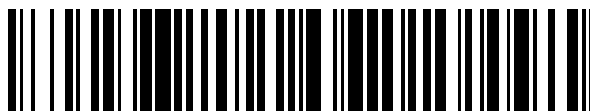


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 632 969**

51 Int. Cl.:

B29C 41/06 (2006.01)
B29C 41/04 (2006.01)
C08J 5/00 (2006.01)
C08L 23/04 (2006.01)
C08K 5/17 (2006.01)
C08K 5/3435 (2006.01)
B29K 23/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.04.2010** **PCT/US2010/031578**
87 Fecha y número de publicación internacional: **28.10.2010** **WO10123810**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.04.2010** **E 10767580 (3)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.04.2017** **EP 2421913**

54 Título: **Proceso de rotomoldeo para artículos de polietileno**

30 Prioridad:

21.04.2009 US 214236 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.09.2017

73 Titular/es:

BASF CORPORATION (100.0%)
500 White Plains Rd.
Tarrytown, NY 10591, US

72 Inventor/es:

YU, JIONG;
SIGLER, JOHN y
WALLIS, ERIC

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 632 969 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

Proceso de rotomoldeo para artículos de polietileno

La presente invención se refiere a la producción de artículos huecos de polietileno mediante el proceso de rotomoldeo (moldeo rotacional). El proceso emplea ciertos aditivos de amina impedida con NO-acilo. Las aminas impedidas con NO-acilo también se denominan ésteres de hidroxilamina impedidas.

El proceso de rotomoldeo o moldeo rotacional/fundición se utiliza para la producción de artículos huecos de plástico bastante grandes que pueden ser reforzados con fibras de vidrio (Enciclopedia de Ciencia e Ingeniería de los Polímeros, Wiley Interscience, 1988, Vol. 14, páginas 659-670). En principio, este proceso se lleva a cabo como sigue: se llena una mitad del molde con el material plástico, el cual se cierra a continuación con la otra mitad y se calienta en un horno de tal manera que el material plástico fundido se extiende hasta las paredes del molde cuando se hace girar alrededor de diferentes ejes. El artículo hueco se obtiene después del enfriamiento. De esta manera es posible producir, por ejemplo, tanques de almacenamiento y camiones cisterna de polietileno HD. El proceso normalmente requiere temperaturas en el intervalo por encima de 300 °C, a veces incluso por encima de 400 °C. Por lo tanto, las exigencias impuestas a los estabilizadores son diferentes y más rigurosas que las del proceso de extrusión, donde las temperaturas normalmente no superan los 280 °C.

La patente US-6.444.733 describe el proceso de rotomoldeo para poliolefinas.

La patente US-7.030.196 describe un método para aumentar el peso molecular de polietileno.

Las patentes de EE.UU. analizadas en la presente memoria se incorporan cada una por referencia.

El documento GB 2347426 A se refiere a un proceso para producir artículos huecos de olefina que comprende cargar una poliolefina con una combinación estabilizadora, llenar la mezcla en un molde, calentar y girar el molde, enfriar el molde, abrirlo y sacar el artículo hueco.

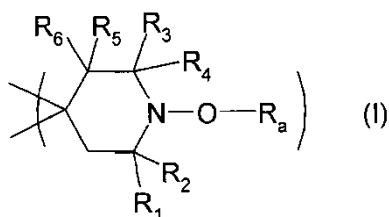
El documento WO 2007/115963 A1 se refiere a composiciones de electreto con estabilidad térmica y de carga mejoradas, cuya composición se ha sometido a un tratamiento de electreto, que comprende un polímero termoplástico e incorporado en el mismo, una cantidad estabilizadora eficaz de al menos un compuesto de éster de hidroxilamina impedida.

El documento WO 02/070481 A1 identifica compuestos de amina impedida que están sustituidos en el átomo de N por restos N-alcoxi que contienen de uno a tres grupos hidroxilo como eficaces en la estabilización de poliolefinas, especialmente poliolefinas termoplásticas, contra los efectos deletéreos de la radiación oxidativa, térmica y actínica.

Se ha encontrado ahora que el uso de ciertos compuestos de amina impedida con NO-acilo da como resultado un rendimiento excelente en el proceso de rotomoldeo para polietileno. Los artículos huecos preparados de acuerdo con la presente invención exhiben excelente color inicial y resistencia al desvanecimiento del gas. El uso de los presentes aditivos proporciona un tiempo de ciclo reducido y proporciona artículos de polietileno con un rendimiento en cuanto al impacto mejorado.

Sumario

La presente invención se refiere a un proceso para la producción de artículos huecos de polietileno, proceso que comprende
 cargar el polietileno con uno o más aditivos de amina impedida con NO-acilo que contienen uno o más grupos de fórmula (I),
 llenar un molde con esta mezcla, calentar este molde en un horno a una temperatura por encima de 280 °C, de manera que el polietileno añadido se funde,
 girar el molde alrededor de al menos 2 ejes, extendiéndose así el polietileno añadido a las paredes,
 enfriar el molde mientras sigue girando,
 abrirlo y
 extraer el artículo hueco resultante,
 donde el grupo de fórmula (I) es



donde

R_a es un radical monoacilo o diacilo;

R_1 - R_4 son cada uno alquilo C_1 - C_6 y

5 R_5 y R_6 son cada uno, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C_1 - C_6 o arilo C_6 - C_{10} o

R_5 y R_6 son juntos oxígeno.

Divulgación detallada

Se da preferencia al proceso que utiliza compuestos NO-acilo que contienen grupos de fórmula (I), en la cual R_a es alcanolio C_2 - C_{18} o alquenoilo C_3 - C_6 .

10 Un radical monoacilo R_a puede ser, por ejemplo, el radical acilo derivado de un ácido orgánico monobásico que comprende radicales C y una función ácida, por ej., radicales acilo de fórmulas $-C(=O)-H$, $-C(=O)-\text{alquilo } C_1-C_{19}$, $-C(=O)-\text{alquenoilo } C_2-C_{19}$, $-C(=O)-\text{alquenoilo } C_2-C_4\text{-arilo } C_6-C_{10}$, $-C(=O)-\text{arilo } C_6-C_{10}$, $-C(=O)-O-\text{alquilo } C_1-C_6$, $-C(=O)-O-\text{arilo } C_6-C_{10}$, $-C(=O)-NH-\text{alquilo } C_1-C_6$, $-C(=O)-NH-\text{arilo } C_6-C_{10}$ o $-C(=O)-N(\text{alquilo } C_1-C_6)_2$.

