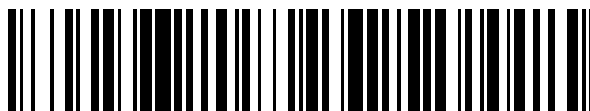


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 535 454**

51 Int. Cl.:

**C08G 77/388** (2006.01)

**C08G 77/54** (2006.01)

**C08G 83/00** (2006.01)

**C08G 85/00** (2006.01)

**C07F 7/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.10.2006 E 06812779 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.01.2015 EP 1943293**

54 Título: **Aditivo protector frente a la luz a base de polímero híbrido orgánico/inorgánico, método para su fabricación y uso del mismo**

30 Prioridad:

**14.10.2005 NO 20054730**

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

**11.05.2015**

73 Titular/es:

**SINVENT AS (100.0%)  
S.P. Andersens vei 5  
7031 Trondheim, NO**

72 Inventor/es:

**MÄNNLE, FERDINAND;  
RÖDSETH, KAARE ROGER y  
BU, HUAITIAN**

74 Agente/Representante:

**VEIGA SERRANO, Mikel**

**ES 2 535 454 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

Aditivo protector frente a la luz a base de polímero híbrido orgánico/inorgánico, método para su fabricación y uso del mismo

5

**Sector de la técnica**

La presente invención se refiere a un aditivo protector frente a la luz a base de polímero híbrido orgánico/inorgánico y a composiciones que comprenden tales aditivos protectores frente a la luz.

10

**Estado de la técnica**

Los procesos de degradación de materiales orgánicos se basan normalmente en degradación oxidativa y pueden conducir a alteración del color (amarilleamiento) o cambio de propiedades mecánicas tales como fragilidad o pérdida de resistencia. Otra consecuencia de la degradación oxidativa puede ser la liberación de compuestos de bajo peso molecular no deseados que pueden implicar olor desagradable o propiedades estéticas reducidas. La degradación oxidativa limita normalmente la aplicabilidad de materiales o composiciones por lo demás adecuados. Particularmente dentro de la industria de materiales hay una fuerte necesidad de materiales que no se deterioren significativamente durante su vida útil. Un cambio de color de un producto durante los primeros pocos años de utilización habitualmente no es aceptable por el cliente. Ejemplos de tales productos son recubrimientos usados para embarcaciones y muebles de alta calidad.

15

20

Se añaden aditivos protectores frente a la luz a compuestos orgánicos para inhibir su degradación bajo la influencia de la luz. Hans Zweifel (ed.), "Plastic additives handbook", Hanser, Múnich, 2000, proporciona una amplia visión general de aditivos protectores frente a la luz para materiales de polímero. Como aditivos protectores frente a la luz se usan normalmente aditivos con propiedades de absorción de UV (Hans Zweifel (ed.), "Plastic additives handbook").

25

Los absorbentes de UV que se usan en materiales de polímero deben satisfacer tres importantes criterios. En primer lugar, el absorbente de UV debe tener una absorción suficientemente buena en el intervalo de longitud de onda de 300-400 nm. En segundo lugar, el absorbente de UV debe tener una estabilidad suficiente en la aplicación relevante para evitar que su absorción de UV disminuya a lo largo del tiempo. En tercer lugar, el absorbente de UV debe ser fácil de mezclar en el material o la composición en el que va a usarse.

30

Ejemplos de absorbentes de UV con buena absorción en el intervalo de longitud de onda de 300-400 nm que tienen buena estabilidad a lo largo del tiempo son compuestos químicos a base de trifeniltriazina que se describen por ejemplo en los documentos WO 97/36880, EP 434608, EP 520.938, US 4.619.956, EP 483.488, EP 500.496, EP 502.816 y EP 506.615. Otros ejemplos de absorbentes de UV con buena absorción en el intervalo de longitud de onda de 300-400 nm que también tienen buena estabilidad en el tiempo de uso son compuestos químicos a base de benzotriazoles que se describen por ejemplo en los documentos US 5.977.219, US 5.607.987 y US 5.516.914. Para poder mezclar tales absorbentes de UV en polímeros y composiciones que forman polímeros tales como termoplásticos, plásticos termoendurecibles y composiciones que forman recubrimientos se requiere habitualmente una etapa de formulación.

35

40

Un modo de evitar una etapa de formulación de este tipo es unir químicamente compuestos químicos que absorben UV a moléculas de polímero orgánico con una estructura ramificada. Tales polímeros, debido a su estructura ramificada, pueden combinarse fácilmente con toda clase de polímeros y particularmente con plásticos termoendurecibles y composiciones que forman recubrimientos.

45

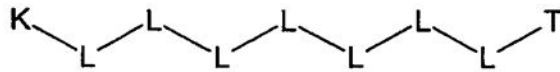
Además de materiales de polímero puros, también se han desarrollado productos basados en materiales que pueden describirse como híbridos entre materiales orgánicos e inorgánicos, lo que significa que estos materiales son macromoléculas que pueden tener un núcleo inorgánico y ramificaciones orgánicas.

50

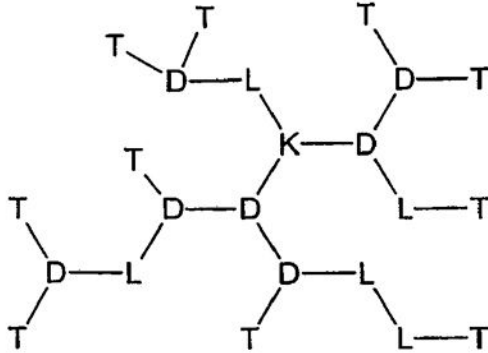
Las moléculas de polímero orgánico con estructuras ramificadas tienen un enorme potencial de crecimiento económico, particularmente como componentes en nuevos materiales. Los denominados dendrímeros son ejemplos importantes de tales moléculas de polímero con una estructura perfectamente ramificada así como polímeros hiperramificados con ramificación estadísticamente progresiva. Tanto los dendrímeros como los polímeros hiperramificados se denominan polímeros dendríticos. Dendrítico (del griego: "dendron" = árbol) caracteriza el principio de una ramificación progresiva que es más o menos perfecta (G.R. Newkome, C.N. Moorefield, F. Vögtle, "Dendrimers and Dendrons: Concepts, Syntheses, Applications", Wiley-VCH, Weinheim, (2001)). La fórmula 1 ilustra la diferencia de principio entre polímeros lineales y polímeros dendríticos (polímeros hiperramificados y dendrímeros).

55

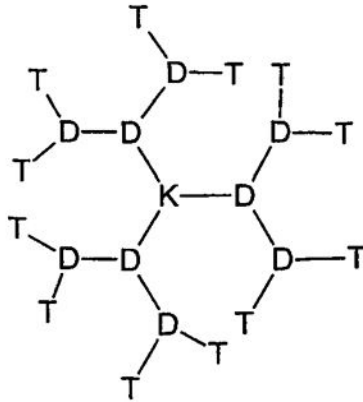
60



**polímeros lineales**



**polímeros hiperramificados**



**dendrimeros**

K = germen (el comienzo de la molécula de polímero)  
L = propagación lineal  
Fórmula 1

D = ramificación dendrítica  
T = terminación (el extremo de la molécula de polímero)

5 Los polímeros dendríticos son particularmente interesantes porque las unidades T pueden portar grupos funcionales y la densidad de grupos funcionales disponibles por unidad de peso o volumen del polímero es mucho más alta que en el caso de polímeros lineales. Pueden usarse grupos T funcionales para conferir una función en un material, como un antioxidante, un absorbente de UV o un eliminador de radicales tal como se describe en la publicación WO n.º 02092668.

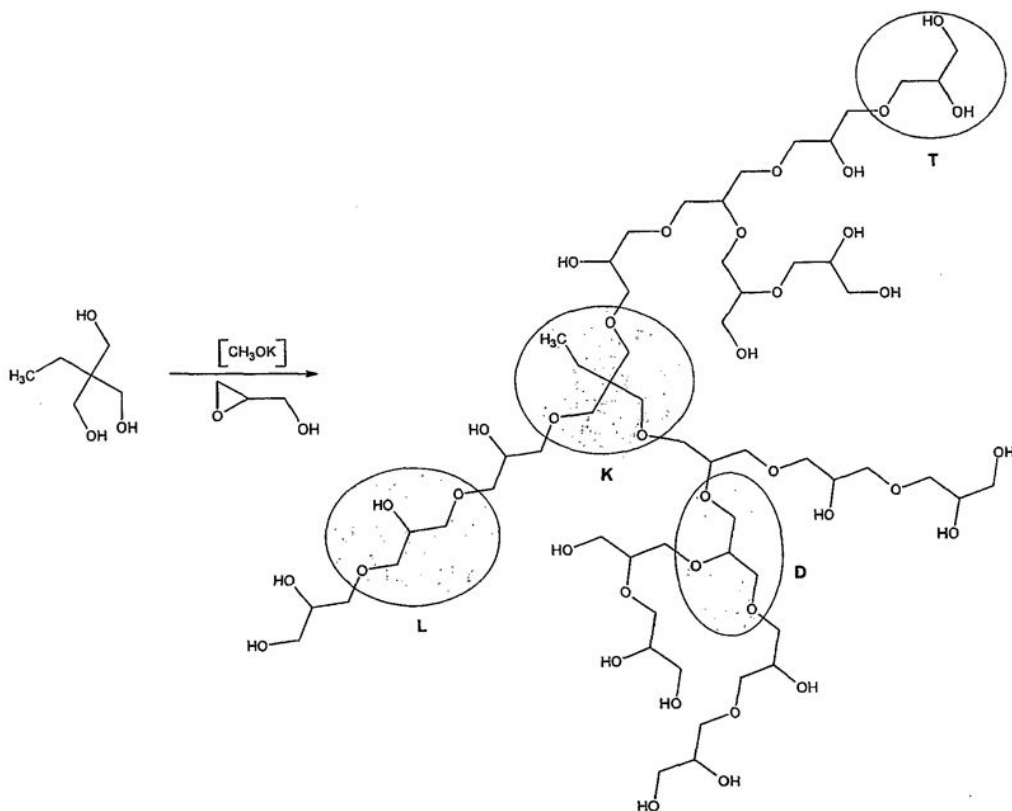
10 Alternativamente, los grupos T pueden usarse como agentes de reticulación muy eficaces de materiales orgánicos como resinas epoxídicas o poliuretanos o como agentes de reticulación para termoplásticos. Debido al alto grado de reticulación entre polímeros dendríticos y tales compuestos orgánicos, los polímeros dendríticos son agentes de reticulación superiores en comparación con agentes de reticulación convencionales como poliaminas, polialcoholes o acrilatos multifuncionales. El grado de reticulación superior de un material orgánico como un termoplástico reticulado mejora propiedades tales como resistencia química, resistencia a la intemperie y resistencia al desgaste y hace que el material sea útil para aplicaciones a temperatura superior. (Hans Zweifel (ed.), *Plastics Additives Handbook*, Carl Hanser Verlag, Múnich, (2001), 725-811). Los grupos T también pueden usarse para organizar los polímeros dendríticos en una red. Como componente en un material, el polímero dendrítico puede inducir por tanto propiedades de barrera mejoradas. Alternativamente, tales polímeros dendríticos pueden usarse como aglutinante o como componente en un plástico termoestable.

