(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 627 114**

(51) Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)
C08J 3/20 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.11.2011 PCT/EP2011/070468**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **24.05.2012 WO12066126**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.11.2011 E 11784509 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.03.2017 EP 2640775**

(54) Título: **Composición estabilizada que comprende homopolímeros o copolímeros de etileno y antioxidantes naturales**

(30) Prioridad:

18.11.2010 IT MI20102136

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.07.2017

(73) Titular/es:

VERSALIS S.P.A. (100.0%)
Piazza Boldrini 1
20097 San Donato Milanese (MI), IT

(72) Inventor/es:

CARFAGNA, COSIMO;
CERRUTI, PIER FRANCESCO;
RENZI, ADOLFO IZZO;
PERSICO, PAOLA y
MASI, FRANCESCO

(74) Agente/Representante:

ELZABURU SLP, .

ES 2 627 114 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

Composición estabilizada que comprende homopolímeros o copolímeros de etileno y antioxidantes naturales

La presente invención se refiere a una composición estabilizada que comprende homopolímeros o copolímeros de etileno y antioxidantes naturales.

Más específicamente, la presente invención se refiere a una composición estabilizada según la reivindicación 1 que comprende al menos un homopolímero o un copolímero de etileno, de 1% en peso a 2% en peso con respecto al peso total de dicha composición estabilizada de al menos un tocoferol o su análogo y de 0,1% en peso a 0,1% en peso a 1,5% en peso con respecto al peso total de dicha composición estabilizada de al menos un compuesto que contiene azufre, seleccionado entre glutatión, ácido α-lipoico, acetil-cisteína.

La presente invención también se refiere a productos finales obtenidos a partir de dicha composición estabilizada.

Además, la presente invención se refiere a una composición estabilizante que comprende al menos un tocoferol o su análogo y al menos un compuesto que contiene azufre seleccionado entre glutatión, ácido α-lipoico, acetil cisteína, así como su uso en la estabilización de homopolímeros o copolímeros de etileno.

Se sabe que la exposición al oxígeno atmosférico que provoca procesos de oxidación, combinada con la acción de la temperatura y de la luz solar, provoca una serie de cambios estructurales en la cadena principal y/o en las cadenas laterales de los polímeros orgánicos, provocando su degradación. Dicha degradación provoca un deterioro de las propiedades fisicoquímicas de los polímeros orgánicos, como, por ejemplo, una disminución de la resistencia al impacto o de la resistencia a la flexión, lo que tiene un efecto negativo sobre las propiedades macroscópicas de los productos finales.

También es conocido que los procesos de oxidación antes mencionados tienen lugar generalmente a través de un mecanismo de radicales, según el esquema siguiente:

- inicio del proceso con la formación de especies reactivas radicales;

- propagación del proceso a través de una serie de reacciones en cadena entre radicales y oxígeno disuelto en el polímero orgánico, con la formación adicional de radicales peróxido en la cadena principal y/o en las cadenas laterales de dicho polímero orgánico;

-terminación del proceso mediante la desactivación de los radicales peróxido anteriormente mencionados porinteracción entre los radicales peróxidos y la formación de enlaces covalentes estables.

Por consiguiente, para cualquier tipo de aplicación, en particular para aplicaciones de larga duración o para aplicaciones que contemplen exposición a altas temperaturas o gases atmosféricos, los polímeros orgánicos se estabilizan mediante la adición de antioxidantes primarios y de antioxidantes secundarios.

Los antioxidantes primarios, también conocidos como "eliminadores de radicales", son compuestos capaces de interceptar radicales libres dándoles un átomo de hidrógeno activo o electrones, convirtiéndolos en compuestos más estables. Los antioxidantes primarios más ampliamente utilizados son fenoles estéricamente impedidos, aminas aromáticas, aminas estéricamente impedidas.

Los antioxidantes secundarios, conocidos como "descomponedores de peróxido", son compuestos capaces de impedir la formación de radicales libres por reacción con los radicales peróxidos formados, convirtiéndolos en especies no radicales y por lo tanto no reactivas, e impidiendo la ramificación de las cadenas poliméricas. Los antioxidantes secundarios más ampliamente utilizados son fosfitos, fosfonitos, tioésteres, tiocarbamatos metálicos.

Una función adicional de los antioxidantes secundarios es regenerar antioxidantes primarios. Los antioxidantes secundarios normalmente funcionan mejor en presencia de antioxidantes primarios.

De hecho, se sabe en la técnica que la adición de un antioxidante primario (por ejemplo, un fenol estéricamente impedido) en combinación con un antioxidante secundario (por ejemplo, un fosfito o fosfonito) a un polímero orgánico, permite obtener un efecto sinérgico, Capaz de retardar significativamente el tiempo de inicio de la degradación de dicho polímero orgánico.

La estabilización de los polímeros orgánicos es uno de los campos de investigación más importante e interesante para el mundo científico e industrial. Los desarrollos futuros en este sector están siendo cada vez más influenciados por las exigencias de tipo ambiental que los estabilizadores deben satisfacer.

En particular, las restricciones ecológicas están desempeñando un papel cada vez más importante en el desarrollo de nuevos estabilizantes para los polímeros orgánicos, especialmente con respecto a los estabilizantes para polímeros orgánicos destinados al envasado de alimentos.