15 Cuando R_a es un radical monoacilo, los compuestos de NO-acilo son estructuras monoméricas o diméricas. De este modo, las estructuras diméricas tienen sustituyentes bivalentes adecuados en la posición 4 y éstos a su vez están sustituidos en la posición terminal por los grupos (I) a través de su posición 4 (sustitución α,ω).

La expresión compuestos NO-acilo abarca tanto compuestos monoméricos como oligoméricos y también polímeros formados por grupos de la fórmula I.

20 Un radical diacilo R_a puede ser, por ejemplo, el radical diacilo derivado de un ácido orgánico monobásico que tiene radicales C y dos funciones ácidas, por ej., un radical diacilo derivado de un ácido dicarboxílico alifático, aromático o cicloalifático.

25 Los ácidos dicarboxílicos alifáticos adecuados tienen de 2 a 40 átomos de C, por ej., ácido oxálico, ácido malónico, ácido dimetilmalónico, ácido succínico, ácido pimélico, ácido adípico, ácido trimetiladípico, ácido sebácico, ácido azelaico y ácido dimérico (productos de dimerización de ácidos carboxílicos alifáticos insaturados tales como ácido oleico), ácidos malónico y succínico alquilados, por ej., ácido octadecilsuccínico. Los ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos adecuados son, por ejemplo, ácido 1,3-ciclobutanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclopentandicarboxílico, ácido 1,3- y 1,4-ciclohexandicarboxílico, ácido 1,3- y 1,4-(di-carboximetil)ciclohexano o ácido 4,4'-díciclohexidicarboxílico.

30 Los ácidos dicarboxílicos aromáticos adecuados son, por ejemplo, el ácido tereftálico, el ácido isoftálico, el ácido o-ftálico y también el ácido 1,3-, 1,4-, 2,6- o 2,7-naftalenodicarboxílico, el ácido 4,4'-bifenildicarboxílico, el ácido bis(4-carboxifenil)sulfona, el ácido 4,4'-benzofenonadicarboxílico, 1,1,3-trimetil-5-carboxi-3-(p-carboxilfenil)indano, bis(4-carboxifenil)éter, bis(p-carboxifenil)metano o bis(p-carboxifenil)etano.

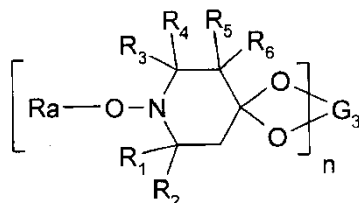
Se prefieren ácidos dicarboxílicos aromáticos, en particular ácido tereftálico, ácido isoftálico y ácido 2,6-naftalenodicarboxílico.

35 Otros ácidos dicarboxílicos adecuados son los que contienen grupos $-CO-NH-$. Estos se describen en la patente US-4.002.600. También son adecuados los ácidos dicarboxílicos que contienen anillos N-heterocíclicos, por ej., los derivados de ácidos monoamino-s-triazinodicarboxílicos carboxialquilados, carboxifenilados o carboxilbencilados (véase la patente US-3.697.520 y US-4.034.019), monohidantoínas o bishidantoínas, bencimidazoles halogenados o no halogenados o ácido parabánico. Los grupos carboxialquilo pueden contener de 3 a 20 átomos de carbono.

40 Cuando R_a es un radical diacilo y un grupo funcional adecuado, por ej., hidroxilo o amino, está presente en la posición 4, los compuestos de la fórmula I son estructuras poliméricas, por ej., poliésteres, poliésteramidas, poliuretanos, policarbonatos o ésteres de poliimida.

En particular, las presentes aminas impedidas con NO-acilo tienen la fórmula (IC) de la patente US-7.030.196,

incorporada por referencia. Tales compuestos son de la fórmula:



donde

n es 1 o 2,

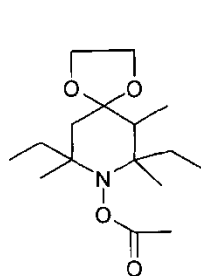
5 R_a es $-C(=O)-H$, $-C(=O)-\text{alquilo } C_1-C_{19}$, $-C(=O)-\text{alqueno } C_2-C_{19}$, $-C(=O)-\text{alqueno } C_2-C_4-\text{arilo } C_6-C_{10}$, $-C(=O)-\text{arilo } C_6-C_{10}$, $-C(=O)-O-\text{alquilo } C_1-C_6$, $-C(=O)-O-\text{arilo } C_6-C_{10}$, $-C(=O)-NH-\text{alquilo } C_1-C_6$, $-C(=O)-NH-\text{arilo } C_6-C_{10}$ o $-C(=O)-N(\text{alquilo } C_1-C_6)_2$,

R_1-R_4 son cada uno alquilo C_1-C_6 ;

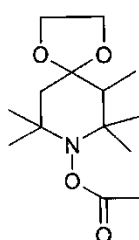
10 R_5 y R_6 son cada uno, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C_1-C_6 o arilo C_6-C_{10} o R_5 y R_6 son juntos oxígeno y

G_3 es alquilenos C_2-C_8 , hidroxialquilenos C_2-C_8 o aciloxialquilenos C_4-C_{30} cuando $n = 1$ o es el grupo $(-CH_2)_2C(CH_2)_2$ cuando $n = 2$.

