios reactivos diferentes como se define en el documento de Patente de Estados Unidos N° 5.418.301. Los compuestos de fórmulas 4), 9), 10) y 11) actúan como iniciadores. Los compuestos de fórmulas 6) y 7) actúan como interruptores de cadena. Los restos de aditivo se unen al poliéster híperramificado.

10

Ejemplo 16:

Se repite el Ejemplo 14, reemplazando el compuesto de fórmula 8) con una mezcla de compuestos de fórmula 8) y de fórmula:

12)



5

El compuesto de fórmula 8) es un interruptor de cadena y el compuesto de fórmula 12) es un iniciador como se define en el documento de Patente de Estados Unidos N° 5.418.301 en el poliéster hiperramificado formado.

Ejemplo 17:

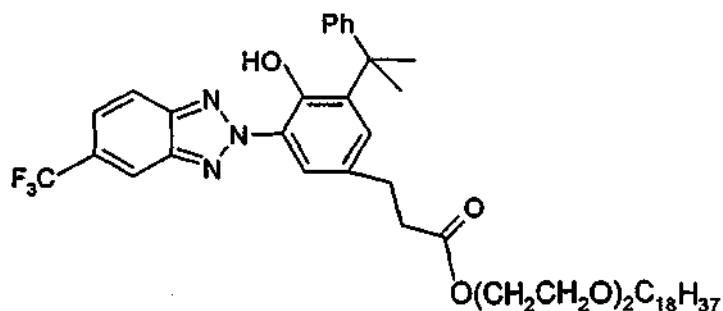
10 Se repiten los Ejemplos 14-16, añadiéndose un componente lipofílico adicional seleccionado entre ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido mirístico y ácido behénico. Estos componentes lipofílicos son parte además del poliéster hiperramificado como grupos de terminación lipofílicos como se define en el documento de solicitud de Patente de Estados Unidos N° 09/778.194 (o interruptores de cadena como se define en el documento de Patente de Estados Unidos N° 5.418.301).

Ejemplo 18:

15 Se repiten los Ejemplos 14-17, con un componente hidrofílico adicional seleccionado entre poli(etilenglicol) (PEG) y poli(etilenglicol) monometil éter (MPEG). Estos componentes hidrofílicos son parte además del poliéster hiperramificado como se define en el documento de solicitud de Patente de Estados Unidos N° 09/778.194. Cuando se usa PEG, los aditivos empleados son de fórmula 6), 7) y/o 8).

Ejemplo 19:

20 Se hace reaccionar Atmer® 502 con un benzotriazol de fórmula 8) para formar el producto:

**Ejemplo 20:**

Se repite el Ejemplo 19, reemplazando Atmer® 502 con Unithox® 420.

Ejemplo 21:

25 Se repiten los Ejemplos 19 y 20, reemplazando el benzotriazol de fórmula 8) con los benzotriazoles de fórmulas 6) y 7).

Ejemplo 22: medidas del ángulo de contacto en placas de LDPE moldeadas por compresión

30 Se preparan placas moldeadas por compresión de 254 μm (10 mil) de aditivos de copolímero de los Ejemplos precedentes en polietileno de baja densidad (Dow Chemical LDPE 640) como sigue a continuación. Los aditivos y el sustrato se mezclan inicialmente mediante composición por fusión en un extrusor de doble husillo. Se preparan placas de las mezclas mediante moldeo por compresión contra acero a 204 °C (400 °F).

Se midieron los ángulos de contacto de retroceso del agua de las placas moldeadas por compresión usando un tensiómetro de ángulo de contacto dinámico Kruss K12. Este procedimiento, denominado a menudo técnica del plato

de Wilhelmy, mide la fuerza de humectación de un sólido debida a un líquido (habitualmente agua) a medida que se sumerge inicialmente y se retira posteriormente. La fuerza de humectación se traduce a continuación en ángulos de contacto de retroceso (retirada). Los expertos en la materia aceptan generalmente que los ángulos de contacto de retroceso son una medida del carácter hidrofílico de los materiales.