Los dendrimeros se fabrican habitualmente en una síntesis relativamente complicada y cara que comprende varias etapas. Las condiciones de procedimiento deben mantenerse de manera muy precisa con el fin de lograr una estructura de ramificación progresiva perfecta. Por tanto, sus aplicaciones industriales son limitadas.

25 Un modo general de fabricación de polímeros hiperramificados se describió de manera temprana por Flory (P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University, (1953)). La polimerización de un monómero AB<sub>2</sub> en la que

A puede reaccionar con B pero en la que se excluyen las reacciones entre A y A y entre B y B, conduce a un polímero hiperramificado.

- 5 Otro modo de fabricación de polímeros hiperramificados implica la utilización de un monómero reactivo que también porta un iniciador, un denominado "inímero". Un ejemplo es la reacción catalizada por base entre el inímero glicídol y el germen trimetilolpropano tal como se ilustra por la fórmula 2.



K = germen (el comienzo de la molécula de polímero)  
L = propagación lineal  
Fórmula 2

K = germen (el comienzo de la molécula de polímero)  
L = propagación lineal

- 10 Los polímeros hiperramificados preparados de este modo tienen propiedades que son bastante similares a los dendrímeros correspondientes (A. Sunder, R. Hanselmann, H. Frey, R. Mühlhaupt; *Macromolecules*, (1998), 32, 4240). Esto implica una viscosidad mucho menor que la de polímeros lineales con un número comparable de grupos HO disponibles libres. Un rasgo característico en el procedimiento de fabricación es que el inímero glicídol debe
- 15 añadirse muy lentamente al germen y en una dilución muy fina. Por tanto, la rentabilidad del procedimiento se reduce drásticamente, que es el motivo por el que la utilidad de los polímeros hiperramificados en aplicaciones industriales es bastante limitada.

- 20 Se conoce previamente la realización de determinadas modificaciones de los grupos T de polímeros hiperramificados. J.-P. Majoral, A.-M. Caminade y R. Kraemer, *Anales de Química Int. Ed.*, (1997), 93, 415-421 describen la funcionalización de dendrímeros que contienen fósforo. La funcionalización de los grupos T puede hacerse con grupos químicos idénticos / similares o con grupos químicos diferentes.

- 25 El documento FR 2761691 trata de dendrímeros con grupos funcionales en la superficie que se modifican a través de una reacción con tioésteres cíclicos. La reacción conduce a una superficie de dendrímero con grupos tiol que se unen al dendrímero por enlaces amida o amina. Los productos son útiles como antioxidantes. Los dendrímeros descritos son del tipo dendrímeros de poliamidoamina (dendrímeros de PAMAM). Los dendrímeros de PAMAM contienen aminas terciarias que pueden degradarse de manera comparativamente fácil tras la conversión en sales de amonio cuaternario o aminóxidos (A. W. Hofmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* (1851), 78, 253-286; A. C. Cope, E. R. Trumbull, *Org. React.* (1960), 11, 317-493; A. C. Cope, T. T. Foster, p. H. Towle, *J. Am. Chem. Soc.* (1949), 71, 3929-3935). Pueden formarse sales de amonio cuaternario o aminóxidos a partir de dendrímeros a base de amina cuando se incorporan/combinan aditivos de dendrímeros a base de amina en termoplásticos con procesamiento posterior de los termoplásticos (por ejemplo, soplado de película, extrusión, colada). Una degradación de este tipo
- 30 por un lado conduce a un deterioro parcial del núcleo de dendrímero y por otro lado a la formación de productos de

degradación que pueden escaparse y de ese modo reducir la calidad de superficie del producto de polímero. Además, las aminas terciarias pueden formar durante el procesamiento del termoplástico radicales libres mediante descomposición de hidroperóxidos (A. V. Tobolsky, R.B. Mesrobian, Organic Peroxides, (1954), Interscience Publishers, Nueva York, págs. 104-106). Dendrimeros y polímeros hiperramificados que contienen aminas terciarias pueden inducir de ese modo una degradación no pretendida de los termoplásticos durante su procesamiento, almacenamiento o uso.

El documento WO 01/48057 trata de estabilizadores multifuncionales contra la degradación oxidativa térmica basados en una estructura de núcleo que contienen aminas terciarias. Tal como se mencionó anteriormente, esto puede conducir a una degradación no pretendida de la estructura de núcleo durante el procesamiento, almacenamiento o uso del (de los) termoplásticos. El peso molar de un estabilizador típico fabricado según el documento WO 01/48057 es de 1246 g/mol.

El documento WO 97/19987 trata de combinaciones de aditivos de polímero y dendrimeros modificados que son útiles en materiales de polímero. En los ejemplos del documento WO 97/19987, los dendrimeros son a base de polipropilenoimina (PPI) de 3<sup>a</sup>, 4<sup>a</sup> y 5<sup>a</sup> generación que incluyen de ese modo 16, 32 y 64 grupos amina terminales. La estructura de núcleo contiene aminas terciarias que pueden conducir a una degradación no pretendida de la estructura de núcleo durante el procesamiento, almacenamiento o uso de termoplásticos. La modificación del dendrímico de PPI con un ácido grado para formar una amida de ácido graso multifuncional puede realizarse por medio de calentamiento en un disolvente adecuado. Los grupos amina terciarios en la estructura de núcleo del dendrímico y grupos amina primarios en la superficie del dendrímico pueden contribuir en presencia de oxígeno a la degradación parcial de la estructura de dendrímico. Tal como se explicó anteriormente pueden formarse radicales libres por descomposición de hidroperóxidos. Una degradación parcial de este tipo está indicada por un color amarillo o marrón tenue del dendrímico de PPI modificado, como en los ejemplos I, XI y XII en el documento WO 97/19987. Los pesos moleculares típicos para dendrimeros de PPI modificados en el documento WO 97/19987 están en el intervalo de 10000 a 40000 g/mol. En el documento WO 02/092668 se comentan estabilizadores hiperramificados o dendríticos activados en la superficie que comprenden al menos un grupo aditivo y un núcleo hiperramificado o dendrítico. En los ejemplos del documento WO 02/092668, sólo se usan núcleos dendríticos a base de ácido 2,2-bis-(hidroximetil)-propiónico. De ese modo, el núcleo dendrítico y la unión al grupo aditivo se basan principalmente en enlaces éster, que hacen que el estabilizador sea sensible a la hidrólisis. Además, los ejemplos del documento WO 02/092668 muestran que las moléculas de los estabilizadores preparados tal como se determina mediante cromatografía de permeación en gel son de 1000 y 1500 gramos/mol. Cuando el estabilizador debe funcionar como absorbente de UV, el grupo aditivo que se une químicamente a un núcleo hiperramificado o dendrítico es siempre como tal aproximadamente tan buen absorbente de UV como el estabilizador fabricado. El modo en el que el grupo aditivo se une a un núcleo hiperramificado o dendrítico tiene poca o ninguna influencia sobre las propiedades de absorción de UV del estabilizador fabricado.

Un tipo de polímeros particulados con propiedades correspondientes a las propiedades de polímeros hiperramificados comprende un núcleo de  $\text{Si}_x\text{O}_{(1,5)x}$  inorgánico con un grupo T por átomo de Si y se conoce como POSS (oligosilsequioxanos polihédricos). El compuesto más común de esta clase es un POSS con  $x=8$  y estructura sustancialmente cúbica (C. Sanchez, G.J. de A.A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C.R. Mayer, V. Cabuil; Chem. Mater., (2001), 13, 3066). La fabricación de POSS es cara (M.C. Gravel, C. Zhang, M. Dinderman, R.M. Laine; Appl. Organometal. Chem., (1999), 13, 329-336 y documento WO 01/10871) y su aplicabilidad industrial es por tanto limitada.

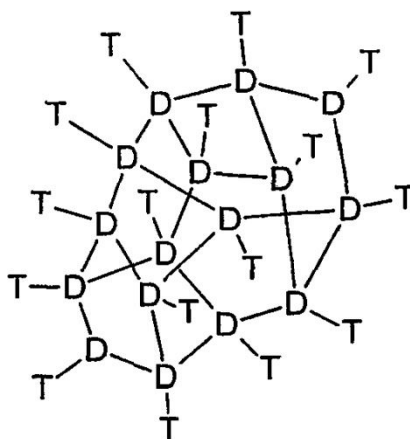
Otro tipo de polímeros particulados con propiedades correspondientes a las propiedades de polímeros hiperramificados consiste en un núcleo de  $\text{Si}_x\text{O}_{(1,5)x}$  inorgánico que porta un grupo T por átomo de Si y puede fabricarse en un procedimiento sol-gel a través de hidrólisis y condensación controladas de un silano con una estructura:



en la que Y se elige de residuos hidrolizables y X-B corresponde básicamente al grupo T. El procedimiento se describe por ejemplo en la publicación WO n.º 0208343. Los procedimientos sol-gel pueden ser rentables de modo que pueden realizarse a escala industrial a partir de materiales de partida favorables y en condiciones suaves, es decir sin el uso de altas presiones o altas temperaturas y sin precauciones particulares como dilución extrema o similares. Por tanto, polímeros particulados con propiedades correspondientes a propiedades de polímeros hiperramificados fabricados mediante procedimientos sol-gel pueden aplicarse industrialmente en muchas áreas.