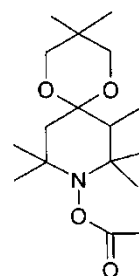
Las aminas impedidas con N-acilo específicas son por ejemplo de las fórmulas (1)-(9):



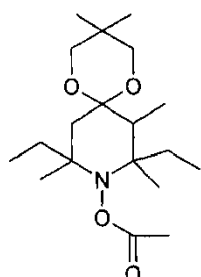
(1)



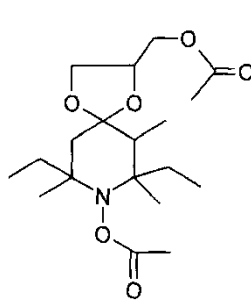
(2)



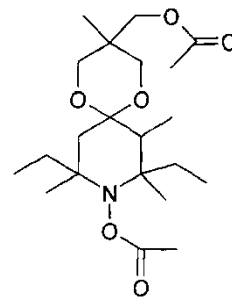
(3)



(4)

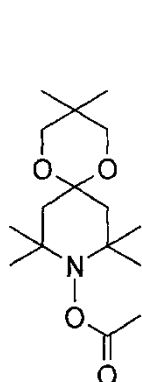


(5)

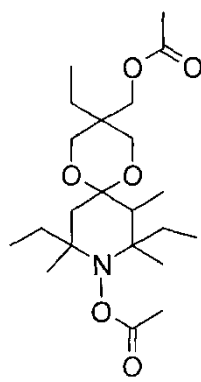


(6)

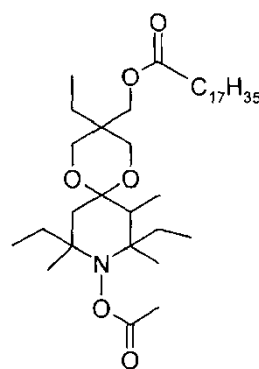
15



(7)



(8)



(9)

Alquilo es lineal o ramificado y es por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, 2-etilbutilo, n-pentilo, isopentilo, 1-metilpentilo, 1,3-dimetilbutilo, n-hexilo, 1-metilhexilo, n-heptilo, isoheptilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1-metilheptilo, 3-metilheptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, 1,1,3-trimetilhexilo, 1,1,3,3-tetrametilpentilo, nonilo, decilo, undecilo, 1-metilundecilo, dodecilo, 1,1,3,3,5,5-hexametilhexilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, icosilo o docosilo.

Alquenilo es alquilo insaturado, por ejemplo alilo.

Arilo es por ejemplo fenilo o naftilo. Arilo puede estar sustituido, por ejemplo mono- o di-sustituido por sustituyentes adecuados, por ej., alquilo C₁-C₄, por ej., metilo, etilo o terc-butilo, alcoxi C₁-C₄, por ej., metoxi o etoxi, o halógeno, por ej., cloro.

- 10 En el presente proceso para el rotomoldeo de polietilenos, las aminas impedidas con NO-acilo están presentes en concentraciones de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10,0 % en peso, en particular de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5,0 % en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 3,0 % en peso y preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2,0 % en peso, basado en la cantidad de polietileno. El nivel de peso de las aminas impedidas con NO-acilo es, por ejemplo, de aproximadamente 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 o
- 15 aproximadamente 1,0 por ciento en peso. También se describen intervalos dentro de estos niveles.

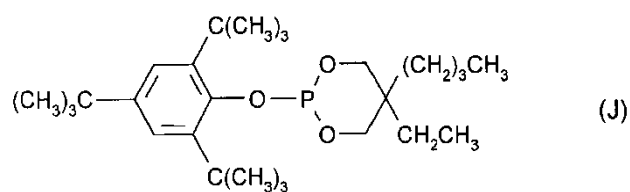
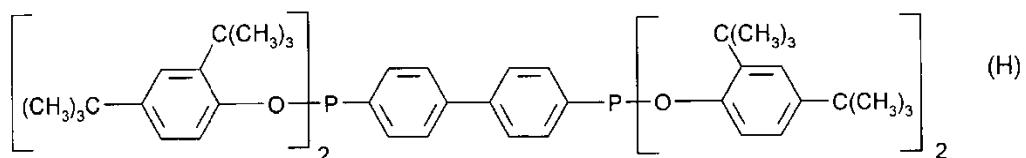
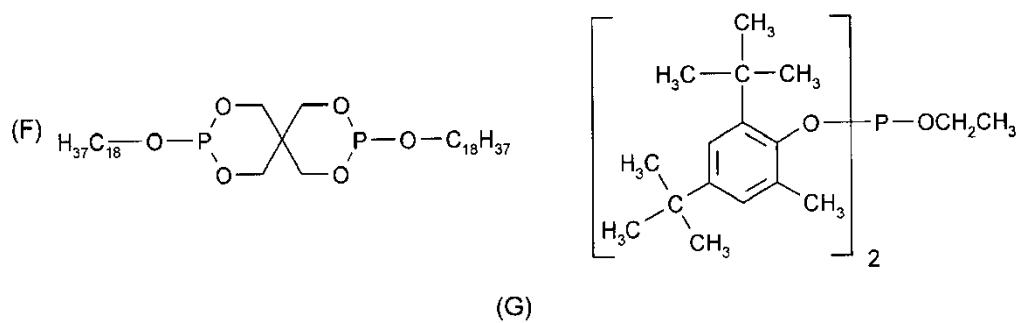
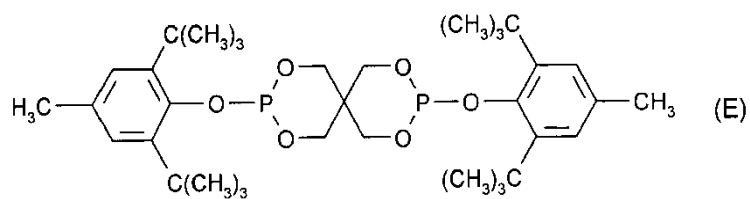
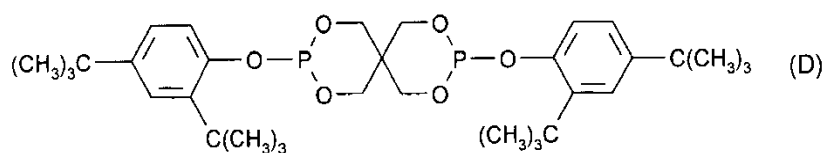
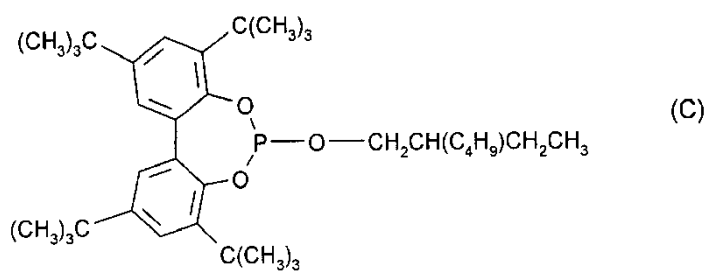
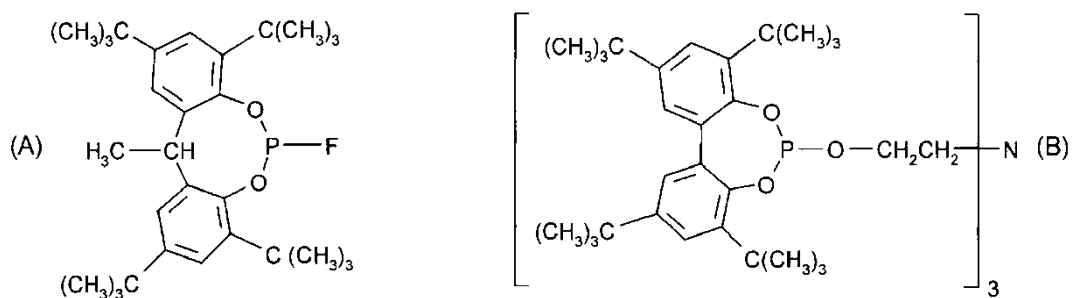
- Los polímeros adecuados del tipo polietileno son, por ejemplo, polietileno de alta densidad (PEAD), polietileno de alta densidad de alto peso molecular (PEAD-APM), polietileno de alta densidad de ultra alto peso molecular (PEAD-UAPM), polietileno de densidad media (PEDM), polietileno de baja densidad (PEBD), polietileno de baja densidad lineal (PEBDL), polietileno de baja densidad ramificado (PEBDR) o polietilenos y copolímeros de etileno preparados
- 20 usando catalizadores Phillips y mezclas de polietileno. Los copolímeros de etileno pueden contener en este caso proporciones diferentes de comonomeros. Ejemplos que se pueden mencionar son: 1-olefinas tales como propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno o isobutileno, estireno, cicloolefinas tales como ciclopenteno, ciclohexeno o norborneno o dienos tales como butadieno, isopreno, 1,4-hexadieno, ciclopentadieno, dicitopentadieno, norbornadieno o etilidenenorborneno.