5 Los ángulos de retroceso de las placas se midieron inmediatamente después del moldeado por compresión. Se frotran cinco veces con una toalla de papel humedecida en agua y se mide de nuevo el ángulo de retroceso. Las placas se almacenan a 21 °C (70 °F) con una humedad relativa del 30-40 %. Los ángulos de retroceso de las placas se monitorizan durante el curso de 30 días. La comparación de los ángulos de retroceso antes y después del frotado proporciona una medida cualitativa de la persistencia inmediata y la resistencia de modificación relativa del aditivo, mientras que el estudio de monitorización de 30 días proporciona una perspectiva de la persistencia relativa a largo plazo del aditivo. Cuanto menor es el valor del ángulo de retroceso, mayor es la energía superficial de la placa de LDPE.

10 Los aditivos de la presente invención son eficaces para aumentar la energía superficial del polietileno. Los compuestos de la presente invención aumentan la energía superficial del LDPE en mayor grado que compuestos representativos del estado de la técnica y/o son más persistentes en el sustrato. Las placas también exhiben una excelente estabilidad frente al calor, humedad y luz.

Ejemplo 23: medidas del ángulo de contacto en películas sopladas de LDPE

20 Cuando se repite el Ejemplo 22 en Películas Sopladas de LDPE, a los compuestos de la presente invención aumentan la energía superficial del LDPE en mayor grado que compuestos representativos del estado de la técnica y/o son más persistentes en el sustrato según se mide mediante ángulos de contacto de retroceso, estáticos o de avance. Las películas también exhiben una excelente estabilidad al calor, humedad y luz.

Ejemplo 24: colorabilidad de fibra de polipropileno

25 Se mezclan polipropileno de calidad de fibra, Montell PROFAX 6301, y la cantidad apropiada de uno de los presentes aditivos de los Ejemplos precedentes en una mezcladora TURBULA durante 15 minutos. La mezcla ya mezclada se añade a un extrusor de laboratorio de husillo único SUPERIOR MPM a 218, 232, 246 y 246 °C, siendo la velocidad del husillo 80 rpm. El polipropileno fundido con aditivo sale por un troquel redondo, se enfría en un canal de agua y se alimenta a un granulador CONAIR JETRO. Los gránulos compuestos se alimentan a un extrusor HILLS LAB FIBER EXTRUDER con una hilera delta de 41 orificios a 232, 246, 260 y 274 °C. Una presión constante de 750 psi (5,17 MPa) controla la velocidad del husillo a través de un bucle de retroalimentación. Los rodillos de alimentación, estiramiento, y relajación están a 80 y 100 °C, y giran a 120, 400 y 383 metros por minuto. La fibra se pone en contacto con una solución acuosa de acabado de fibra al 6 % justo antes del rodillo de alimentación. Esta solución es LURROL PP-4521 de Goulston Industries. Una bobinadora LEESONA recoge al final de la línea la fibra en un carrete. El denier final por filamento es 15. La fibra recogida se retira del carrete y se teje en un calcetín con una tejedora de muestras LAWSON HEMPHILL FAK.

35 Se preparan soluciones de colorantes a 1,0 g/l en agua destilada en recipientes separados. Para los colorantes dispersos esto se hace calentando agua a 63 - 85 °C, y a continuación añadiendo el agua al colorante. Las soluciones de los colorantes ácidos se preparan calentando agua a 85 - 100 °C. Las soluciones de los productos químicos niveladores, lubricantes y de control de pH se preparan a temperatura ambiente con una concentración de un 10 % p/p.

40 Se ajusta un baño colorante programable ROACHES con las siguientes condiciones:

Colorante disperso para PP: aumento de temperatura de 3,5 °C por minuto hasta 98 °C con un tiempo de mantenimiento de 60 minutos a 98 °C y a continuación enfriamiento con un enfriamiento máximo de 5,5 °C por minuto.

45 Colorante ácido para PP: aumento de temperatura de 3,5 °C por minuto hasta 98 °C con un tiempo de mantenimiento de 30 minutos a 98 °C y a continuación enfriamiento con un enfriamiento máximo de 5,5 °C por minuto.