Se conocen muchos ejemplos de utilización de productos de sol-gel en productos de polímero (documentos DE 199 33 098, EP 666 290). Normalmente la atención principal se centra en el núcleo de  $\text{Si}_x\text{O}_{(1,5)x}$  inorgánico con un tamaño en el intervalo nanométrico y de ese modo en el producto de sol-gel como nanopartícula inorgánica, véanse los documentos DE 199 33 098 y EP 486 469. Los residuos inorgánicos X-B se usan normalmente para anclar los productos de sol-gel en una matriz orgánica, véase el documento EP 486 469.

5 El procedimiento sol-gel que implica hidrólisis y condensación de un silano en el que el grupo X-B contiene uno o más grupos amida es particularmente sencillo porque no es necesario ningún catalizador externo y porque el procedimiento puede realizarse a temperatura ambiental o con calentamiento moderado. Un ejemplo es hidrólisis y condensación controladas de  $\gamma$ -aminopropiltrialcoxilano tal como se describe en la solicitud de patente del propio solicitante, publicación WO n.º 0208343. La hidrólisis y condensación controladas de silanos en las que el grupo X-B contiene uno o más grupos amida conduce normalmente a un sol en el que el producto de polímero particulado  
10 resultante tiene una estructura orgánica/inorgánica (polímero híbrido) que es comparable con un producto de polímero hiperramificado con un número de más o menos grupos amina libres en los grupos T. Tales polímeros híbridos orgánicos/inorgánicos presentan un gran número de grupos funcionales T en comparación con su peso y/o volumen. Al mismo tiempo, su estructura compacta en comparación con la estructura de polímeros lineales garantiza propiedades deseables como baja viscosidad y buenas propiedades de mezclado con plásticos termoestables y termoplásticos. Un ejemplo de un polímero híbrido orgánico/inorgánico con propiedades correspondientes a un polímero hiperramificado se muestra mediante la fórmula 3:



15 D = ramificación dendrítica a base de  $\text{SiO}_{1.5}$  T = terminación (grupos T funcionales)  
Los grupos D que se unen a menos de tres unidades D no portan sustituyentes hidrolizados y/o condensados  
Fórmula 3

20 Los polímeros híbridos orgánicos/inorgánicos con propiedades correspondientes a las de polímeros hiperramificados encuentran uso por ejemplo como aditivos para plásticos termoestables, en lacas y otros tipos de recubrimientos para la protección de superficies. Usados en cantidad y tamaño de partícula apropiados, tales polímeros híbridos pueden contribuir a una mejora sustancial de las propiedades del material de plástico, laca u otro tipo de producto en cuestión, a continuación en el presente documento particularmente aumento de la resistencia al desgaste/resistencia al rayado y/o resistencia a la intemperie.

25 La tecnología de la técnica anterior en el área de procedimientos sol-gel puede dividirse a grandes rasgos en cuatro categorías principales tal como se explica en detalle adicional a continuación con referencia a algunos ejemplos o publicaciones.

30 Una primera categoría se refiere a la modificación de silanos que contienen amina no hidrolizados (documentos DE 2023968, WO 03/029361, EP 0253770, EP 666290) normalmente con compuestos epoxídicos bifuncionales (como por ejemplo el documento JP 2001192485), y el uso de los mismos en recubrimientos. Se realizan después de eso hidrólisis y condensación en algunas realizaciones antes de la adición a los termoplásticos o el recubrimiento en cuestión. En general, este método implica una distribución de tamaño molecular no definida con un alto número de moléculas grandes. Esto significa, entre otras cosas, que la hidrólisis posterior no se realiza fácilmente puesto que el  
35 agua no alcanza fácilmente todos los sitios en las moléculas grandes. Un bajo grado de hidrólisis implica menor resistencia al rayado y resistencia a la intemperie para el producto. Una desventaja adicional es que el agua usada para la hidrólisis en presencia de las partes orgánicas de las moléculas puede reaccionar de una manera no deseada con grupos activos en las partes orgánicas. La utilización de un compuesto de alcoxilano no hidrolizado en un material de plástico termoestable o termoplástico conduce a la formación de alcoholes tales como etanol y/o metanol durante la hidrólisis de siembra posterior del compuesto de silano, es decir después de que el plástico termoestable o termoplástico se haya expuesto a la humedad. Esto puede conducir a propiedades mecánicas debilitadas para el termoplástico o recubrimiento. Además, la formación de alcoholes tales como etanol y/o metanol puede provocar la migración de aditivos y/o la degradación para la superficie de un material termoplástico o recubrimiento lo que puede reducir significativamente la calidad de la superficie.

45 Otra categoría de métodos de la técnica anterior se refiere a la modificación de productos de sol-gel que contienen nitrógeno a través de reacciones químicas en las que los grupos amina no participan directamente (S. kar, P. Joly,

5 M. Granier, O. Melnyk, J.-O. Durand, Eur. J. Org. Chem.; (2003), 4132-4139) o no son significativos (documento US 5744243). Esta última patente se refiere a una composición de recubrimiento que se obtiene mediante una combinación de a) hidrólisis catalizada por ácido y condensación de silano y monómero, b) una disolución polimerizada de polímero orgánico que comprende funciones que son compatibles con el monómero de silano. El recubrimiento se usa para reflexión de luz.

10 Una tercera categoría se refiere a la modificación de superficie únicamente de partículas de SiO<sub>2</sub>, es decir partículas de sílice que pueden fabricarse o no mediante un procedimiento sol-gel. Se usa normalmente un silano (no hidrolizado) para modificar estas partículas, formando los silanos de ese modo ramificaciones sobre las partículas. Este tipo de modificación no implica grupos amina como sitios reactivos para la modificación. La solicitud de patente n.º 9603174-5 describe dispersiones acuosas de partículas de sílice en diferentes polímeros, usadas entre otros para aumentar la dureza.

15 Las publicaciones WO n.ºs 9407948 y 00/22039 se refieren a esta tecnología conocida en la que se realiza una modificación de superficie de las partículas de óxido a través de silanización. En algunos casos las partículas de óxido pueden estar hechas de silano hidrolizado. Estas partículas se usan como cargas y para la modificación de polímeros y láminas. Una desventaja de los productos que incluyen tales partículas es que no pueden fundirse tras el curado y por tanto, su uso como polímeros hiperramificados es limitado. Una desventaja de esta tecnología es que cada silano tiene varios grupos funcionales que no se unen necesariamente a una sola partícula. Si o cuando un silano se une a dos partículas diferentes, contribuye a una aglomeración de partículas no deseada. Esto puede tener lugar una vez o a lo largo del tiempo, lo que significa que el sistema es inestable. Debe indicarse además que debido al tamaño de los silanos sólo puede unirse un número limitado funciones a cada partícula, es decir el grado de hiperramificación es comparativamente bajo. El documento EP 0786499 describe una composición que puede curarse con humedad y comprende a) un acrilato multifuncional, b) al menos un componente organometálico alcoxi-funcional (TEOS) o hidroxilato, y c) al menos un trialcóxiaminosilano.

25 Una cuarta categoría de la tecnología de la técnica anterior está constituida por procedimientos sol-gel basados en silano hidrolizado y que implican una modificación con un monómero, prepolímero o polímero orgánico.

30 El documento EP 486 469 describe un polímero híbrido orgánico/inorgánico obtenido mediante la polimerización de un monómero orgánico en presencia de un sol a base de silano completa o parcialmente hidrolizado. Un ejemplo típico a partir del documento EP 486 469 es la polimerización de metacrilato de metilo en presencia de un sol preparado usando metacriloxipropiltrimetoxisilano. Se pretende que la composición resultante se use para recubrimientos resistentes al desgaste.

35 La patente estadounidense n.º 5.674.941 enseña una composición que forma un recubrimiento que comprende hidrolizado/condensado de a) un silano que contiene epóxido, b) un silano aminofuncional orgánico, c) un copolímero de dos componentes elegidos de un monómero de acrilato, un monómero epoxídico, un organosilano y/o un terpolímero de dichos tres componentes, y d) un catalizador de curado, e) un acrilato multifuncional, f) un iniciador para la polimerización por radicales. Esta composición es muy compleja y no se describe una conversión química de grupos amina para formar un polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado.

40 La patente estadounidense n.º 5096942 se refiere a un procedimiento en el que se prepara en primer lugar un polímero a base de un silano hidrolizado, un denominado núcleo inorgánico, que se une a una cadena de polímero como por ejemplo poliestireno. La hidrólisis del silano se realiza de modo que la condensación entre grupos Si-OH se impide realmente. Se añade después de eso un silano u óxido de metal hidrolizado al silano hidrolizado dando como resultado un polímero híbrido orgánico/inorgánico con propiedades correspondientes a las propiedades de un polímero hiperramificado con un peso molecular en el intervalo de 1000-100000 g/mol. El silano no contiene nitrógeno y no se menciona la conversión química pretendida de grupos amina libres en el sol en el documento US 5.096.942.

45 La patente estadounidense n.º 5.110.863 enseña la fabricación de un sol que contiene un organosilano (con imidazol) y óxido de metal que se hidroliza y puede producir un recubrimiento independiente.

50 El documento WO 2005 100450 se refiere a un método para la fabricación de diferentes tipos de polímeros híbridos orgánicos/inorgánicos polirramificados. El método se basa en una reacción química entre un grupo amina n, un polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado y un compuesto químico monofuncional adecuado. La reacción de dos o más grupos amina en un polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado con un compuesto químico multifuncional conduce a la pérdida de las propiedades de material particulado del polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado. No se comenta la fabricación de polímeros híbridos orgánicos/inorgánicos polirramificados con propiedades de absorción de UV.

55 Se describen polímeros y oligómeros a base de silicona con enlaces químicos a grupos que absorben UV en los documentos JP 07267842, US 2005249690, JP 2006225358 y EP 138590.