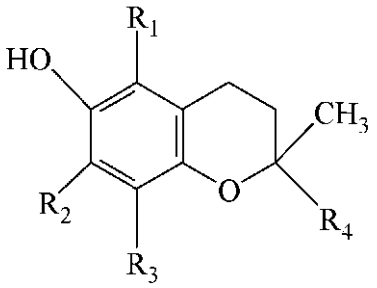
Los estabilizadores más comúnmente utilizados son generalmente compuestos sintéticos que tienen estructuras relativamente complejas (por ejemplo, fenoles estéricamente impedidos, aminas aromáticas, aminas estéricamente impedidas, fosfitos, fosfonitos). Por lo tanto, existe el problema de sus efectos potencialmente peligrosos cuando se dispersan en el medio ambiente y, en particular, cuando se usan en polímeros orgánicos destinados al envasado de alimentos. Estos estabilizadores pueden de hecho migrar directamente, o liberar subproductos, a los alimentos, alterando así las propiedades organolépticas de los mismos, o incluso creando efectos tóxicos en su uso posterior.

Incluso si se ha minimizado el riesgo de estos efectos potencialmente peligrosos, se ha desarrollado una rama de investigación para identificar compuestos de origen natural como posibles sustitutos de los antioxidantes sintéticos mencionados anteriormente, con el fin de reducir al mínimo los riesgos relacionados con su uso.

El factor limitante en el uso de antioxidantes naturales, sin embargo, es a menudo su baja estabilidad térmica. De hecho, dichos antioxidantes naturales a menudo se descomponen a las temperaturas utilizadas en el procesamiento de polímeros orgánicos.

Entre los antioxidantes naturales, se han estudiado ampliamente los tocoferoles y sus análogos, en particular el α-tocoferol o la vitamina E, que es un nutriente vitamínico esencial y vital para los seres humanos y un poderoso antioxidante liposoluble presente en muchos vegetales.

La estructura de los tocoferoles y de sus análogos se representa por la siguiente fórmula general:



(I)

donde:

R_1, R_2 y R_3, iguales o diferentes entre sí, representan un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; R4 representa un grupo de fórmula (II) o (III):

$$-CH_2(CH_2-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{CH}-CH_2)_3- \qquad \text{(II)}$$

$$-CH_2(CH_2-CH=\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}-CH_2)_3- \qquad \text{(III).}$$

En los últimos años se han realizado diversos estudios que han demostrado que el α-tocoferol tiene un efecto antioxidante también en los polímeros orgánicos. Véanse los siguientes artículos, a este respecto:

Al-Malaika et al., "The antioxidant role of α-tocopherol in polymers III. Nature of transformation products during polyolefins extrusions", publicado en Polymer Degradation and Stability (1999), Vol. 65, páginas 143-151;

Mallegol et al., "Antioxidant effectiveness of vitamin E in HDPE and tetradecane at 32°C", publicado en Polymer Degradation and Stability (2001), Vol. 73, páginas 269-280;

Suffield et al., "Evaluation of Antioxidant Performance of a Natural Product in Polyolefins", publicado en Journal of Vinyl and Additive Technology (2004), vol. 10, páginas 52-56;

Strandberg y Albertsson, "Process Efficiency and Long-Term Performance of α-tocopherol in Film-Blown Linear Low-Density Polyethylene", publicado en Journal of Applied Polymer Science (2005), Vol. 98, páginas 2427-2439;

Strandberg and Albertsson, "Improvement of α-tocopherol long term Efficiency by modelling its Heterogeneous Natural Environment in Polyethylene", publicado en Journal of Applied Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry (2006), Vol. 44, páginas 1660-1666;

Peltzer et al., "Thermal characterization of UHMWPE stabilized with natural antioxidants", publicado en Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (2007), Vol. 87, páginas 493-497.

La solicitud de patente japonesa JP 53-133249 describe una composición que tiene una capacidad mejorada de prevención de la decoloración y un efecto sinérgico, que comprende tocoferoles, un glicerofosfato y un polímero olefínico de alto peso molecular.

La solicitud de patente japonesa JP 53-141354 describe una composición estabilizada que tiene una capacidad mejorada de prevención de la decoloración, que comprende tocoferoles, azúcares, un alcohol polihídrico y un polímero de olefina de alto peso molecular.

La solicitud de patente japonesa JP 53-137244 describe una composición estabilizada que tiene una capacidad de prevención de la decoloración mejorada y una estabilidad térmica mejorada, que comprende tocoferoles, un éster parcial de un ácido graso de poliol y un polímero de olefina de alto peso molecular.

La solicitud de patente japonesa JP 62-158737 describe una composición de poliolefina estabilizada que tiene una excelente estabilidad térmica, una excelente resistencia a la decoloración y una excelente resistencia a la oxidación, que comprende una poliolefina (por ejemplo polipropileno), una 6-hidroxicumarona específica (por ejemplo tocoferol), un fenol [por ejemplo, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)benceno] o un fosfonito [por ejemplo tetrakis-t-butilfenil)-4,4'-bifenilen-di-fosfonito].

La solicitud de patente japonesa JP 62-156151 describe una composición de poliolefina estabilizada que tiene una buena resistencia a la decoloración, sin amarillear, que comprende una resina de poliolefina, una 6-hidroxicumarona específica (por ejemplo, α-tocoferol, β-tocoferol), un compuesto seleccionado de derivados de polisiloxano (por ejemplo, dimetil-polisiloxano, metilfenilpolisiloxano) y resinas de petróleo.