50 Se añaden las cantidades apropiadas de las soluciones (véase la Tabla de Soluciones de Colorante) a un cilindro de acero de 500 ml basadas en un calcetín de 5,0 g de peso. El calcetín se identifica con una etiqueta de lavandería y se coloca en el cilindro. El cilindro se llena con agua destilada. Se comprueba el pH que debería ser 4-5 para la tinción dispersa y 6-6,5 para la tinción ácida. Finalmente, los cilindros se cierran herméticamente y se colocan en el baño colorante y se comienza el ciclo. Después de que se haya completado el ciclo colorante, se retiran los calcetines de los cilindros y se aclaran con agua corriente. El exceso de agua se retira de los calcetines mediante una centrífuga y se secan con un horno de aire forzado a 100 °C durante 15 minutos.

55 Se mide la claridad y oscuridad (L) de los calcetines en un espectrofotómetro Datacolor SF600. L es una medida de claridad y oscuridad en una escala de 0 (oscuro) a 100 (claro). Las condiciones del instrumento son CIE lab, D65, 10 grad., SCI, SAV, UV400-700. Un valor de L inferior indica una colorabilidad mejorada.

Soluciones de colorante

Colorante disperso	% en peso en la fibra
Amarillo K-GL	0,5
Rojo K-BB	0,5
Azul K-RB	1,0
UNIVADINE DIF	2,0
CIBAFLUID UA	1,0
Ácido acético	0,5

Las formulaciones contienen un 5 % en peso de los presentes aditivos basado en el peso de polipropileno.

5 Las formulaciones que contienen aditivos de la presente invención confieren una colorabilidad mejorada a los calcetines de polipropileno en comparación con los calcetines que no contienen ningún aditivo. Los calcetines también exhiben una excelente estabilidad a los efectos del calor, humedad y luz.

10 El procedimiento de ensayo de mancha por frotamiento determina el grado de color que se puede transferir desde la superficie de un artículo teñido a otras superficies por frotamiento. Dicha transferencia de colorante es indeseable. El ensayo requiere un frotamiento específico, mediante un medidor de mancha por frotamiento, con un paño de ensayo de color blanco tanto seco como mojado a través del artículo teñido. A continuación se evalúan los paños mediante una escala de grises. La escala de grises es una escala de 5 unidades (1-5 con divisiones de 0,5), representando el 5 una transferencia de colorante insignificante.

15 Para calificar que un aditivo proporciona colorabilidad al polipropileno (PP) con éxito, el calcetín que contiene el aditivo se teñirá hasta un tono oscuro como se esperaría para un control de poliéster (PET), no debería haber ninguna transferencia de colorante o ser insignificante cuando se evalúa mediante el ensayo de mancha por frotamiento, y no debería haber ninguna pérdida de propiedades físicas.

Los calcetines que contienen los copolímeros en bloque anfífilicos muestran una excelente colorabilidad según evidencian los valores bajos de L y los valores aceptables de mancha por frotamiento en seco y mojado.

Ejemplo 25: propiedades antivaho de películas sopladas de LDPE

20 Se añaden los aditivos de los Ejemplos precedentes a polietileno de baja densidad que tiene un índice de fusión de 2,0 dg/min y una densidad de 0,922 g/ml a un 10 % en peso, basado en el peso de polímero, y la mezcla se mezcla en una mezcladora Brabender. La temperatura de fusión del polímero es de 150 °C a 170 °C. Las mezclas de polímero se granulan para obtener una mezcla maestra. Los gránulos de la mezcla maestra se mezclan por volteado con gránulos de polietileno de baja densidad con una proporción en peso de 1 a 9 (la concentración resultante del agente antivaho en el polímero de polietileno de baja densidad es 10.000 ppm). Se produce una película con un espesor de aproximadamente 75 micrómetros sobre una línea de película soplada tubular con una temperatura de fusión de aproximadamente 210 °C.

25 El procedimiento de ensayo antivaho evalúa la capacidad de la superficie de la película para retener su propiedad antivaho después de la exposición a humedad en condiciones de temperatura fría (4 °C) y caliente (60 °C).