65

5 Los documentos EP 275719, EP 955288, US 2005180933 y WO 2005025491 describen todos materiales que absorben UV preparados mediante conversión química de aminas y compuestos de amina de polímero con compuestos químicos que absorben UV. La absorción de UV es habitualmente fuerte a longitudes de onda < 350 nm y habitualmente fuerte en el intervalo de longitud de onda de 350-400 nm. Estos materiales que absorben UV tienen por tanto un uso limitado como material protector frente a la luz para el intervalo completo de longitud de onda de 300-400 nm.

10 En los documentos US 2005023268, DE 19649191, JP 10212469 y EP 744632 se describen absorbentes de UV con baja tendencia de experimentar fugas y a la denominada "difusión" de materiales y composiciones en los que se usan. La fuga y la difusión se reducen mediante la mejora de la solubilidad en grasa del absorbente de UV o mediante la unión química del absorbente de UV a un material o componente en una composición de material.

15 Se describen absorbentes de UV que van a usarse en formulaciones acuosas en los documentos DE 20 2006 007 976 U1 y FR 030 4650.

### Objeto de la invención

20 Un objeto de la presente invención es proporcionar un método para la fabricación de aditivos protectores frente a la luz a base de polímeros híbridos orgánicos/inorgánicos polirramificados, particulados que pueden mezclarse fácilmente en polímeros y composiciones que forman polímeros tales como termoplásticos, plásticos termoestables y composiciones que forman recubrimientos sin etapas de formulación específicas.

25 Un objeto adicional es proporcionar un método tal como se definió anteriormente en el que el aditivo protector frente a la luz tiene una buena absorción en el intervalo de longitud de onda de 300-400 nm.

30 Todavía un objeto adicional es proporcionar un método tal como se definió anteriormente en el que el aditivo protector frente a la luz tiene una buena absorción en el intervalo de longitud de onda de 300-400 nm y en el que, además de grupos que absorben UV, se unen otros grupos que tienen propiedades protectoras frente a la luz al polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado.

35 Los objetivos mencionados anteriormente se logran en forma de un método para la fabricación de un polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado tal como se define mediante la reivindicación 1.

Según otro aspecto, la invención proporciona un aditivo protector frente a la luz tal como se define mediante la reivindicación 7.

40 Según aspectos adicionales, la invención proporciona diferentes usos del aditivo protector frente a la luz tal como se definen mediante las reivindicaciones 9, 10, 11 y 12.

Según todavía otro aspecto, la invención proporciona un material termoplástico tal como se define mediante la reivindicación 13.

Se dan a conocer realizaciones preferidas de la invención mediante las reivindicaciones dependientes.

45 Un experto en la técnica entenderá que el grupo X-B se elige de modo que no podrá hidrolizarse en las condiciones relevantes para el método según la presente invención.

50 Con "grupo con capacidad de donación de protones" tal como se usa en el presente documento quiere decirse grupos con capacidad para disociarse en un protón y un anión correspondiente. Tales grupos incluyen pero no se limitan a -OH, -NH, -NH<sub>2</sub> sustituido, -SH.

55 Los grupos amina libres se modifican mediante una reacción química adecuada posterior a la hidrólisis y condensación completadas del silano. Se realizan reacciones químicas adecuadas entre los grupos amina libres en los grupos T y compuestos reactivos que reaccionan preferiblemente de manera cuantitativa con más o menos grupos amina libres a temperaturas por debajo de 470 K y presiones normalmente por debajo de 0,3 MPa.

60 De particular interés son los procedimientos sol-gel en los que los grupos T pueden modificarse químicamente en una o más etapas posteriores cuando la hidrólisis y condensación se han completado y usando el mismo equipo de reactor que el usado para la hidrólisis y condensación del silano. Tales procedimientos discontinuos forman la base para una fabricación muy rentable de polímeros polirramificados orgánicos/inorgánicos particulados que pueden incluir un alto número de grupos T diferentes y que es útil por tanto en un alto número de diferentes aplicaciones industriales.

65 Con "reacciones típicas de aminas primarias y secundarias" quiere decirse reacciones de adición, reacciones de sustitución y combinaciones de tales reacciones con reactantes adecuados tales como pero sin limitarse a



compuestos que comprenden grupos epoxídicos, grupos isocianato, dobles enlaces reactivos, grupos sustituibles y grupos donadores de protones.

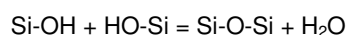
5 Con "hidrólisis y condensación controladas" tal como se usa en el presente documento quiere decirse hidrólisis y condensación con un compuesto de silano adecuado.

La primera etapa es la hidrólisis de un compuesto de silano adecuado,  $R'-Si(OR)_n$ , en el que el grupo  $R'$  no participa en las reacciones de hidrólisis o condensación. Se sustituyen ligandos alcóxido por grupos hidroxilo:

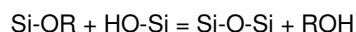


Se añaden una cantidad controlada de agua y una cantidad controlada de disolvente glicólico durante esta etapa. La temperatura de reacción y el tiempo de reacción también se controlan.

15 La segunda etapa es la condensación en la que los grupos hidroxilo pueden reaccionar con grupos hidroxilo o alcóxido de otros centros de silicio y formar enlaces Si-O-Si y agua o alcohol respectivamente.



20 o

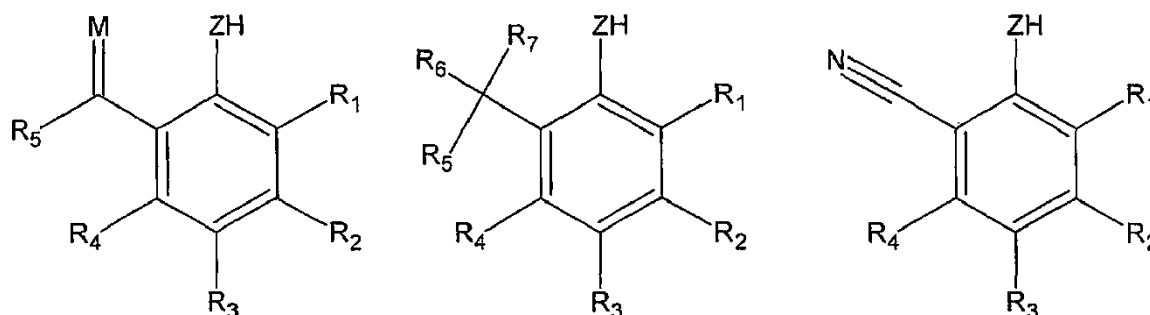


25 Para fabricar partículas con tamaño de partícula deseado se requiere establecer condiciones químicas que garanticen un equilibrio correcto entre la cinética de las dos reacciones, la condensación y la hidrólisis. Mientras que la condensación contribuye a la formación de cadenas de polímero a partir de monómeros (individuales), la hidrólisis contribuye a una precipitación policristalina o precipitación de oxohidróxido. La combinación de silanos aminofuncionales e intercambio de grupos alcóxido con ligandos fuertes ralentizará la reacción de hidrólisis en comparación con la reacción de condensación, lo que garantiza que las cadenas de polímero mencionadas no se hagan demasiado largas sino que permanezcan dentro del tamaño de los oligómeros. En la práctica, esto significa que las partículas normalmente tendrán sólo unos pocos nanómetros de tamaño, más normalmente menos de 10 nm. Se añade normalmente un estabilizador adecuado a la composición de reacción para evitar la degradación oxidativa de reactante y productos de reacción durante la hidrólisis y condensación y la posterior modificación. La disolución resultante comprende partículas de polímero inorgánico dispersadas en un disolvente.

35

### Descripción detallada de la invención

Según la invención, el derivado de ácido de carboxilo aromático se elige de:



40

45 en las que  $R_1-R_4$  se eligen de grupos tales como hidrógeno, alquilo  $C_1-C_{24}$  saturado o insaturado no sustituido, alquilo  $C_1-C_{24}$  saturado o insaturado sustituido, arilo sustituido o no sustituido, halógeno, hidroxilo, amina sustituida o no sustituida, carbonilo alifático o aromático, mientras que uno o más átomos de carbono en las cadenas de carbono de dichos compuestos pueden sustituirse por uno o más elemento elegidos de oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, silicio y boro, o en las que  $R_1-R_4$  se eligen de los productos de condensación o productos de adición de uno o más tipos de composiciones químicas tales como ácidos, alcoholes, fenoles, aminas, aldehídos o epóxidos y en las que  $R_1-R_4$  pueden formar estructuras de anillo aromático sustituidas o no sustituidas que junto con el anillo aromático existente forman una estructura de anillo más grande que fenilo, mientras que  $M, Z$  se eligen de O, N, S y en las que  $R_5-R_7$  se eligen de  $R_1-O, R_1R_2N$  o  $R_1-S$ .

50

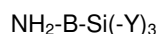
Se prefiere además que el ácido carboxílico o derivado de ácido carboxílico se elija de modo que el polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado que es adecuado como aditivo protector frente a la luz sea dispersable en agua.

55 Además es posible y en algunas situaciones se prefiere que dos o más de  $R_1-R_4$  se elijan de una manera con respecto al tamaño, la forma y estructura de modo que pueda contribuir a una extensión de la estructura aromática

para dar una estructura aromática con más de 6 electrones  $\pi$ . Un ejemplo es el ácido 2-hidroxi-1-naftílico [2283-08-1] que tiene 10 electrones  $\pi$  en relación con el ácido 2-hidroxibenzoico (ácido salicílico) [69-72-7] que tiene 6 electrones  $\pi$ .