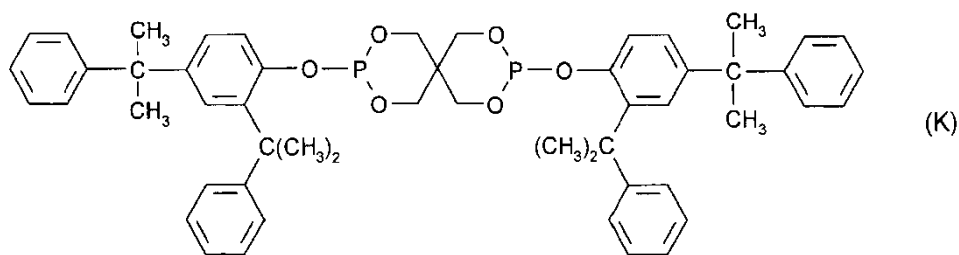
- 25 El polietileno también incluía combinaciones de polietileno. Se trata de mezclas de polietilenos con poliolefinas. Ejemplos son las mezclas con polipropileno (PP), mezclas con diversos tipos de PE, por ejemplo con: polietileno de alta densidad (PEAD), polietileno de alta densidad de alto peso molecular (PEAD-APM), polietileno de alta densidad de ultra alto peso molecular (PEAD-UAPM), polietileno de densidad media (PEDM), polietileno de baja densidad (PEBD), polietileno de baja densidad lineal (PEBDL), polietileno de baja densidad ramificado (PEBDR) y en
- 30 particular, terpolímeros de etileno-propileno-dieno (EPDM) que contienen altas proporciones de dieno.

- Otros aditivos pueden estar presentes en el polietileno de la invención. Por ejemplo, absorbentes de luz ultravioleta seleccionados de hidroxifenilbenzotriazol, hidroxifeniltriazina, absorbentes de UV de benzofenona y benzoato, estabilizadores de fósforo orgánico, estabilizadores de hidroxilamina, estabilizadores de benzofuranona, estabilizadores de óxido de amina, antioxidantes de fenol impedidos y/u otros estabilizadores de amina impedida.
- 35 Los aditivos adicionales se emplean, por ejemplo, a niveles de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 % en peso, basado en el peso del polietileno.

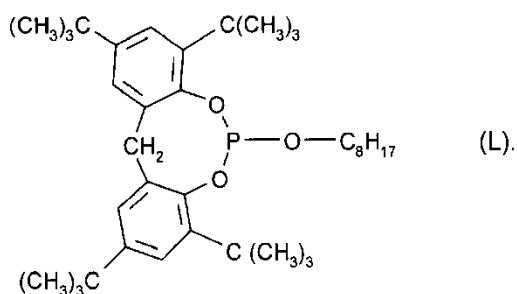
En particular, se seleccionan aditivos adicionales entre los estabilizadores de fósforo orgánico, los antioxidantes de fenol impedidos, las hidroxilaminas, las aminas impedidas y los absorbentes de UV de benzoato.