30 Para el ensayo antivaho en frío, se colocan 200 ml de agua en un vaso de precipitados de 250 ml y se coloca la película de ensayo sobre el vaso de precipitados de modo que cubra la abertura por completo. A continuación, el vaso de precipitados se coloca en una vitrina de temperatura controlada a 4 °C. Se realizan las evaluaciones antivaho en intervalos de tiempo predeterminados hasta 7 días.

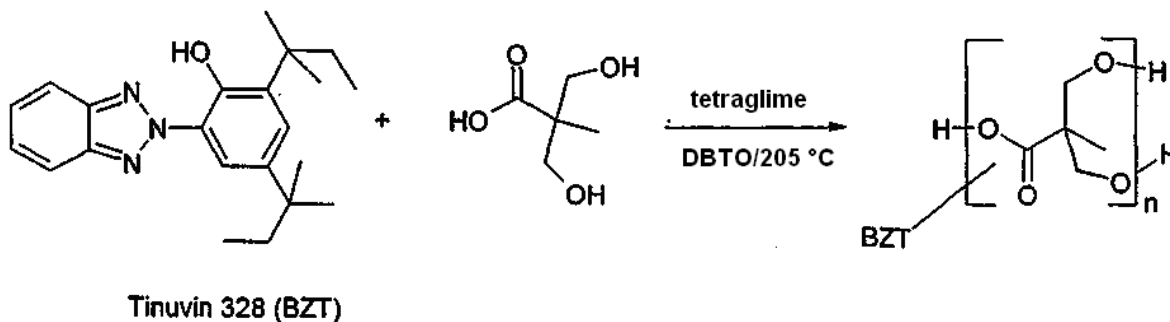
35 Para el ensayo antivaho en caliente, se colocan 50 ml de agua en un vaso de precipitados de 250 ml y a continuación se coloca la película de ensayo sobre el vaso de precipitados de modo que cubra la abertura por completo. A continuación, el vaso de precipitados se coloca en un baño que contiene agua a 60 °C. Se realizan las evaluaciones antivaho en intervalos de tiempo predeterminados hasta 3 días.

La valoración antivaho es como sigue a continuación:

40 Empañamiento elevado: 1
 Empañamiento moderado: 2
 Empañamiento en parches: 3
 Pocas gotas grandes: 4
 Transparente, sin gotas: 5

La película de polietileno que contiene los aditivos de la presente invención tiene propiedades antivaho superiores con respecto a las películas sin ningún aditivo tensioactivo y a los aditivos del estado de la técnica tales como Atmer[®] 103. Las películas también exhiben una excelente estabilidad al calor, humedad y luz.

Ejemplo 26:



5

Siguiendo las condiciones del Ejemplo 1, se añaden Tinuvin[®] 328 (70,3 g, 0,20 mol), ácido 2,2-bis-(hidroximetil)propiónico (53,7 g, 0,40 mol), óxido de dibutilestaño (1,50 g, 0,006 mol) y tetraglimer (100,9 g, 0,45 mol) a un matraz de reacción. Se obtiene el polímero hiperramificado funcionalizado con benzotriazol (115 g) en forma de un sólido resinoso de color amarillo claro que tiene un peso molecular de 1332 según se determina mediante GPC.

10 Ejemplo 27: solubilidad en medios polares

Se determina la solubilidad del compuesto del Ejemplo 26 frente a Tinuvin[®] 328 en metanol a temperatura ambiente. A la vista de los siguientes datos, las composiciones que contienen este tipo de dendrímero hidrofílico tienen una solubilidad mejorada en medios polares.

Compuesto	Solubilidad en metanol (% en peso)
Tinuvin [®] 328	0,6
Ejemplo 26	57

15 Ejemplo 28: cambio de color de artículos impresos

El cambio de color (ΔE) para los artículos impresos de los Ejemplos 6 y 13 se mide en consonancia. Los siguientes datos demuestran que los compuestos de la presente invención son útiles en la reducción de la decoloración del colorante cuando se incorporan a medios de grabación.