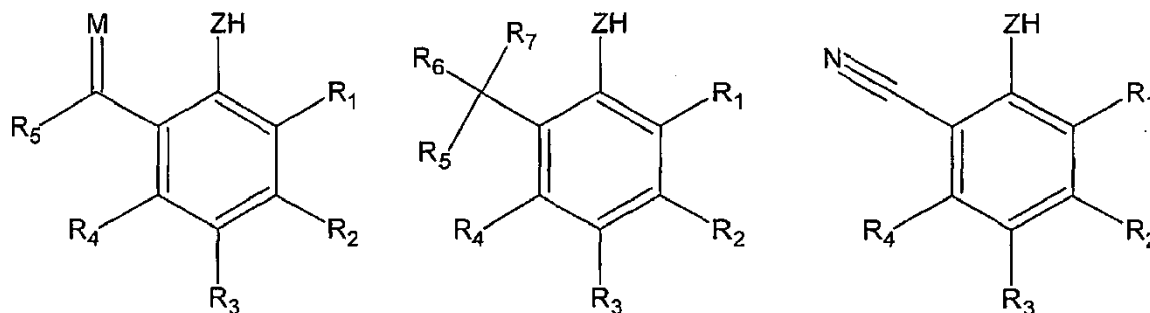
5 La presente invención proporciona un procedimiento sol-gel que comprende al menos dos etapas en una cronología definida, de modo que:

i) en la primera etapa, se prepara el núcleo mediante hidrólisis y condensación controladas de un silano con la estructura:



en la que B es un grupo de unión elegido de alquileo  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ , arileno sustituido o no sustituido, conteniendo posiblemente las cadenas de carbono de dichos compuestos una o más ramificaciones y uno o más de los átomos de carbono pueden sustituirse por los elementos oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, silicio y boro, mientras que Y es un grupo hidrolizable, mientras que

ii) en al menos una etapa posterior, se desarrollan las ramificaciones que absorben UV haciendo reaccionar dos grupos  $\text{-B-NH}_2$  grupos con un ácido carboxílico o derivado de ácido carboxílico que comprende una de las siguientes estructuras químicas:



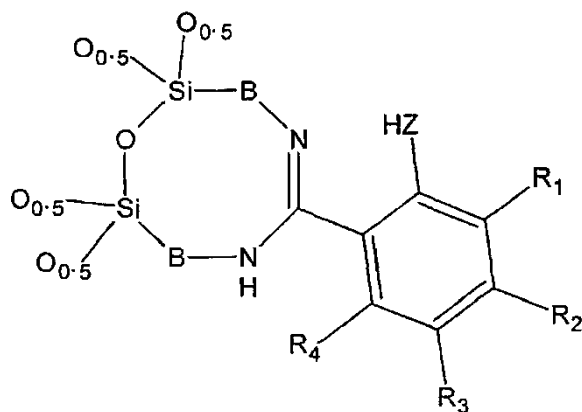
en las que  $\text{R}_1\text{-R}_4$  se eligen de grupos como hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{24}$  saturado o insaturado no sustituido, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{24}$  saturado o insaturado sustituido, arilo sustituido o no sustituido, halógeno, hidroxilo, amina sustituida o no sustituida, carbonilo alifático o aromático, mientras que uno o más de los átomos de carbono en dichas cadenas puede sustituirse por los elementos oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, silicio y boro, o en las que  $\text{R}_1\text{-R}_4$  se eligen de productos de condensación o productos de adición de uno o más tipos de compuestos químicos tales como ácidos, alcoholes, fenoles, aminas, aldehídos o epóxidos y en las que  $\text{R}_1\text{-R}_4$  pueden formar estructuras de anillo aromático sustituidas o no sustituidas que junto con el anillo aromático existente forman una estructura de anillo aromático más grande que fenilo, en las que M, Z se eligen de O, N, S y en las que  $\text{R}_5\text{-R}_7$  se eligen de  $\text{R}_1\text{-O}$ ,  $\text{R}_1\text{R}_2\text{N}$  o  $\text{R}_1\text{-S}$ .

En el método según la invención, algunos grupos  $\text{-B-NH}_2$  pueden reaccionar en parejas con un ácido carboxílico o un derivado de ácido carboxílico mientras que los grupos  $\text{-B-NH}_2$  restantes reaccionan completa o parcialmente de manera individual con ácidos carboxílicos o derivados de ácido carboxílico.

En algunas realizaciones del método de la invención, que también pueden preferirse, los grupos  $\text{-B-NH}_2$  se hacen reaccionar químicamente sólo parcialmente con un ácido carboxílico o un derivado de ácido carboxílico mientras que el resto de grupos  $\text{-B-NH}_2$  reaccionan completa o parcialmente en reacciones de adición o sustitución conocidas *per se* para unir al menos un tipo de estabilizador al polímero híbrido orgánico/inorgánico particulado polirramificado y que en tales reacciones se usan compuestos reactivos, incluyendo pero sin limitarse a epóxidos, derivados de ácido cíclicos y no cíclicos, isocianatos bloqueados y no bloqueados, compuestos con dobles enlaces reactivos, aldehídos, cetonas y compuestos donadores de protones que comprenden o están unidos a estabilizadores y grupos de estabilización adecuados, incluyendo, pero sin limitarse a, antioxidantes y/o eliminadores de radicales, incluyendo pero sin limitarse a, fenoles, fenoles 2,6-sustituidos, compuestos que contienen 2,6,6,6-tetrametilpiperidina y en los que el más de un grupo  $\text{-B-NH}_2$  opcional se unen a un determinado estabilizador.

Según una realización particularmente preferida de la invención B es propileno, Z es oxígeno mientras que  $\text{R}_1\text{-R}_4$  son hidrógeno.

El aditivo protector frente a la luz de la presente invención a base de un polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado que puede fabricarse mediante un procedimiento sol-gel en el que el producto de sol-gel está compuesto completa o parcialmente por la estructura química básica:



5 en la que  $R_1$ - $R_4$  se eligen de grupos como hidrógeno, alquilo  $C_1$ - $C_{24}$  saturado o insaturado no sustituido, alquilo  $C_1$ - $C_{24}$  saturado o insaturado sustituido, arilo sustituido o no sustituido, halógeno, hidroxilo, amina sustituida o no sustituida, carbonilo alifático o aromático, mientras que uno o más de los átomos de carbono en dichas cadenas pueden sustituirse por los elementos oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, silicio y boro, o en la que  $R_1$ - $R_4$  se eligen de productos de condensación o productos de adición de uno o más tipos de compuestos químicos tales como ácidos, alcoholes, fenoles, aminas, aldehídos o epóxidos y en la que  $R_1$ - $R_4$  pueden formar estructuras de anillo aromático sustituidas o no sustituidas que junto con el anillo aromático existente forman una estructura de anillo aromático más grande que fenilo, en la que M, Z se eligen de los elementos oxígeno, nitrógeno y azufre.

10 Se prefiere particularmente que B sea propileno, Z sea oxígeno y  $R_1$ - $R_4$  sean todos hidrógeno. El polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado fabricado según la reivindicación 1 o el aditivo protector frente a la luz tal como se define mediante la reivindicación 9 son útiles como aditivo funcional en termoplásticos, plásticos termoestables o composiciones. Tal uso puede incluir combinaciones con otros aditivos funcionales, aditivos típicos de especie y tipo conocidos *per se*, tales como antioxidantes, eliminadores de radicales, filtros UV, estabilizadores del procedimiento, colorantes.

15 Se ha encontrado que los termoplásticos, plásticos termoestables o composiciones que contienen el polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado presentan menos fuga de componentes o productos de degradación que termoplásticos, plásticos termoestables o composiciones correspondientes, que carecen del polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado. Los componentes que presentan fugas reducidas son adecuados como aditivos protectores frente a la luz.

20 Los componentes que pueden experimentar fugas de termoplásticos, plásticos termoestables o composiciones de materiales incluyen, por ejemplo, aditivos de polímero tales como estabilizadores, eliminadores de radicales, facilitadores del procedimiento y colorantes.

25 El polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado fabricado según el primer aspecto de la presente invención o el aditivo protector frente a la luz según el segundo aspecto de la presente invención son útiles como aditivos funcionales en poliolefinas, opcionalmente en combinación con un prodegradante.

30 El polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado fabricado según el primer aspecto de la invención o el aditivo protector frente a la luz según el segundo aspecto de la invención son útiles como componente en lociones de bronceado u otros productos cosméticos.

35 El polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado fabricado según el primer aspecto de la presente invención o el aditivo protector frente a la luz según el segundo aspecto de la invención son útiles como componentes en productos adhesivos, lacas y productos que forman recubrimientos.

40 El polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado fabricado según el primer aspecto de la presente invención o el aditivo protector frente a la luz según el segundo aspecto de la invención son útiles en composiciones en las que se incluye agua como disolvente o agente de dispersión.

45 Materiales termoplásticos que comprenden el aditivo protector frente a la luz según el segundo aspecto de la presente invención o un polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado fabricado según el primer aspecto de la invención también forman parte de la presente invención. También lo forma cualquier producto fabricado mediante un material termoplástico de este tipo cuando se procesa con soplado de película o extrusión de lámina con película o lámina como productos finales o productos intermedios, a continuación en el presente documento película bis-orientada. Tales productos incluyen normalmente bolsas de la compra, láminas colectoras de luz solar, otros tipos de láminas usadas para fines agrícolas, envases de productos alimenticios, otros envases, y otros tipos de bolsas y sacos.

Se incluyen también como parte de la invención productos de termoplásticos tal como se describieron anteriormente y que se procesan con moldeo por inyección para dar productos finales o intermedios moldeados por inyección. Tales productos incluyen normalmente envases para productos alimenticios, otros envases, artículos desechables para el hogar o la industria o para su uso junto con productos alimenticios y/o bebidas.

Se incluyen además como parte de la invención productos de termoplásticos tal como se describieron anteriormente y que se procesan con técnicas de termoconformación para dar productos finales o intermedios termoconformados. Tales productos incluyen normalmente envases para productos alimenticios, otros envases, artículos desechables para el hogar o la industria o para su uso junto con productos alimenticios y/o bebidas.

Se incluyen también como parte de la presente invención productos de termoplásticos tal como se describieron anteriormente y que se procesan por medio de extrusión para dar productos finales o intermedios extruidos. Tales productos incluyen normalmente productos para fines industriales, fines de construcción, a continuación en el presente documento transporte, industria de la construcción, productos fibrosos, productos conformados en banda, a continuación en el presente documento productos tejidos y no tejidos.

Finalmente se incluyen como parte de la presente invención productos de materiales termoplásticos tal como se mencionaron anteriormente y que se procesan por medio de moldeo por soplado para dar productos finales o intermedios moldeados por soplado. Tales productos incluyen normalmente envases para productos alimenticios, otros envases, artículos desechables para el hogar o la industria o para su uso junto con productos alimenticios y/o bebidas.