- Los estabilizadores orgánicos de fósforo son por ejemplo estabilizadores de fosfito y fosfonito conocidos e incluyen
- 40 trifenil fosfito, difenilalquil fosfitos, fenildialquil fosfitos, tris(nonilfenil) fosfito, trilaureil fosfito, trioctadecil fosfito, diestearil pentaeritritol difosfito, tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito, bis(2,4-di- α -cumilfenil)pentaeritritol difosfito, diisodecil pentaeritritol difosfito, bis(2,4-di-terc-butilfenil)pentaeritritol difosfito (D), bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)pentaeritritol difosfito (E), bisisodeciloxi-pentaeritritol difosfito, bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil) pentaeritritol difosfito, bis(2,4,6-tri-terc-butilfenil)pentaeritritol difosfito, triestearil sorbitol trifosfito, tetraquis(2,4-di-terc-butilfenil)-4,4'-bifenileno-difosfonito
- 45 (H), 6-isooctiloxi-2,4,8,10-tetra-terc-butil-dibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepina (C), 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12-metil-dibenzo[d,g][1,3,2]dioxafosfocina (A), bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)metil fosfito, bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)etil fosfito (G), 2,2',2''-nitrido[triethyltris (3,3',5,5'-tetra-terc-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfito (B), bis(2,4-di-terc-butilfenil)octilfosfito, poli(4,4'-{2,2'-dimetil-5,5'-di-t-butilfenilsulfuro}octilfosfito, poli(4,4'-{isopropilidendifenol}-octilfosfito), poli (4,4'-{isopropilidenebis[2,6-dibromofenol]}-octilfosfito), poli(4,4'-{2,2'-dimetil-5,5'-di-t-butilfenilsulfuro}-pentaeritritol difosfito),
- 50

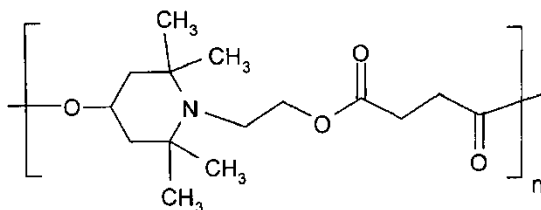




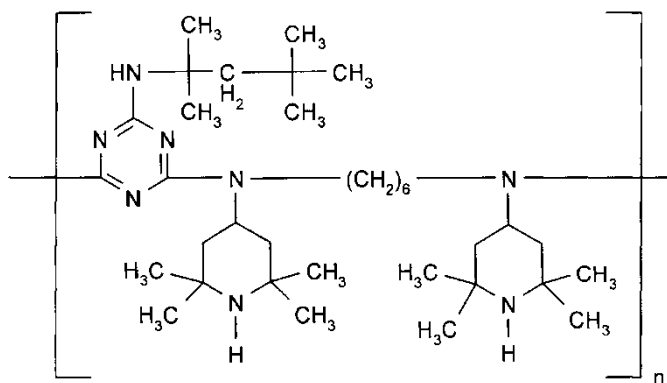
y



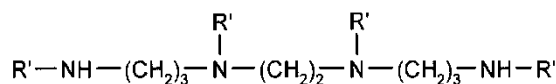
- 5 Los antioxidantes fenólicos impedidos incluyen, por ejemplo, isocianurato de tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo), 1,3,5-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil) 4,6-trimetilbenceno, la sal cálcica del éster monoetilico del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfónico, tetraquis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de pentaeritritol] o 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato de octadecilo.
- 10 Los estabilizadores de la luz de amina impedidas incluyen, por ejemplo, el condensado de 1-(2-hidroxietil)-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico



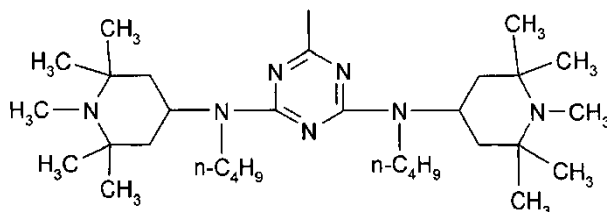
los condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-hexametilendiamina y 4-terc-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina,



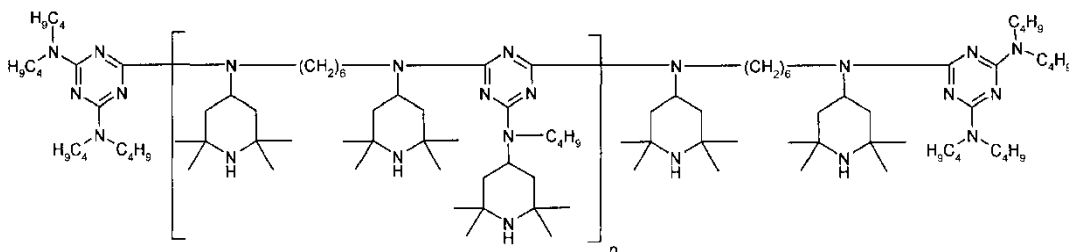
- 15 el condensado de 2-cloro-4,6-di-(4-n-butilamino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis-(3-aminopropilamino) etano,



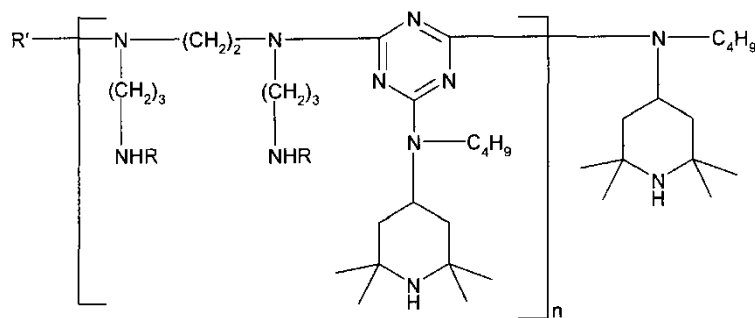
donde R 'es



5 el compuesto oligomérico que es el producto de condensación de 4,4'-hexametilen-bis(amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina) y 2,4-dicloro-6-[(2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-il)butilamino]-s-triazina terminada con 2-cloro-4,6-bis(dibutilamino)-s-triazina,



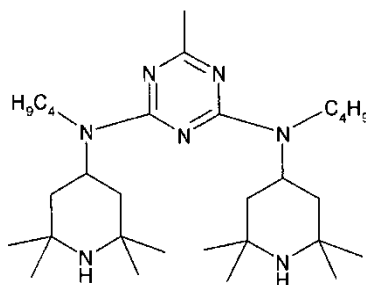
el producto obtenido por reacción de un producto, obtenido haciendo reaccionar 1,2-bis(3-amino-propilamino) etano con cloruro cianúrico, con (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)butilamina,