La solicitud de patente japonesa JP 02-102241 describe una composición que comprende al menos una resina de polipropileno, al menos una sal metálica de ácido esteárico (por ejemplo, estearato de calcio); al menos un hidróxido, un óxido, o una sal de un metal alcalinotérreo (por ejemplo, óxido de magnesio); al menos un tocoferol seleccionado de α-tocoferol, β-tocoferol, γ-tocoferol, δ-tocoferol, o mezclas de los mismos; al menos un compuesto que contiene fósforo [por ejemplo, tris (2,4-di-t-butilfenil)-fosfito]. Dicha composición tiene una estabilidad mejorada bajo las condiciones de procesamiento de dicha resina de polipropileno (por ejemplo, extrusión).

La solicitud de patente coreana KR 2001-0096332 describe una composición de poliolefina que comprende una resina de polipropileno, un compuesto natural tal como ácido ascórbico o sus derivados como antioxidante y/o un compuesto natural tal como ácido láctico o sus derivados como aditivo para mejorar la resistencia al calor.

La solicitud de patente japonesa JP 07-097486 describe una composición que comprende al menos una poliolefina, al menos un antioxidante natural seleccionado del grupo que consiste en sesamol, quercetina, ácido ferúlico, catequina, eugenol, pinoresinol y ácido clorogénico.

Cerruti et al. en el artículo "Effect of natural antioxidants on the stability of polypropylene films", publicado en Polymer Degradation and Stability (2009), Vol. 94, páginas 2095-2100, describen el efecto de los antioxidantes naturales derivados de productos de desecho de la industria agroalimentaria tales como polvos de semillas de uva blanca y tinta y extractos de tomate.

Peltzer et al., en el artículo "Determination of oxidation parameters by DSC for polypropylene stabilized with hydroxytyrosol (3,4-dihydroxy-phenylethanol) ", publicado en Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (2009), Vol. 96, páginas 243-248, describen el uso de hidroxitirosol (3,4-dihidroxi-feniletanol) como antioxidante natural en polipropileno.

En la técnica conocida, sin embargo, no hay descripción del uso de antioxidantes secundarios naturales junto con antioxidantes primarios naturales, tales como, por ejemplo, tocoferoles.

El solicitante ha afrontado el problema de encontrar antioxidantes secundarios naturales que, combinados con antioxidantes primarios naturales, en particular en combinación con tocoferoles o sus análogos, se puedan utilizar ventajosamente en la estabilización de homopolímeros o copolímeros de etileno.

El solicitante ha encontrado ahora que el uso de al menos un compuesto que contiene azufre, seleccionado entre glutatión, ácido α-lipoico, acetilcisteína como antioxidante secundario, combinado con al menos un tocoferol o su análogo, es capaz de estabilizar homopolímeros o copolímeros de etileno. En particular, dicho uso permite que se obtengan composiciones que tengan una buena resistencia a la degradación oxidativa.

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención se refiere a una composición estabilizada que comprende:

- al menos un homopolímero o copolímero de etileno;
- de 1% en peso a 2% en peso con respecto al peso total de dicha composición estabilizada de al menos un tocoferol o su análogo;
- de 0,1% en peso a 1,5% en peso con respecto al peso total de dicha composición estabilizada de al menos un compuesto que contiene azufre seleccionado de glutatión, ácido α-lipoico, acetil-cisteína.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicho homopolímero o copolímero de etileno puede seleccionarse entre:

- polietileno de alta densidad (PEAD);

- polietileno de densidad media (PEDM);

- polietileno de baja densidad (PEBD);

- polietileno lineal de baja densidad (PELBD), polietileno lineal de muy baja densidad (PELMBD), polietileno lineal de ultra-baja densidad (PELUBD), que son copolímeros de etileno con al menos una α-olefina alifática de fórmula CH_2 = CH -R en la que R representa un grupo alquilo lineal o ramificado, preferiblemente lineal, que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, seleccionado, por ejemplo, de: propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno;

- copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA);

- copolímeros elastoméricos de propileno-propileno (EPR);

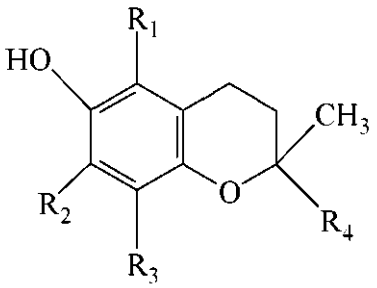
- copolímeros elastómeros de etileno-propileno-dieno (EPDM) en los que el dieno contiene generalmente de 3 a 12 átomos de carbono y se puede seleccionar entre: 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-hexadieno, 1,4-ciclohexadieno, 5-etilideno-2-norborneno, 5-metilen-2-norborneno o mezclas de los mismos;

o mezclas de los mismos.

Ejemplos de homopolímeros o copolímeros de etileno que se pueden usar en la presente invención y que están disponibles comercialmente son los productos Flexirene®, Eraclene®, Riblene®, Clearflex®, Greenflex®, Dutral®, de Polimeri Europa; MDPE HT 514 de Total Petrochemical; Engage® de los elastómeros DuPont-Dow; Exact® de Exxon Chemical.