## Ejemplos

### Experimento 1

Fabricación de un polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado, adecuado como aditivo protector frente a la luz, mediante un procedimiento sol-gel en un reactor de 5 litros (primera etapa del procedimiento total).

Un reactor de 5 litros (NORMAG Labor.- und Prozesstechnik, Imenau, Alemania) con una camisa de calentamiento de temperatura ajustable, un agitador, un termómetro, un embudo de goteo, un refrigerante vertical con cabeza de columna para intercambio rápido entre reflujo y destilación, y conexión a vacío (bomba de membrana), se ajusta a 2801 gramos (12,7 moles) de  $\gamma$ -aminopropiltrietoxisilano (DYNASYLAN® AMEO, Degussa AG, Alemania). Se añadió una mezcla de 821 gramos (7,6 moles) de 2-butoxietanol (DOWANOL EB, Dow Chemical, EE.UU.) y se añadieron 296 gramos (16,4 moles) de agua y 6 gramos de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina (Aldrich, Noruega). Se calentó la mezcla resultante con reflujo durante 45 minutos. Se eliminaron entonces los reactantes o productos de reacción volátiles mediante destilación a vacío a temperaturas en la mezcla de reacción de entre 110°C y 160°C y un gradiente de vacío de desde aproximadamente 1000 mbar hasta menos de 20 mbar. Se termina la destilación cuando la presión en el matraz redondo ha alcanzado 20 mbar o menos durante 10 minutos. Se recogieron aproximadamente 2334 ml de destilado. El producto de reacción es un líquido incoloro transparente con color de Gardner = 1 (escala de color de Gardner / norma ASTM D1544).

### Experimento 2

Fabricación de polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado adecuado como aditivo protector frente a la luz mediante una reacción del producto intermedio de la primera etapa del procedimiento total (experimento 1) con un derivado de ácido carboxílico aromático (una etapa adicional del procedimiento total).

Se añadieron 600 gramos de monobutil éter de dietilenglicol [112-34-5] a 600 gramos del producto del experimento 1. Se calienta la mezcla hasta 70°C. Entonces se añadieron 480 gramos de salicilato de metilo [119-36-8] y se calentó la mezcla de reacción hasta 90°C durante tres horas. Tras enfriamiento, el producto es un gel viscoso.

### Experimento 3

Fabricación de un polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado adecuado como aditivo protector frente a la luz mediante reacción del producto intermedio de la primera etapa del procedimiento total (experimento 1) con derivado de ácido carboxílico aromático (dos etapas adicionales (etapas dos y tres) del procedimiento total).

Se disuelven 122 gramos de éster hexadecílico del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoico [067845-93-6] en 1000 gramos de metanol. Se añaden 375 gramos del producto del experimento 1. Se calienta la mezcla hasta 70°C. Entonces se añaden 181 gramos de salicilato de metilo y se calienta la mezcla de reacción hasta 90°C durante tres horas. Tras enfriamiento, se forman cristales blancos que se lavan con metanol y se secan.

### Experimento 4

Fabricación de un polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado adecuado como aditivo protector frente a la luz mediante reacción del producto intermedio de la primera etapa del procedimiento total (experimento 1) con un derivado de ácido carboxílico aromático (etapa dos del procedimiento total).

5 Se introdujeron 18,1 gramos de salicilato de metilo en un matraz redondo de tres bocas de 500 ml equipado con camisa de calentamiento, termómetro, refrigerante de reflujo/destilación y embudo de goteo. Se añadieron 200  
10 gramos de 2-butoxietanol al matraz redondo y se calentó su contenido hasta 120°C. Se dispersaron 140 gramos del producto del experimento 1 en 14,0 gramos de xileno y se añadió al matraz redondo a través del embudo de goteo en un plazo de diez minutos. Se agitó la mezcla de reacción a 120°C durante 1 hora. Entonces se calentó la mezcla de reacción hasta 180-200°C y se eliminaron por destilación el metanol y 2-butoxietanol. El producto en el matraz redondo era una masa amarilla que se endureció cuando se enfrió y que era completamente soluble en 2-butoxietanol.

#### 15 Experimento 5

Fabricación de un polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado adecuado como aditivo protector frente a la luz mediante reacción del producto intermedio de la primera etapa del procedimiento total (experimento 1) con un derivado de ácido carboxílico aromático (etapa dos del procedimiento total).

20 Se introdujeron 20,0 gramos de éster metílico del ácido 4-metoxisalicílico en un matraz redondo de tres bocas de 500 ml equipado con camisa de calentamiento, termómetro, refrigerante de reflujo/destilación y embudo de goteo. Se añadieron 200 gramos de 2-butoxietanol al matraz redondo y se calentó su contenido hasta 120°C. Se dispersaron 14,0 gramos del producto del experimento 1 en 14,0 gramos de xileno y se añadió al matraz redondo a través del embudo de goteo en un plazo de 10 minutos. Se agitó la mezcla de reacción a 120°C durante 1 hora.  
25 Entonces se calentó la mezcla de reacción hasta 180-200°C y se eliminaron por destilación el metanol y 2-butoxietanol. El producto en el matraz redondo era una masa amarilla que se endureció tras enfriamiento y que era completamente soluble en 2-butoxietanol.

#### 30 Experimento 6

Fabricación de un polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado adecuado como aditivo protector frente a la luz mediante reacción del producto intermedio de la primera etapa del procedimiento total (experimento 1) con un derivado de ácido carboxílico aromático (etapa dos del procedimiento total).

35 Se introdujeron 54,0 gramos de salicilato de metilo en un matraz redondo de tres bocas de 500 ml equipado con camisa de calentamiento, termómetro, refrigerante de reflujo/destilación y embudo de goteo. Se añadieron 120 gramos de 2-butoxietanol al matraz redondo y se calentó su contenido hasta 120°C. Se dispersaron 26,8 gramos del producto del experimento 1 en 8,0 gramos de xileno, 8,0 gramos de etanol y 42 gramos de 2-butoxietanol y se añadió al matraz redondo a través del embudo de goteo en un plazo de 10 minutos. Se agitó la mezcla de reacción a 120°C durante 1 hora. Entonces se calentó la mezcla de reacción hasta 180-200°C y se eliminaron por destilación el metanol y 2-butoxietanol. Se eliminaron residuos de componentes volátiles mediante destilación a vacío a 180-200°C y 20 mbar. El producto en el matraz redondo era una masa amarilla que se endureció tras enfriamiento dando agujas de aproximadamente 1 mm de grosor y 20 cm de longitud.

#### 45 Experimento 7

Caracterización del efecto de filtro UV (efecto de absorción de UV)

50 Se caracterizó el efecto de filtro UV del polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado adecuado como aditivo protector frente a la luz midiendo la transmisión total en el intervalo de longitud de onda de 300-400 nm de disoluciones de 8 gramos de polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado en 100 gramos de 2-butoxietanol. Se usó un espectrofotómetro UV-VIS con detector de red de diodos (Hewlett Packard HP 8453). Se midieron las disoluciones en cubetas de cuarzo de 10 mm. Se puso a cero el espectrofotómetro UV-VIS midiendo una cubeta de cuarzo de 10 mm llena de aire. El espectrofotómetro UV-VIS proporciona la transmisión como un valor numérico de desde el 0% hasta el 100% con una resolución de 1 nm. Se calculó la transmisión total sumando todos los valores numéricos desde 300-400 nm. Si el contenido en la cubeta de cuarzo es útil como aditivo protector frente a la luz, la suma es un número significativamente menor de 10000. Si el contenido de la cubeta de cuarzo es poco adecuado como aditivo protector frente a la luz la suma es un número bastante próximo a 10.000.

60 Además del polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado adecuado como aditivo protector frente a la luz, se midieron los reactantes, disolventes y materiales de referencia. En la tabla 1, se muestran los resultados.

65

Tipo	Nombre	Transmisión total
Polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado (material de partida)	del experimento 1	10818
Polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado	del experimento 2	1046
Polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado	del experimento 3	1569
Polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado	del experimento 4	10
Polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado	del experimento 5	807
polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado	del experimento 6	736
disolvente	2-butoxietanol	11023
referencia (material de partida)	Salicilato de metilo	4780
referencia (material de partida)	Éster metílico del ácido 4-metoxisalicílico [2237-36-7]	6473
referencia	Salicilamida (2-hidroxi-benzamida) [65-45-2]	3712
referencia	Chimasorb 81 (Ciba Specialty Chemicals, Suiza)	3

5 Los resultados muestran que el polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado adecuado como aditivo protector frente a la luz puede tener un buen efecto de filtro UV. El polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado adecuado como aditivo protector frente a la luz fabricado en el experimento 4 presenta un efecto de filtro UV comparable al filtro UV comercial Chimasorb 81.

10 El polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado adecuado como aditivo protector frente a la luz fabricado en el experimento 4 presenta un efecto de filtro UV significativamente mejor que los materiales de partida, el polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado fabricado en el experimento 1 y el salicilato de metilo. Esto muestra que el efecto de filtro UV no puede explicarse por el efecto de filtro UV en los materiales de partida. El efecto de filtro UV se forma principalmente en la etapa dos del procedimiento total.

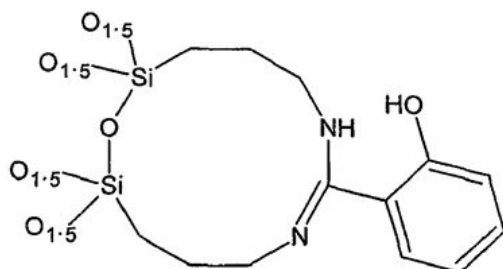
15 El polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado adecuado como aditivo protector frente a la luz fabricado en el experimento 4 presenta un efecto de filtro UV significativamente mejor que la amida salicílica de referencia. Esto indica que el efecto de filtro UV no puede explicarse por una conversión de los grupos amino funcionales en el polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado de material de partida fabricado en el experimento 1 en grupos amida salicílica.