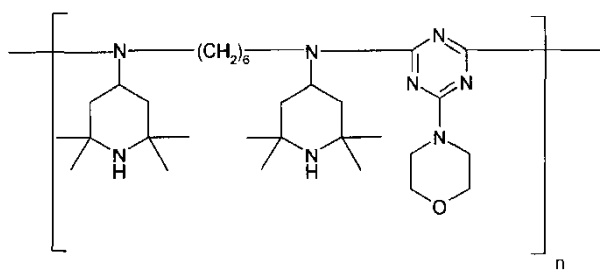
10

donde R' = R o H

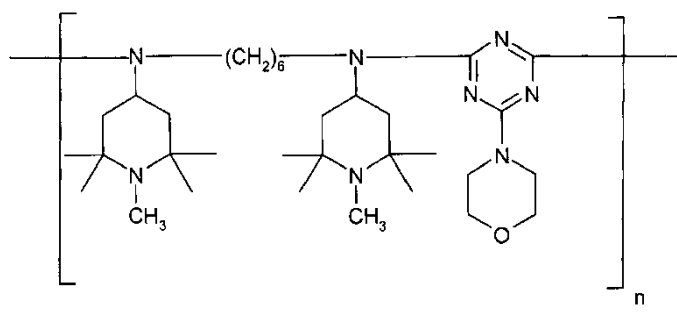
y donde R =



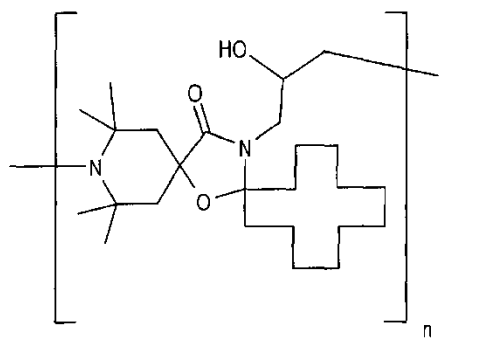
los condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-hexametildiamina y 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina,



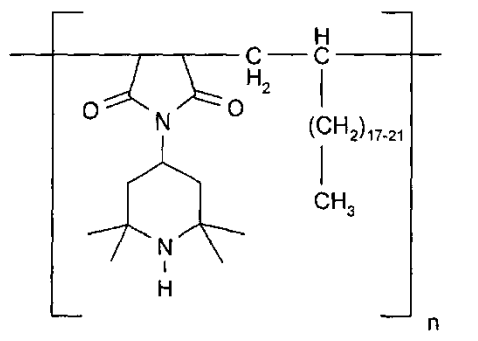
los condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-hexametildiamina y 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina,



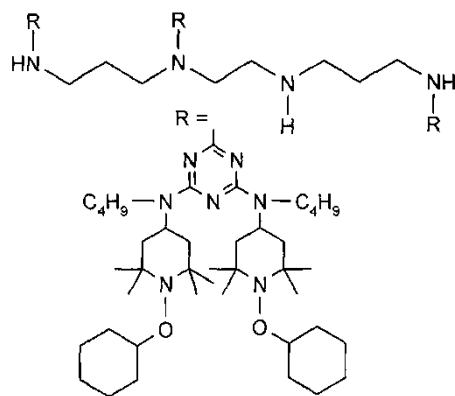
- 5 un producto de reacción de 7,7,9,9-tetrametil-2-cicoundecil-1-oxa,3,8- diaza-4-oxospiro[4,5]decano y epíclorhidrina,



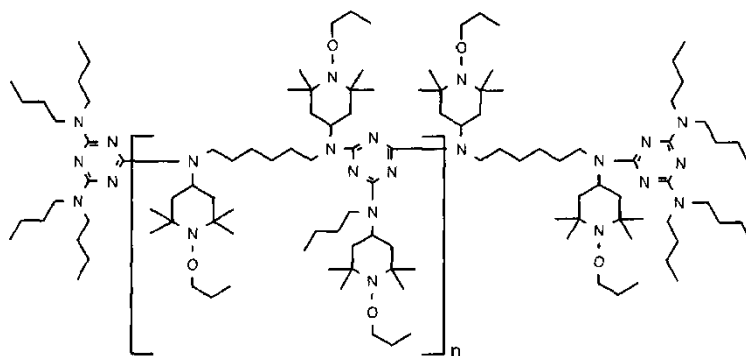
el producto de reacción del copolímero del anhídrido del ácido maleico-C₁₈-C₂₂- α-olefina con 2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiperidina,



- 10 el producto de reacción de 2,4-bis[(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-piperidin-4-il) butilamino]-6-cloro-s-triazina con N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina),

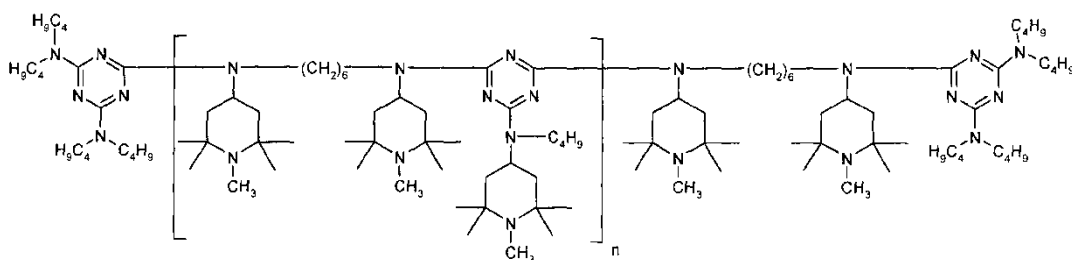


el compuesto oligomérico que es el producto de condensación de 4,4'-hexametenbis(amino-1-propoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina) y 2,4-dicloro-6-[(1-propoxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-il)butilamino]-s-triazina terminada con 2-cloro-4,6-bis(dibutylamino)-s-triazina,



y

el compuesto oligomérico que es el producto de condensación de 4,4'-hexametenbis(amino-1,2,2,6,6-pentaamethylpiperidine) y 2,4-dicloro-6-[(1,2,2,6,6 4-il)butilamino]-s-triazina terminada en el extremo con 2-cloro-4,6-bis(dibutylamino)-s-triazina,



donde n es un número entero tal que el peso molecular total es superior a aproximadamente 1000 g/mol.