ΔE para Cian a una densidad de impresión de un 100 % después de dos semanas de exposición a luz fluorescente:

Compuesto	ΔE
Blanco (sin aditivo)	3,63
Ejemplo 3	2,51
Ejemplo 4	2,17
Ejemplo 2	2,12
Ejemplo 1	1,94

20

ΔE para Magenta a una densidad de impresión de un 100 % después de dos semanas de exposición a luz fluorescente:

Compuesto	ΔE
Blanco (sin aditivo)	7,10
Ejemplo 2	4,52
Ejemplo 3	4,42
Ejemplo 4	4,14

ES 2 525 695 T3

ΔE para Amarillo a una densidad de impresión de un 100 % después de dos semanas de exposición a luz fluorescente:

Compuesto	ΔE
Blanco (sin aditivo)	1,79
Ejemplo 1	1,32

ΔE para Cian a una densidad de impresión de un 50 % después de dos semanas de exposición a luz fluorescente:

Compuesto	ΔE
Blanco (sin aditivo)	2,76
Ejemplo 3	2,40
Ejemplo 2	2,19
Ejemplo 1	1,92

5

ΔE para Magenta a una densidad de impresión de un 50 % después de dos semanas de exposición a luz fluorescente:

Compuesto	ΔE
Blanco (solo metanol)	6,94
Ejemplo Comparativo 1	5,73
Ejemplo 4	4,44
Ejemplo 3	4,37
Ejemplo 2	4,05

10

ΔE para Amarillo a una densidad de impresión de un 50 % después de dos semanas de exposición a luz fluorescente:

Compuesto	ΔE
Blanco (sin aditivo)	3,02
Ejemplo 3	2,46
Ejemplo 2	2,38
Ejemplo 1	2,14
Ejemplo 4	1,95

ΔE para Cian a una densidad de impresión de un 100 % después de dos semanas en la oscuridad:

Compuesto	ΔE
Blanco (sin aditivo)	2,35
Ejemplo 1	1,73
Ejemplo 2	1,33
Ejemplo 3	1,05

Ejemplo 29: cambio de color de artículo impreso

15 El cambio de color (ΔE) para los artículos impresos de los Ejemplos 7 y 13 se mide en consonancia. Los siguientes datos demuestran que los compuestos de la presente invención son útiles en la reducción de la decoloración del colorante cuando se incorporan a medios de grabación.

ES 2 525 695 T3

ΔE para Cian a una densidad de impresión de un 100 % después de dos semanas de exposición a luz fluorescente:

Compuesto	ΔE
Blanco (solo metanol)	3,31
Ejemplo 4	2,82
Ejemplo 3	2,02
Ejemplo 26	1,72
Ejemplo 2	1,42
Ejemplo 1	1,14

ΔE para Amarillo a una densidad de impresión de un 100 % después de dos semanas de exposición a luz fluorescente:

Compuesto	ΔE
Blanco (solo metanol)	2,33
Ejemplo 3	1,71
Ejemplo 2	1,58
Ejemplo 1	0,76
Ejemplo 4	0,58

5

ΔE para Cian a una densidad de impresión de un 50 % después de dos semanas de exposición a luz fluorescente:

Compuesto	ΔE
Blanco (solo metanol)	2,65
Ejemplo 3	1,39
Ejemplo 2	1,33
Ejemplo 1	1,04

ΔE para Magenta a una densidad de impresión de un 50 % después de dos semanas de exposición a luz fluorescente:

Compuesto	ΔE
Blanco (sin aditivo)	7,50
Ejemplo 4	3,75
Ejemplo 1	2,63
Ejemplo 2	2,44

10

ΔE para Amarillo a una densidad de impresión de un 50 % después de dos semanas de exposición a luz fluorescente:

Compuesto	ΔE
Blanco (solo metanol)	2,75
Ejemplo Comparativo 1	2,06
Ejemplo 26	1,59
Ejemplo 1	1,42
Ejemplo 4	1,00

ΔE para Magenta a una densidad de impresión de un 100 % después de dos semanas en la oscuridad:

Compuesto	ΔE
Blanco (solo metanol)	1,20
Ejemplo 1	0,79
Ejemplo 2	0,62
Ejemplo 3	0,42

ΔE del blanco de artículo (sin impresión) después de dos semanas de exposición a luz fluorescente:

Compuesto	ΔE
Blanco (sin aditivo)	0,95
Ejemplo 1	0,21

5 **Ejemplo 30: cambio de color de artículo impreso**

El cambio de color (ΔE) para los artículos impresos de los Ejemplos 6, 7 y 13 se mide en consonancia. Los siguientes datos demuestran que los compuestos de la presente invención son útiles en la reducción de la decoloración del colorante cuando se incorporan a medios de grabación.