#### 20 Experimento 8

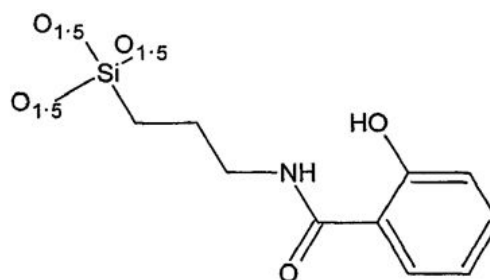
El polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado adecuado como aditivo protector frente a la luz fabricado en el experimento 4 por medio de espectroscopía de  $^1\text{H}$ -RMN. El espectrómetro de RMN era del tipo Gemini 300 MHz (Varian Inc., EE.UU.). Se usó cloroformo deuterado como disolvente.

25 El espectro de  $^1\text{H}$ -RMN tiene picos de resonancia amplios, lo que es típico para los compuestos poliméricos disueltos en cloroformo. Los picos de resonancia están en el intervalo de 6,6 ppm - 8 ppm (resonancias de  $^1\text{H}$  aromáticos) y 0,5 ppm - 3,4 ppm (resonancias de  $^1\text{H}$  alifáticos).

30 La reacción realizada en el experimento 4 puede conducir a los siguientes elementos estructurales.



Estructura A



Estructura B

5 La estructura B se forma mediante una reacción entre uno de los grupos amino funcionales en el polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado de material de partida fabricado en el experimento 1 con grupo éster carboxílico en salicilato de metilo. La estructura B puede convertirse en la estructura A si otro de los grupos amino funcionales en el polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado de material de partida fabricado en el experimento 1 reacciona con el grupo amida carboxílica de la estructura B.

Se calcularon los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de la estructura A y la estructura B con software de predicción de  $^1\text{H}$ -RMN (Advanced Chemistry Development Inc., Toronto, Canadá, <http://www.acdlabs.com>)

10 Las resonancias de  $^1\text{H}$  aromáticos en la estructura A se encuentran entre 6,8 ppm y 8,0 ppm. Las resonancias de  $^1\text{H}$  aromáticos en la estructura B se encuentran entre 6,8 ppm y 7,5 ppm. Esto muestra que la estructura A está presente en el polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado, adecuado como aditivo protector frente a la luz, fabricado en el experimento 4. Una comparación de las áreas en las resonancias de  $^1\text{H}$  aromáticos y resonancias de  $^1\text{H}$  alifáticos implica que el polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado, adecuado como aditivo protector frente a la luz, fabricado en el experimento 4, está compuesto generalmente por el 50% de la estructura A y el 50% de la estructura B. La estructura A, que tiene una estructura química de tipo amidina, tiene una transmisión total menor desde 300 hasta 400 nm que la estructura química correspondiente de tipo amida, en la estructura B (Hans Zweifel (ed), "Plastic additives handbook", Hanser, Múnich, 2000). Por tanto, el resultado del experimento 7 apoya la conclusión de la presencia de la estructura A en el polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado adecuado como aditivo protector frente a la luz fabricado en el experimento 4.

#### Experimento 9

25 Fabricación de una mezcla madre a base de polipropileno y polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado adecuado como aditivo protector frente a la luz.

30 Se extruyeron 57,0 gramos de polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado adecuado como aditivo protector frente a la luz fabricado en el experimento 6, 30,8 gramos de Brij 76 (Aldrich, Noruega), 5,6 gramos de mezcla madre 9-9241 (Nor-X Industry AS, Noruega) y 650 gramos de copolímero al azar de polipropileno no estabilizado R 305 (Nor-X Industry AS, Noruega), en una prensa extrusora de doble husillo (Clextral) a 200°C y un tiempo de retención de 60-70 segundos. Se denominó el producto MB 0.

Se extruyó MB 0 y se granuló una vez más y se denominó el producto MB 1.

35 Se mezclaron 348 gramos de MB 0 con 28 gramos del aditivo protector frente a la luz comercial Cyasorb UV-3529 (Cytec Inc., EE.UU.). Se extruyó la mezcla y se granuló y se denominó el producto MB 2.

#### Experimento 10

40 Fabricación de varillas de tensión de polipropileno.

Tipplen K948	copolímero de bloque de polipropileno	TVK, Hungría
MB 1	mezcla madre con aditivo protector frente a la luz	Experimento 9
MB 2	mezcla madre con aditivo protector frente a la luz	Experimento 9
9-9233 / 9-9241	mezcla madre con prodegradante	Nor-X Industry AS, Noruega

45 Mezclas madres con prodegradantes como 9-9233/9-9241 contribuyen a la rápida degradación de termoplásticos inducida por la luz (documentos WO 2004094516, WO 2006043827).

Tabla 2

número de varilla de tensión	Tipplen K948	MB 1	MB 2	9-9233/9-9241
<b>60927-K948-01</b>	100,00%	0,00%	0,00%	0,00%
<b>60927-K948-02</b>	93,75%	6,25%	0,00%	0,00%
<b>60927-K948-03</b>	91,75%	6,25%	0,00%	2,00%
<b>60927-K948-04</b>	93,75%	0,00%	6,25%	0,00%
<b>60927-K948-05</b>	91,75%	0,00%	6,25%	2,00%
<b>60927-K948-06</b>	98,00%	0,00%	0,00%	2,00%

50 Se combinaron en seco los componentes de la tabla 2 y se fabricaron varillas de ensayo moldeadas por inyección según la norma ASTM D3641. Se usaron posteriormente las varillas de ensayo para ensayos de resistencia a la tracción.

#### Experimento 11

Fabricación de lámina de polietileno

FA6220	LDPE (polietileno de baja densidad)	Borealis AS, Noruega
MB 1	mezcla madre con aditivo protector frente a la luz	Experimento 9
MB 2	mezcla madre con aditivo protector frente a la luz	Experimento 9
9-9233/9-9241	mezcla madre con prodegradante	Nor-X Industry AS, Noruega

Tabla 3

número de lámina	FA6220	MB 1	MB 2	9-9233/9-9241
<b>60928-01</b>	100,00%	0,00%	0,00%	0,00%
<b>60928-02</b>	95,00%	5,00%	0,00%	0,00%
<b>60928-03</b>	95,00%	0,00%	5,00%	0,00%
<b>60928-04</b>	93,00%	5,00%	0,00%	2,00%
<b>60928-05</b>	93,00%	0,00%	5,00%	2,00%
<b>60928-06</b>	98,00%	0,00%	0,00%	2,00%
<b>60928-07</b>	98,00%	2,00%	0,00%	0,00%
<b>60928-08</b>	96,00%	2,00%	0,00%	2,00%
<b>60928-09</b>	90,00%	10,00%	0,00%	0,00%
<b>60928-10</b>	88,00%	10,00%	0,00%	2,00%

Se combinaron en seco los componentes de la tabla 3 y produjo una película por soplado en una máquina de soplado de película de trabajo. Las películas tenían un grosor de 10-20 µm.

10 Experimento 12

Ensayos mecánicos y de envejecimiento en condiciones aceleradas de varillas de ensayo de polipropileno

15 Se sometieron varillas de ensayo preparadas según el experimento 10 a envejecimiento en condiciones aceleradas según la norma ISO 4892-3 en un medidor de exposición a la intemperie Atlas UVCON (Atlas Inc., EE.UU.) equipado con lámparas de fluorescencia UVA 340. Los ciclos de ensayo comprendían 4 horas de radiación UV con calentamiento en seco hasta 70°C, 30 minutos de pulverización de agua a 10-12°C y 3 horas 30 minutos de condensación a 50°C.

20 Se sometieron a ensayo las varillas de ensayo con respecto a la resistencia a la tracción según la norma ASTM D638 en diversos puntos en el tiempo. Los resultados de los ensayos de resistencia a la tracción se describen en forma de resistencia a la tracción máxima [MPa]. La tabla 4 muestra los resultados de este ensayo.

Tabla 4

Número de varilla de tensión	resistencia a la tracción máx. / 0 horas de envejecimiento	resistencia a la tracción máxima / 72 horas de envejecimiento	resistencia a la tracción máxima / 0240 horas de envejecimiento
<b>60927-K948-01</b>	22,76±0,49	24,29±0,72	12,41±1,83
<b>60927-K948-02</b>	23,48±0,60	24,10±0,43	17,59±0,92
<b>60927-K948-03</b>	22,21±0,31	21,48±0,90	17,51±1,46
<b>60927-K948-04</b>	22,66±0,46	23,59±0,41	23,91±0,44
<b>60927-K948-05</b>	23,22±0,19	23,64±0,36	23,80±0,30
<b>60927-K948-06</b>	22,72±0,67	17,57±1,16	12,02±1,36

Los resultados muestran que el polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado fabricado según la presente invención es adecuado como aditivo protector frente a la luz para termoplásticos solo o en combinación con otros aditivos protectores frente a la luz.

30 Los resultados también muestran que un polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado fabricado según la presente invención es adecuado como aditivo protector frente a la luz para reducir la tasa de degradación de termoplásticos que contienen al menos un prodegradante.

35 Experimento 13

Ensayos mecánicos y de envejecimiento en condiciones aceleradas de lámina de polietileno

40 Se cortaron las películas preparadas según el experimento 11 en tiras de 10 mm de ancho en paralelo a la dirección de soplado de lámina. Se sometieron las tiras de película a envejecimiento en condiciones aceleradas según la



norma ISO 4892-3 en un medidor de exposición a la intemperie Atlas UVCON (Atlas Inc., EE.UU.), equipado con lámparas de fluorescencia UVA-340. El ciclo de ensayo comprendía 4 horas de radiación UV con calentamiento en seco hasta 70°C, 30 minutos de pulverización de agua a 10-12°C y 3 horas 30 minutos de condensación a 50°C.