Los estabilizadores de hidroxilamina son por ejemplo N,N-dibencilhidroxilamina, N,N-diethylhidroxilamina, N,N-diocilhidroxilamina, N,N-dilaurilhidroxilamina, N,N-didodecilhidroxilamina, N,N-ditetradecilhidroxilamina, N,N-di-hexadecilhidroxilamina, N,N dioctadecilhidroxilamina, N-hexadecil-N-tetradecilhidroxilamina, N-hexadecil-N-heptadecilhidroxilamina, N-hexadecil-N-octadecilhidroxilamina, N-heptadecil-N-octadecilhidroxilamina, N-metil-N-octadecilhidroxilamina o N,N-di(sebo hidrogenado)hidroxilamina.

El estabilizador de óxido de amina es por ejemplo GENOX EP, un óxido de di-alkil(C₁₆-C₁₈)metil amina, CAS N.º 204933-93-7.

Los estabilizadores de benzofuranona son por ejemplo 3-(4-(2-acetoxietoxi)fenil)-5,7-di-terc-butilbenzofuran-2-ona, 5,7-di-terc-butil-3-(4-(2-estearoiloxietoxi)fenil)benzofuran-2-ona, 3,3'-bis(5,7-di-terc-butil-3-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)benzofuran-2-ona), 5,7-di-terc-butil-3-(4-etoxifenil) benzofuran-2-ona, 3-(4-acetoxi-3,5-dimetilfenil)-5,7-di-terc-butilbenzofuran-2-ona, 3-(3,5-dimetil-4-pivaloiloxifenil)-5,7-di-terc-butil-benzofuran-2-ona, 3-(3,4-

dimetilfenil)-5,7-di-terc-benzofuran-2-ona o 3-(2,3-dimetilfenil)-5,7-di-terc-butil-benzofuran-2-ona.

Los absorbedores de UV de benzoato son por ejemplo ésteres de ácidos benzoicos sustituidos y no sustituidos, como por ejemplo salicilato de 4-terc-butilfenilo, salicilato de fenilo, salicilato de octilfenilo, dibenzoil resorcinol, bis(4-terc-butilbenzoil) resorcinol, benzoilresorcinol, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de di-terc-butilfenilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de hexadecilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de octadecilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de 4,6-di-terc-butilfenilo.

Los absorbedores de UV de hidroxifenilbenzotriazol, hidroxifeniltriazina y benzofenona son bien conocidos y se describen por ejemplo en la patente US-6.444.733.

La incorporación de los compuestos de amina impedida con NO-acilo y otros aditivos opcionales en el polietileno se lleva a cabo por métodos conocidos, por ejemplo antes o después del moldeo o también aplicando la mezcla de aditivos disueltos o dispersados al polietileno, con o sin posterior evaporación de El disolvente. Las aminas impedidas con NO-acilo y aditivos adicionales opcionales también se pueden añadir al polietileno en forma de una mezcla madre que contiene los aditivos en una concentración de, por ejemplo, aproximadamente 2,5 % a aproximadamente 25 % en peso.

El moldeo se lleva a cabo con máquinas mezcladoras conocidas, por ejemplo mezcladoras, amasadoras o extrusoras.

Las aminas impedidas con NO-acilo y los aditivos adicionales opcionales pueden premezclarse o añadirse individualmente.

Las aminas impedidas con NO-acilo y aditivos adicionales opcionales también se pueden añadir antes o durante la polimerización o antes de la reticulación.

Las aminas impedidas con NO-acilo y aditivos adicionales opcionales pueden incorporarse en el polietileno para ser estabilizado en forma pura o encapsulado en ceras, aceites o polímeros.

Las aminas impedidas con NO-acilo y aditivos adicionales opcionales también se pueden pulverizar sobre el polietileno. Son capaces de diluir otros aditivos (por ejemplo los aditivos convencionales indicados anteriormente) o sus masas fundidas de modo que puedan ser rociados también junto con estos aditivos sobre el polietileno. La adición por pulverización durante la desactivación de los catalizadores de polimerización es particularmente ventajosa, siendo posible realizar la pulverización utilizando, por ejemplo, el vapor utilizado para la desactivación.

Durante el proceso de rotomoldeo, la temperatura alcanza convenientemente el intervalo de aproximadamente 200 °C a 400 °C, preferiblemente de aproximadamente 280 °C a 400 °C, por ejemplo de aproximadamente 310 °C a 400 °C.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención con más detalle. Las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario.

Ejemplo 1 Preparación de artículos huecos de polietileno por el proceso de rotomoldeo

Se mezclan en seco 100 partes de polietileno de densidad media, copolimerizado con hexeno (índice nominal de fusión 3,5 g/10 min, densidad 0,935 g/cm³) con 0,050 partes de estearato de cinc y una combinación de otros aditivos. Las mezclas se combinan en masa fundida en gránulos a 232 °C en una extrusora Superior/MPM usando un tornillo L/D 24:1 con cabeza mezcladora Maddock a 100 rpm.

Los gránulos compuestos se trituran hasta un tamaño de partícula uniforme (150-500 µm) antes del proceso de moldeo rotacional. Esta etapa de triturado aumenta el área superficial de las partículas conduciendo a una absorción de calor más rápida, y reduciendo así el consumo de energía global.

El proceso de moldeo rotacional se realiza en un equipo a escala de laboratorio FSP M20 "Clamshell". La resina molida se coloca en un molde de aluminio colado, que se hace girar biaxialmente en un horno de gas. El aire caliente es circulado por sopladores en la cámara mientras la temperatura se incrementa a 288 °C en 4 minutos. Esta temperatura se mantiene durante un tiempo específico. Posteriormente, se abre el horno y mientras sigue girando, el molde se enfría con circulación de aire forzada durante 7 minutos, seguido de niebla de pulverización de agua durante 7 minutos, y un paso adicional de enfriamiento por aire durante 2 minutos. Durante todos los ciclos de calentamiento y enfriamiento, la velocidad del eje principal se mantiene a 6 rpm con una relación de rotación de 4,5:1. Después de los ciclos de enfriamiento, se abre el molde y se extrae el objeto hueco.