Los homopolímeros o copolímeros de etileno indicados anteriormente se pueden obtener mediante técnicas de polimerización conocidas en la técnica, en presencia de catalizadores Ziegler-Natta, o en presencia de catalizadores de "sitio único", tales como, por ejemplo, metaloceno o hemi-metaloceno, o a través de procesos radicales.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicho tocoferol o sus análogos se pueden seleccionar entre tocoferoles o sus análogos que tienen la fórmula general (I):

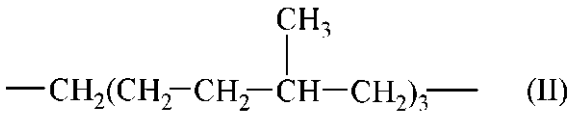


(I)

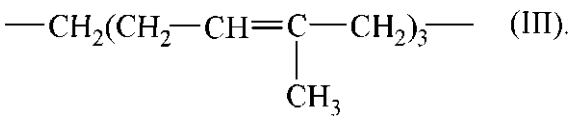
donde:

- R_1, R_2 and R_3, iguales o diferentes entre sí, representan un átomo de hidrógeno o un grupo metilo

- R_4 representa un grupo de fórmula (II) o (III):



(II)



(III).

De acuerdo con una realización adicional de la presente invención, dicho homopolímero o copolímero de etileno puede seleccionarse entre:

- D, L-α-tocoferol (vitamina E sintética);

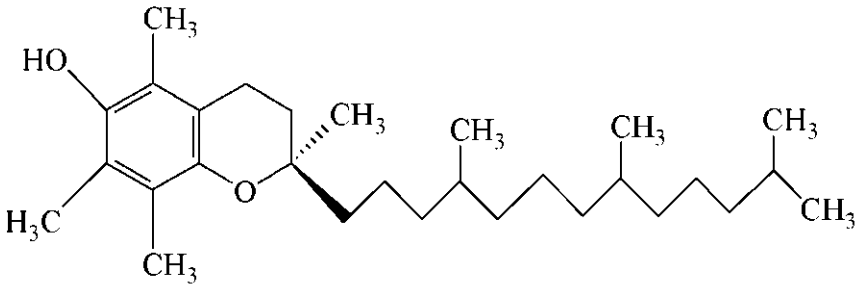
- derivados de metilo del [2-metil-2-(4',8'12'-trimetiltridecil)-6-cromanol]tocol que comprende D-α-tocoferol (5,7,8-trimetiltocol), D-β-tocoferol (5,8-dimetiltocol), D-γ-tocoferol (7,8-dimetil-tocol), D-δ-tocoferol (8-metil-tocol), o mezclas de los mismos (compuestos presentes en la vitamina E natural);

- acetato de D-α-tocoferol, acetato de D,L-α-tocoferol, succinato de D-α-tocoferol, succinato ácido de polietilenglicol 1000 de D-α-tocoferol, D,L-α-tocoferol quinona o mezclas de los mismos;

- derivados metílicos del [2-metil-2-(4',8'12'-trimetiltrideca-3',7',11'-trienil)-6-cromanol]toco-trienol;

o mezclas de los mismos.

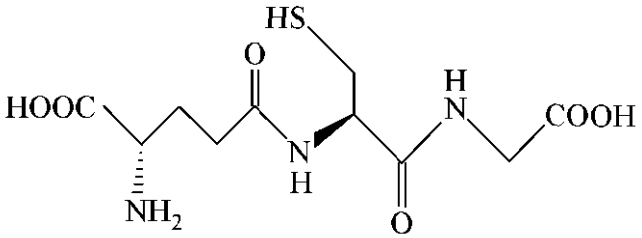
De acuerdo con una realización particularmente preferida de la presente invención, dicho tocoferol es D-α-tocoferol que tiene la fórmula (Ia):



(Ia).

Glutatión, ácido α-lipoico, acetil-cisteína son compuestos conocidos como antioxidantes naturales utilizados, en particular, para prevenir el daño por oxidación en el cuerpo humano.

Glutatión, que tiene la fórmula (II)



(II)

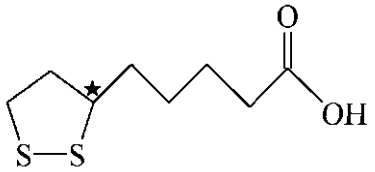
es un defensor conocido del sistema celular frente a los efectos de oxidación como se describe, por ejemplo, en los siguientes artículos:

Pastore et al., "Analysis of glutathione: implication in redox and detoxification", publicado en Clinica Chimica Acta (2003), Vol. 333, páginas 19-39;

Arteel y Sies, "The biochemistry of selenium and the glutathione system", publicado en Environmental Toxicology and Pharmacology (2001), Vol. 10, páginas 153-158;

Sionkowska, "The influence of glutathione on the photochemical stability of collagen", publicdo en Polymer Degradation and Stability (2001), Vol. 73, páginas 107-112.