10 ΔE para Magenta a una densidad de impresión de un 100 % después de dos semanas de exposición a luz fluorescente:

Compuesto	ΔE
Blanco (solo metanol)	6,60
Ejemplo 1 (650-700 mg de aditivo/m ²)	4,81
Ejemplo 1 (1300-1400 mg de aditivo/m ²)	2,53

REIVINDICACIONES

1. Un estabilizador hiperramificado o dendrítico de fórmula (I)

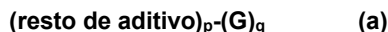


donde

5 x e y son cada una independientemente mayores que, o iguales a, 1, z es de 1 a 5, y

L es independientemente entre sí un grupo químico de unión,

en el que el estabilizador de fórmula (I) se puede obtener por reacción de un compuesto aditivo de fórmula (a)



10 con componentes de un polímero o copolímero hiperramificado o dendrítico donde

p y q son independientemente mayores que, o iguales a, 1, y

G es independientemente un grupo funcional reactivo (RFG) o un hidrocarbilenos que comprende al menos un grupo funcional reactivo,

15 comprendiendo el procedimiento hacer reaccionar un aditivo con funcionalidad carboxi con poli(etilen)glicol monometil éter o poli(etilen)glicol y ácido dimetilolpropiónico.

2. Un estabilizador de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el resto de aditivo es seleccionado entre el grupo que consiste en restos de antioxidante, absorbente de luz ultravioleta, estabilizador de luz de amina impedida, estabilizador de hidroxilamina, estabilizador de nitrona, estabilizador de óxido de amina, estabilizador de benzofuranona y estabilizador de fósforo orgánico.

20

3. Un estabilizador de acuerdo con la reivindicación 1, en el que x es mayor que uno y que comprende dos restos de aditivos diferentes.

4. Un estabilizador de acuerdo con la reivindicación 3, en el que los dos restos de aditivos diferentes son restos de absorbente de luz ultravioleta y estabilizador de luz de amina impedida.

25

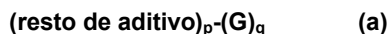
5. Un estabilizador de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el grupo de unión L es -COO- o es un hidrocarbilenos que comprende el grupo -COO-.

6. Un procedimiento de preparación de un compuesto de fórmula (I)



que comprende hacer reaccionar un compuesto aditivo de fórmula (a)

30



con componentes de un polímero o copolímero hiperramificado o dendrítico, donde

x e y son cada una independientemente mayores que, o iguales a, 1, z es de 1 a 5, y

35

L es independientemente entre sí un grupo químico de unión,

p y q son independientemente mayores que, o iguales a, 1, y

G es independientemente un grupo funcional reactivo (RFG) o un hidrocarbilenos que comprende al menos un grupo funcional reactivo,

comprendiendo el procedimiento hacer reaccionar un aditivo con funcionalidad carboxi con poli(etilen)glicol

monometil éter o poli(etilen)glicol y ácido dimetilolpropiónico.

7. Una composición estabilizada que comprende

- (i) un material orgánico sometido a los efectos perjudiciales del calor, la luz o la oxidación, y
- (ii) una cantidad estabilizante eficaz de un estabilizador de acuerdo con la reivindicación 1.

5 8. Un procedimiento de estabilización de un material orgánico contra los efectos perjudiciales del calor, la luz o la oxidación, que comprende incorporar en el mismo, o aplicar al mismo, al menos un estabilizador hipóerramificado o dendrítico de acuerdo con la reivindicación 1.