- 5 Se sometieron a ensayo las tiras de película con respecto a la resistencia a la tracción en diversos puntos en el tiempo. Los resultados de los ensayos de resistencia a la tracción se describen en forma de resistencia a la tracción máxima [MPa]. La tabla 5 muestra los resultados de estos ensayos de resistencia a la tracción.

número de lámina	resistencia a la tracción máx. / 0 horas de envejecimiento	resistencia a la tracción máx. / 0 horas de envejecimiento
60928-01	8,64±1,16	6,09±0,45
60928-02	9,01±3,20	6,78±0,59
60928-03	10,26±4,12	7,68±3,38
60928-04	8,70±1,01	4,39±1,73
60928-05	8,78±3,19	4,01±0,72
60928-06	12,59±6,60	3,18±1,52
60928-07	6,54±3,75	4,83±1,59
60928-08	6,82±3,83	4,49±1,19
60928-09	15,13±8,81	8,45±3,48
60928-10	13,34±6,65	8,47±0,71

- 10 Los resultados muestran que el polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado fabricado según la invención es adecuado como aditivo protector frente a la luz para termoplásticos solo o en combinación con otros aditivos protectores frente a la luz.

- 15 Los resultados también muestran que un polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado fabricado según la invención es adecuado como aditivo protector frente a la luz para reducir la tasa de degradación de termoplásticos que contienen al menos un prodegradante.

Experimento 14

- 20 Mezclas que contienen agua con polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado adecuado como aditivo protector frente a la luz

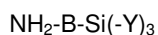
- 25 Se añadieron gotas de agua a una disolución de 2,04 gramos de polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado adecuado como aditivo protector frente a la luz fabricado en el experimento 6 en 2-butoxietanol (18,7% v/v). Tras la adición de 1,0 gramos de agua se mantenía todavía una disolución transparente. Esta disolución tenía una transmisión total de 139 medida de la manera descrita en el experimento 7.

- 30 Esto muestra que el polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado adecuado como aditivo protector frente a la luz según la presente invención es útil como absorbente de UV en combinaciones acuosas.

## REIVINDICACIONES

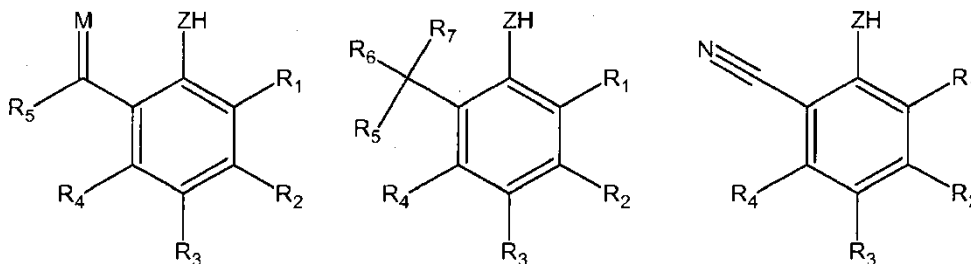
1. Método para la fabricación de un polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado adecuado como aditivo protector frente a la luz en un procedimiento total que comprende un procedimiento sol-gel en el que se hacen reaccionar compuestos de metal hidrolizables con grupos amino funcionales por medio de hidrólisis y condensación, caracterizado porque el procedimiento total comprende al menos una etapa adicional en la que se hacen reaccionar uno o más de dichos grupos amino funcionales con un derivado de ácido carboxílico aromático que comprende un grupo con una capacidad de donación de protones en la posición orto con respecto al grupo de derivado de ácido carboxílico, mientras que el procedimiento sol-gel comprende al menos dos etapas en una secuencia cronológica definida,

i) siendo la primera etapa la formación de un núcleo bajo hidrólisis y condensación controladas con un silano de fórmula:



en la que B es un grupo de unión elegido de alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> saturado o insaturado, arileno sustituido o no sustituido, en los que las cadenas de carbono pueden incluir una o más ramificaciones y/o uno o más átomos de carbono pueden sustituirse por los elementos oxígeno, nitrógeno, azufre, silicio y boro, mientras que Y es un residuo hidrolizable,

ii) desarrollándose en al menos una etapa posterior ramificaciones que absorben UV haciendo reaccionar dos grupos B-NH<sub>2</sub> con un ácido carboxílico o derivado de ácido carboxílico que comprende una de dichas estructuras químicas:



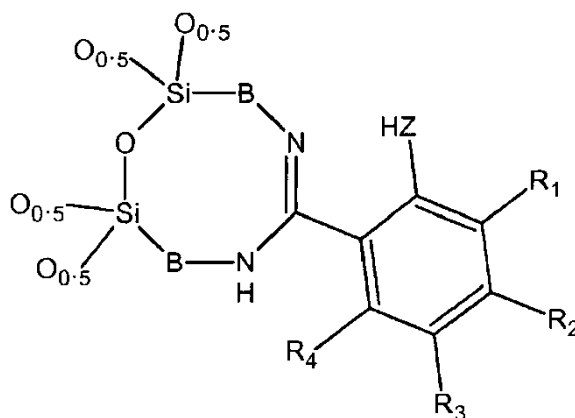
en las que R<sub>1</sub>-R<sub>4</sub> se eligen de grupos tales como hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> saturado o insaturado no sustituido, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> saturado o insaturado sustituido, arilo sustituido o no sustituido, halógeno, hidroxilo, amina sustituida o no sustituida, carbonilo alifático o aromático, mientras que uno o más átomos de carbono en las cadenas de carbono de dichos compuestos pueden sustituirse por uno o más elementos elegidos de oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, silicio y boro, o en las que R<sub>1</sub>-R<sub>4</sub> se eligen de los productos de condensación o productos de adición de uno o más tipos de composiciones químicas tales como ácidos, alcoholes, fenoles, aminas, aldehídos o epóxidos y en las que R<sub>1</sub>-R<sub>4</sub> pueden formar estructuras de anillo aromático sustituidas o no sustituidas que junto con el anillo aromático existente forman una estructura de anillo más grande que fenilo, mientras que M, Z se eligen de O, N, S y en las que R<sub>5</sub>-R<sub>7</sub> se eligen de R<sub>1</sub>-O, R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>N o R<sub>1</sub>-S.

2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido carboxílico o derivado de ácido carboxílico se elige de modo que el polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado adecuado como aditivo protector frente a la luz es dispersable en agua.
3. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dos o más de R<sub>1</sub>-R<sub>4</sub> pueden contribuir a extender la estructura de anillo aromático para dar una estructura de anillo con más de 6 electrones π.
4. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque algunos grupos -B-NH<sub>2</sub> se hacen reaccionar en parejas con ácidos carboxílicos o derivados de ácido carboxílico y los restantes grupos -B-NH<sub>2</sub> se hacen reaccionar completa o parcialmente de manera individual con ácidos carboxílicos o derivados de ácido carboxílico.
5. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque los grupos -B-NH<sub>2</sub> se hacen reaccionar sólo parcialmente de modo que dos grupos -B-NH<sub>2</sub> reaccionan químicamente con un ácido carboxílico o un derivado de ácido carboxílico y los restantes grupos -B-NH<sub>2</sub> reaccionan completa o parcialmente en reacciones de adición y/o sustitución conocidas *per se* para unir al menos un tipo de estabilizador a un polímero híbrido orgánico/inorgánico particulado, polirramificado y porque en tales reacciones se usan compuestos selectivos incluyendo pero sin limitarse a epóxidos, derivados de ácido cíclicos y no cíclicos, isocianatos bloqueados y no bloqueados, compuestos con dobles enlaces reactivos, aldehídos, cetonas y

compuestos donadores de protones que comprenden o que están unidos a estabilizadores y grupos de estabilización adecuados, incluyendo pero sin limitarse a antioxidantes y/o eliminadores de radicales, que comprenden pero no se limitan a fenoles, fenoles 2,6-sustituídos, compuestos que comprenden 2,2,6,6-tetrametilpiperidina y en los que posiblemente más de un grupo  $-B-NH_2$  puede unirse a un determinado estabilizador.

6. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizado porque B es propileno, Z es oxígeno,  $R_1$ - $R_4$  son hidrógeno.

7. Aditivo protector frente a la luz a base de un polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado fabricado mediante un procedimiento sol-gel, caracterizado porque el producto de sol-gel está compuesto completa o parcialmente por la estructura química básica:



en la que B es un grupo de unión elegido de alquileno  $C_1$ - $C_{18}$  saturado o insaturado, arileno sustituido o no sustituido, incluyendo opcionalmente las cadenas de carbono del grupo de unión una o más ramificaciones y/o uno o más átomos de carbono que están sustituidos opcionalmente por los elementos oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, silicio y boro mientras que  $R_1$ - $R_4$  se eligen de grupos tales como hidrógeno, alquilo  $C_1$ - $C_{24}$  saturado o insaturado no sustituido, alquilo saturado o insaturado sustituido, arilo sustituido o no sustituido, halógeno, hidroxilo, amina sustituida o no sustituida, carbonilo alifático o aromático, estando sustituido opcionalmente uno o más de los átomos de carbono por los elementos oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, silicio y boro, o en la que  $R_1$ - $R_4$  se eligen de los productos de condensación o productos de adición de uno o más tipos de composiciones químicas tales como ácidos, alcoholes, fenoles, aminas, aldehídos o epóxidos y en la que  $R_1$ - $R_4$  pueden formar estructuras de anillo aromático sustituidas o no sustituidas que junto con el anillo aromático existente forman una estructura de anillo más grande que fenilo, mientras que M, Z se eligen de los elementos oxígeno, nitrógeno y azufre.

8. Aditivo protector frente a la luz según la reivindicación 7, caracterizado porque B es propileno, Z es oxígeno,  $R_1$ - $R_4$  son hidrógeno.

9. Uso de un polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado fabricado según la reivindicación 1 o un aditivo protector frente a la luz definido por la reivindicación 7 como aditivo funcional en termoplásticos, plásticos termoestables o composiciones de material.

10. Uso según la reivindicación 9, en combinación con otros aditivos funcionales.

11. Uso según la reivindicación 10, en el que los otros aditivos funcionales se eligen de antioxidantes, eliminadores de radicales, filtros UV, estabilizadores del procedimiento y colorantes.

12. Uso según la reivindicación 9, en el que los termoplásticos, plásticos termoestables o composiciones de material que comprenden el polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado presentan menos fuga de componentes o productos de degradación que termoplásticos, plásticos termoestables o composición de material correspondientes que no comprenden tal polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado.

13. Material termoplástico, caracterizado porque comprende un aditivo protector frente a la luz según la reivindicación 7 o un polímero híbrido orgánico/inorgánico polirramificado fabricado según la reivindicación 1.