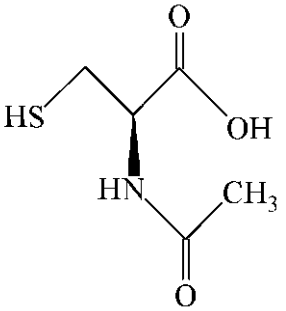
Ácido α-lipóico que tiene la fórmula general (III)



(III)

es un compuesto que desempeña un papel clave en el metabolismo energético celular de la mayoría de los seres vivos. El ácido α-lipoico, de hecho, tiene algunas características particulares que lo hacen no sólo extraordinariamente eficaz como antioxidante, sino también absolutamente indispensable para nuestro organismo por los daños contrastantes asociados con la formación de radicales libres como se describe, por ejemplo, en el siguiente artículo: Biewenga et al., "The pharmacology if the antioxidant", publicado en General Pharmacology (1997), Vol. 29, páginas 315-331.

Acetilcisteína con la fórmula (IV):



(IV)

es la forma acetilada, más eficazmente absorbida y metabolizada, del aminoácido cisteína antioxidante sulfurado como se describe, por ejemplo, en el siguiente artículo: Aruoma et al., "The antioxidant action of N-acetyl cysteine: its reaction with hydrogen peroxide, hydroxyl radical, superoxide, and hypochlorus acid", publicado en Free Radical Biology & Medicine (1989), Vol. 6, páginas 593-597.

De acuerdo con la presente invención, dicho tocoferol o su análogo está presente en la composición estabilizada en una cantidad que varía de 1% en peso a 2% en peso, con respecto al peso total de dicha composición estabilizada.

De acuerdo con la presente invención, dicho compuesto que contiene azufre está presente en la composición estabilizada en una cantidad que varía entre 0,1% en peso a 1,5% en peso, con respecto al peso total de dicha composición estabilizada.

Otro objeto de la presente invención se refiere a productos finales obtenidos a partir de la composición estabilizada anterior.

Otro objeto de la presente invención se refiere al uso de dicha composición estabilizante en la estabilización de homopolímeros o copolímeros de etileno.

A continuación se proporcionan algunos ejemplos ilustrativos para una mejor comprensión de la presente invención y para su realización.

Ejemplo 1

Se utilizaron los siguientes compuestos:

- polietileno lineal de baja densidad (PELBD): Flexirene® CL 10 U (sin estabilizar) de Polimeri Europa;

- D-α-tocopherol (antioxidante primario), ácido α-lipoico y acetil cisteína (antioxidantes secundarios): Sigma Aldrich;

- glutatión (antioxidante secundario): Alfa Aeser.

Las composiciones que comprenden polietileno lineal de baja densidad (PELBD) y los diversos antioxidantes

indicados anteriormente se prepararon operando de acuerdo con dos procesos diferentes:

(a) en un mezclador;

(b) en una extrusora de doble tornillo.

Proceso (a)

El polietileno lineal de baja densidad (PELBD) y los diversos antioxidantes (las cantidades del polietileno y de los diversos antioxidantes se indican en la Tabla 1) se introdujeron en un mezclador Brabender Plastograph Ec.

El mezclador se calentó a 190ºC y se mantuvo a esta temperatura durante 6 minutos, con agitación, a una velocidad de rotación de tornillo de 16 revoluciones por minuto.

Al final, las mezclas (MO - M7) obtenidas se descargaron desde el mezclador, se enfriaron a temperatura ambiente (25ºC) y se peletizaron manualmente con un par de cortadoras. Los pellets obtenidos se transformaron en películas delgadas (100 µm de espesor) mediante moldeo en caliente con una prensa de banco Collin P 200 E que funcionaba bajo las siguientes condiciones:

- temperatura: 190°C;

- presión: 100 atmósferas;

- tiempo: 2 minutos.

- Se recogieron muestras circulares de las películas obtenidas, que posteriormente se sometieron a análisis térmico mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC) y análisis de quimioluminiscencia para determinar la resistencia a la oxidación: se proporcionan más detalles sobre estos análisis mas abajo.

Tabla 1

Mezclas	PELBD (%)	D-α-tocoferol (%)	glutatión (%)	α-ácido lipoico (%)	acetilcisteína (%)
M0	100	-	-	-	-
M1	98,5	1,5	-	-	-
M2	98,3	1,5	0,2	-	-
M3	98,0	1,5	0,5	-	-
M4	98,0	1,5	-	0,5	-
M5	97,5	1,5	-	1,0	-
M6	98,3	1,5	-	-	0,2
M7	97,5	1,5	-	-	1,0

Proceso (b)

El polietileno lineal de baja densidad (PELBD) y los diversos antioxidantes (las cantidades del polietileno y de los diversos antioxidantes se indican en la Tabla 2) se introdujeron en un extrusor de doble tornillo Teachline Collin ZK 25 con un diámetro nominal de tornillo (D) de 25 mm y una relación L/D de 56, equipado con un peletizador.

El perfil de temperatura en las zonas del extrusor es el siguiente:

-Z_1= 180°C;

-Z_2= 190°C;

-Z_3= 220°C;

-Z_4= 220°C;

- Z_5 = 200°C.

La temperatura de la cabeza del extrusor se mantuvo a 200°C (Z_5)

La velocidad del tornillo era de 80 revoluciones por minuto para tener un tiempo de permanencia medio en las diversas zonas (Z_1 - Z_5) de la extrusora igual a 108 segundos y llevándose a cabo la extrusión bajo un flujo de nitrógeno.

Las mezclas (E0 - E7) obtenidas de la extrusora en forma de "espagueti", se enfriaron a temperatura ambiente (25ºC) haciéndolas pasar por un baño de enfriamiento con agua y posteriormente se peletizaron. Los pellets obtenidos se transformaron en películas delgadas (100 µm de espesor) mediante moldeo en caliente con una prensa de banco Collin P 200 E que operaba bajo las siguientes condiciones:

-temperatura: 190°C;

- presión: 100 atmósferas;

- tiempo: 2 minutos.

Se recogieron muestras circulares de las películas obtenidas, que posteriormente se sometieron a análisis térmico mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC) y análisis de quimioluminiscencia para determinar la resistencia a la oxidación: se proporcionan más detalles sobre estos análisis a continuación.

Tabla 2

Mezclas	PELBD (%)	D-α-tocoferol (%)	glutatión (%)	α-lipoico ácido (%)	acetilcisteína (%)
E0	100	-	-	-	-
E1	98,5	1,5	-	-	-
E2	98,3	1,5	0,2	-	-
E3	97,75	1,5	0,75	-	-
E4	98,0	1,5	-	0,5	-
E5	97,5	1,5	-	1,0	-
E6	98,0	1,5	-	-	0,5
E7	98,5	0,75	0,75	-	-

Ejemplo 2

Como se ha especificado anteriormente, se recogieron muestras circulares de las películas obtenidas, que posteriormente se sometieron a análisis térmico mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC) y análisis de quimioluminiscencia para determinar la resistencia a la oxidación:

Análisis térmico

El análisis térmico se llevó a cabo utilizando un Calorímetro Diferencial de Barrido DSC 30 de Mettler que funcionaba de acuerdo con la norma ASTM D3895-1998: "Tiempo de inducción oxidativa de las poliolefinas por calorimetría diferencial de barrido"

Para el propósito anterior, las muestras circulares se colocaron en cápsulas de aluminio abiertas, se calentaron bajo un flujo de nitrógeno hasta alcanzar la temperatura deseada, se mantuvieron a dicha temperatura en una atmósfera de oxígeno hasta la aparición del pico exotérmico.

La Tabla 3 indica los valores de temperatura y los valores de Tiempo de Inducción de Oxígeno (OIT), determinados como se ha descrito anteriormente a tres temperaturas diferentes (es decir, 170ºC, 180ºC y 190ºC), de las muestras obtenidas por medio de proceso (a) (MO - M7).

La Tabla 4 indica los valores de temperatura y los valores de Tiempo de Inducción de Oxígeno (OIT), determinados

como se ha descrito anteriormente a tres temperaturas diferentes (es decir, 170ºC, 180ºC y 190ºC), de las muestras obtenidas por medio del proceso (b) (EO - E7).

Tabla 3

DSC	OIT a 170°C (minutos)	OIT a 180℃ (minutos)	OIT a 190℃ (minutos)
M0	4	2	0.5
M1	6	2	1
M2	28	8	5
M3	61	25	14
M4	123	50	30
M5	56	32	11
M6	41	15	4
M7	148	58	40

Tabla 4

DSC	OIT a 170℃ (minutos)	OIT a 180℃ (minutos)	OIT a 190℃ (minutos)
E0	3	1,5	0,7
E1	22	8	3
E2	68	22	8
E3	64	26	12
E4	90	24	11
E5	80	25	12
E6	62	25	8
E7	45	15	5

A partir de los datos proporcionados en la Tabla 3 y en la Tabla 4, se puede deducir que el uso de D-α-tocoferol combinado con glutatión o con ácido α-lipoico o con acetil cisteína mejora los tiempos de inducción de oxígeno (OIT) De ambas muestras obtenidas con el proceso (a) (M2 - M7), y también las muestras obtenidas con el proceso (b) (E2 - E7).

Análisis de quimioluminiscencia

El análisis de quimioluminiscencia se llevó a cabo en modo isotérmico a diferentes temperaturas, en una atmósfera de flujo de oxígeno controlado (50 ml/min), utilizando un luminómetro Lumipol 3 (Lmpl) producido por el Instituto Polimérico de la Academia Eslovaca de Ciencias (Bratislava-Eslovaquia).

La Figura 1 y la Figura 2 muestran las curvas isotérmicas de quimioluminiscencia (CL) registradas con Lmpl, a 170 ° C, que indican la intensidad ([conteo]/[mg] en ordenadas) en relación con el tiempo ([min] en la abscisa) normalizado con respecto al peso de la muestra. El tiempo de inicio de la oxidación se calculó como la intersección de la línea de base con la tangente en la sección inclinada de la curva. De dicha Figura 1 y Figura 2, se puede deducir que el uso de D-α-tocoferol combinado con glutatión, o con ácido α-lipoico, o con acetil-cisteína, mejora la estabilidad térmica con respecto tanto al polímero como tal, y también con respecto al polímero al que sólo se ha añadido D-α-tocoferol.

La Tabla 5 indica los valores de temperatura y los valores de Tiempo de Inducción de Oxígeno (OIT), determinados

como se ha descrito anteriormente a tres temperaturas diferentes (es decir, 170ºC, 180ºC y 190ºC), de las muestras obtenidas por medio de proceso (a) (MO - M7).

La Tabla 6 indica los valores de temperatura y los valores de Tiempo de Inducción de Oxígeno (OIT), determinados como se ha descrito anteriormente a tres temperaturas diferentes (es decir, 170ºC, 180ºC y 190ºC), de las muestras obtenidas por medio del proceso (b) (EO - E7).

Tabla 5

Lmp1	OIT a 170℃ (minutos)	OIT a 180℃ (minutos)	OIT a 190℃ (minutos)
M0	26	15	7
M1	36	19	10
M2	44	25	15
M3	79	41	30
M4	111	57	43
M5	55	38	19
M6	50	30	15
M7	135	66	58

Tabla 6

Lmp1	OIT a 170℃ (minutos)	OIT a 180℃ (minutos)	OIT a 190℃ (minutos)
E0	32	22	18
E1	53	29	19
E2	86	42	27
E3	67	36	26
E4	106	59	34
E5	99	63	36
E6	99	45	31
E7	78	31	22

A partir de los datos proporcionados en la Tabla 6 y en la Tabla 4, se puede deducir que el uso de D-α-tocoferol combinado con glutatión o con ácido α-lipoico o con acetil cisteína mejora los tiempos de inducción de oxígeno (OIT) de ambas muestras obtenidas con el proceso (a) (M2 - M7), y también las muestras obtenidas con el proceso (b) (E2 - E7).

REIVINDICACIONES

1. Una composición estabilizada que comprende:

- al menos un homopolímero o copolímero de etileno;

- de 1% en peso a 2% en peso con respecto al peso total de dicha composición estabilizada de al menos un tocoferol o su análogo;

- de 0,1% en peso a 1,5% en peso con respecto al peso total de dicha composición estabilizada de al menos un compuesto que contiene azufre seleccionado de glutatión, ácido a-lipoico, acetil-cisteína.

2. La composición estabilizada de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho homopolímero o copolímero de etileno se selecciona entre:

- polietileno de alta densidad (PEAD);

- polietileno de densidad media (PEDM);

- polietileno de baja densidad (PEBD);

- polietileno lineal de baja densidad (PELBD), polietileno lineal de muy baja densidad (PELMBD), polietileno lineal de ultra-baja densidad (PELUBD), que son copolímeros de etileno con al menos una α-olefina alifática de fórmula CH_2 = CH -R en la que R Representa un grupo alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, seleccionado entre: propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno;

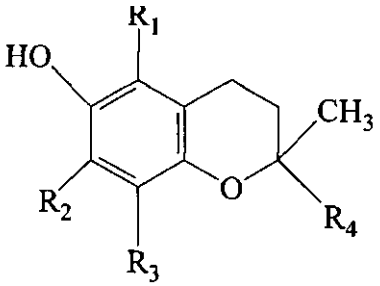
- copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA);

- copolímeros de elastómero de etileno-propileno (EPR);

- copolímeros elastómeros de etileno-propileno-dieno (EPDM) en los que el dieno contiene de 3 a 12 átomos de carbono y se selecciona entre: 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-hexadieno, 1,4-ciclohexadieno, 5-etilideno-2-norborneno, 5-metilen-2-norborneno o mezclas de los mismos;

o mezclas de los mismos.

3. La composición estabilizada de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en la que dicho tocoferol o su análogo se seleccionan de tocoferoles o sus análogos con la fórmula general (I):

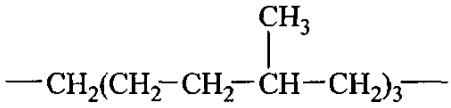


(I)

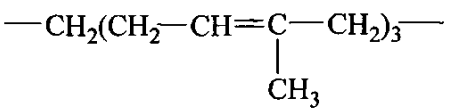
donde:

R_1, R_2 and R_3, iguales o diferentes entre ellos, representan un átomo de hidrógeno o un grupo metilo

R_4 representa un grupo de fórmula (II) o (III):



(II)



(III).

4. La composición estabilizada de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en la que dicho tocoferol o su análogo se selecciona entre:

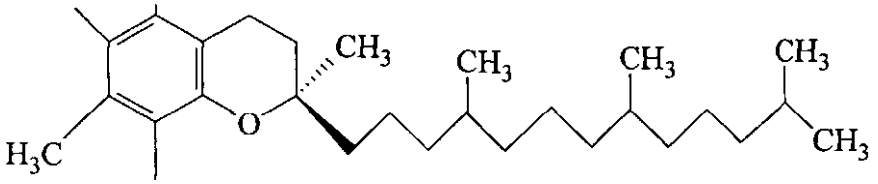
- D, L-α-tocoferol (vitamina E sintética);

- derivados de metilo de [2-metil-2-(4,8'12'-trimetiltridecil)-6-cromanol]tocol que comprende D-α-tocoferol (5,7,8-trimetiltocol), D-β-tocoferol (5,8-dimetiltocol), D-γ-tocoferol (7,8-dimetil-tocol), D-δ-tocoferol (8-metil-tocol), o mezclas de los mismos (compuestos presentes en la Vitamina E natural);

- acetato de D-α-tocoferol, acetato de D,L-α-tocoferol, succinato de D-α-tocoferol, succinato ácido de polietilenglicol 1000 de D-α-tocoferol, D,L-α-tocoferol quinona o mezclas de los mismos;

- derivados de metilo del [2-metil-2- (4 ', 8'12'-trimetiltrideca-3', 7 ', 11'-trienil) -6-cromanol] toco-trienol; O mezclas de los mismos.

5. La composición estabilizada según la reivindicación 1 ó 2, en la que dicho tocoferol es D-α-tocoferol con la fórmula (Ia):



(Ia).

6. Productos finales obtenidos a partir de la composición estabilizada según cualquiera de las reivindicaciones anteriores

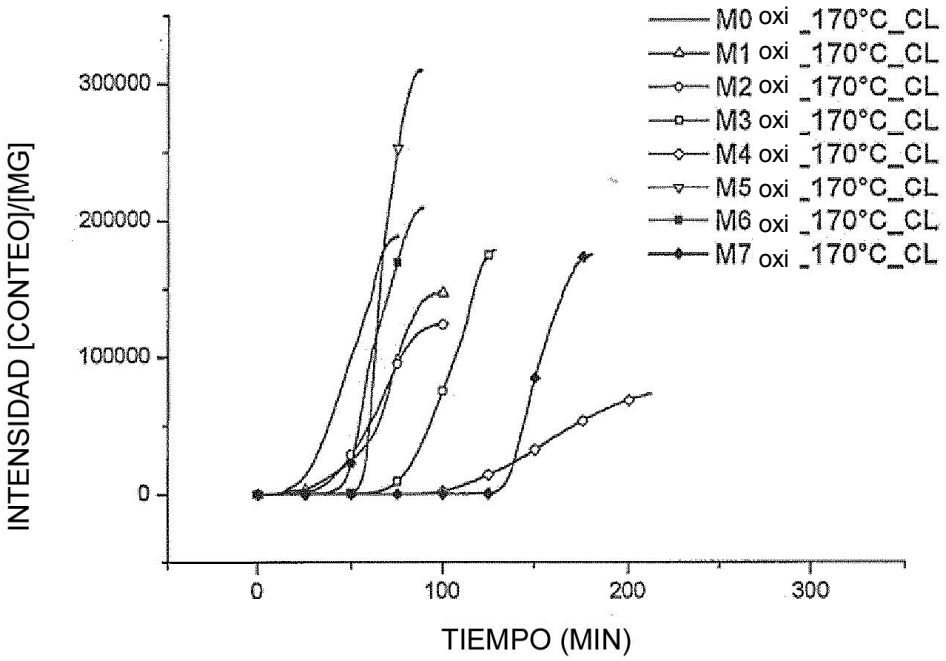


Fig.1

Curvas isotérmicas de quimioluminiscencia de las muestras obtenidas mediante el procedimiento (a) (MO - M7)

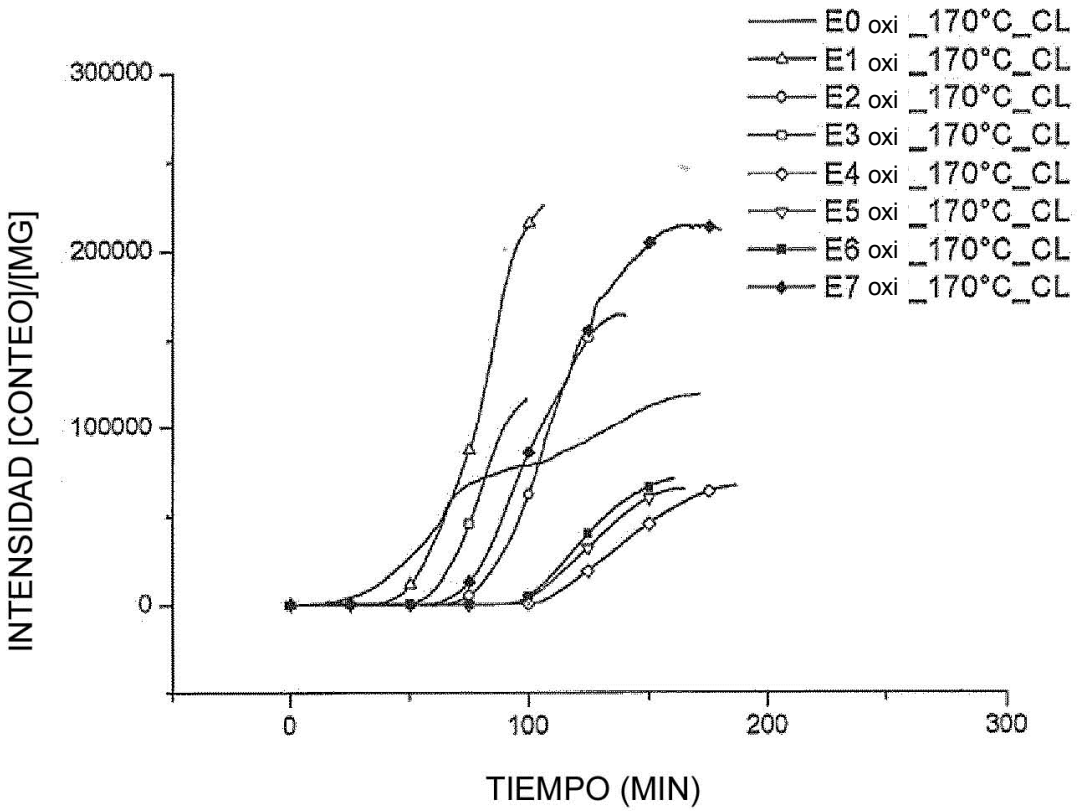


Fig.2

Curvas isotérmicas de quimioluminiscencia de las muestras obtenidas mediante el procedimiento (b) (E0 - E7)