Formulación A. Se mezcla adicionalmente con una combinación de 0,100 partes de un estabilizador de fósforo orgánico, 0,0250 partes de un estabilizador del proceso de hidroxilamina y 0,200 partes de un estabilizador de amina

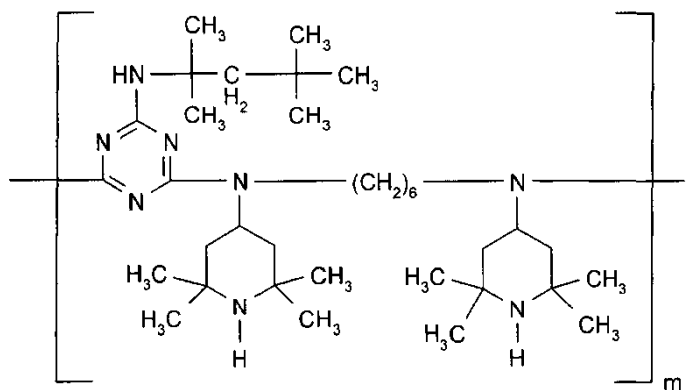
impedida.

Formulación B. Se mezcla adicionalmente con una combinación de 0,100 partes de un estabilizador de fósforo orgánico, 0,0250 partes de un estabilizador del proceso de hidroxilamina, 0,00500 partes de antioxidante de fenol impedido y 0,200 partes de un estabilizador de amina impedida.

5 Formulación C. Se mezcla adicionalmente con una combinación de 0,2500 partes de una amina impedida con NO-acilo (9) presente, 0,100 partes de un estabilizador de fósforo orgánico, 0,0250 partes de un estabilizador del proceso de hidroxilamina y 0,200 partes de un estabilizador de amina impedida.

El estabilizador orgánico de fósforo es tris(2,4-di-terc-butilfenilo). La hidroxilamina es N,N-di(sebo hidrogenado)hidroxilamina. El fenol impedido es 1,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinaoíl)hidrazina. El

10



Las formulaciones A-C se moldean rotacionalmente en objetos huecos de acuerdo con el proceso general con tiempos de retención de 11 a 17 minutos.

La densidad de la parte rotomoldeada se determina en un picnómetro de aire, cuando la densidad de la pieza alcanza la densidad total de polietileno, 0,935 g/cm³, la pieza se considera completamente curada. La Formulación C alcanza la densidad completa 2 minutos antes que las Formulaciones A y B comparativas, lo que indica que las aminas impedidas con NO-acilo aceleran el tiempo de calentamiento en el rotomoldeo. Los resultados se muestran a continuación.

15

Densidad de la pieza rotomoldeada

Tiempo mantenida a 288 °C (min)	Formulación		
	A	B	C
11	0,928	0,926	0,934
12	0,933	0,932	0,934
13	0,935	0,935	0,933
14	0,935	0,934	0,933
15	0,935	0,935	0,933
16	0,935	0,934	0,932
17	0,935	0,935	0,933

20

La prueba de resistencia al impacto a baja temperatura se realiza con un probador de impacto ARM con un dardo de 4,54 kg, con la superficie exterior frente al dardo. Las muestras de ensayo se acondicionan en un congelador de aire circulado durante no menos de 24 horas a -40 °C antes de la prueba.

Los resultados de resistencia al impacto, dados en kg-m, están por debajo. La Formulación C demuestra que alcanza la resistencia óptima al impacto 2 minutos antes que las Formulaciones A y B comparativas en estas condiciones de procesamiento.

25

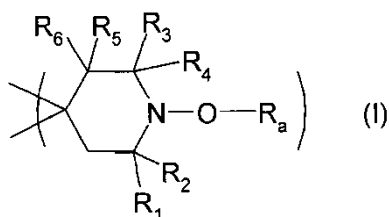
Resistencia al impacto (kg-m)

Tiempo mantenida a 288 °C (min)	Formulación		
	A	B	C
11	4,30	4,09	6,57
12	4,53	4,78	6,03
13	5,45	5,64	5,83
14	5,14	5,29	5,13
15	5,79	4,89	4,93
16	5,45	5,24	1,99
17	1,81	1,56	0,10

Las mezclas de estabilizador de la presente invención (Formulación C) pueden acelerar el tiempo de calentamiento para alcanzar la densidad total de los artículos huecos de poliolefina producidos por el proceso de rotomoldeo.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de artículos huecos de polietileno, proceso que comprende cargar el polietileno con uno o más aditivos de amina impedida con NO-acilo que contienen uno o más grupos de fórmula (I), llenar un molde con esta mezcla, calentar este molde en un horno a una temperatura por encima de 280 °C, de manera que el polietileno añadido se funda, girar el molde alrededor de al menos 2 ejes, extendiéndose así el polietileno añadido a las paredes, enfriar el molde mientras sigue girando, abrirlo y extraer el artículo hueco resultante, donde el grupo de fórmula (I) es



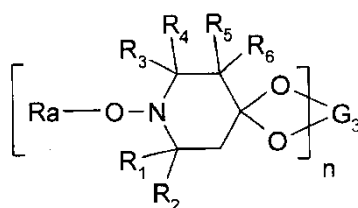
donde

- 15 R_a es un radical monoacilo o diacilo;
 R_1 - R_4 son cada uno alquilo C_1 - C_6 y
 R_5 y R_6 son cada uno, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C_1 - C_6 o arilo C_6 - C_{10} o R_5 y R_6 son juntos oxígeno.

2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde en las aminas impedidas con NO-acilo, R_a es $-C(=O)-H$, $-C(=O)-alquilo$ C_1 - C_{19} , $-C(=O)-alquenoilo$ C_2 - C_{19} , $-C(=O)-alquenoilo$ C_2 - C_4 -arilo C_5 - C_{10} , $-C(=O)-arilo$ C_6 - C_{10} , $-C(=O)-O-alquilo$ C_1 - C_6 , $-C(=O)-O-arilo$ C_6 - C_{10} , $-C(=O)-NH-alquilo$ C_1 - C_6 , $-C(=O)-NH-arilo$ C_6 - C_{10} o $-C(=O)-N(alquilo$ C_1 - C_6) $_2$.

3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde en las aminas impedidas con NO-acilo, R_a es alcanoóilo C_2 - C_{18} o alquenoóilo C_3 - C_6 .

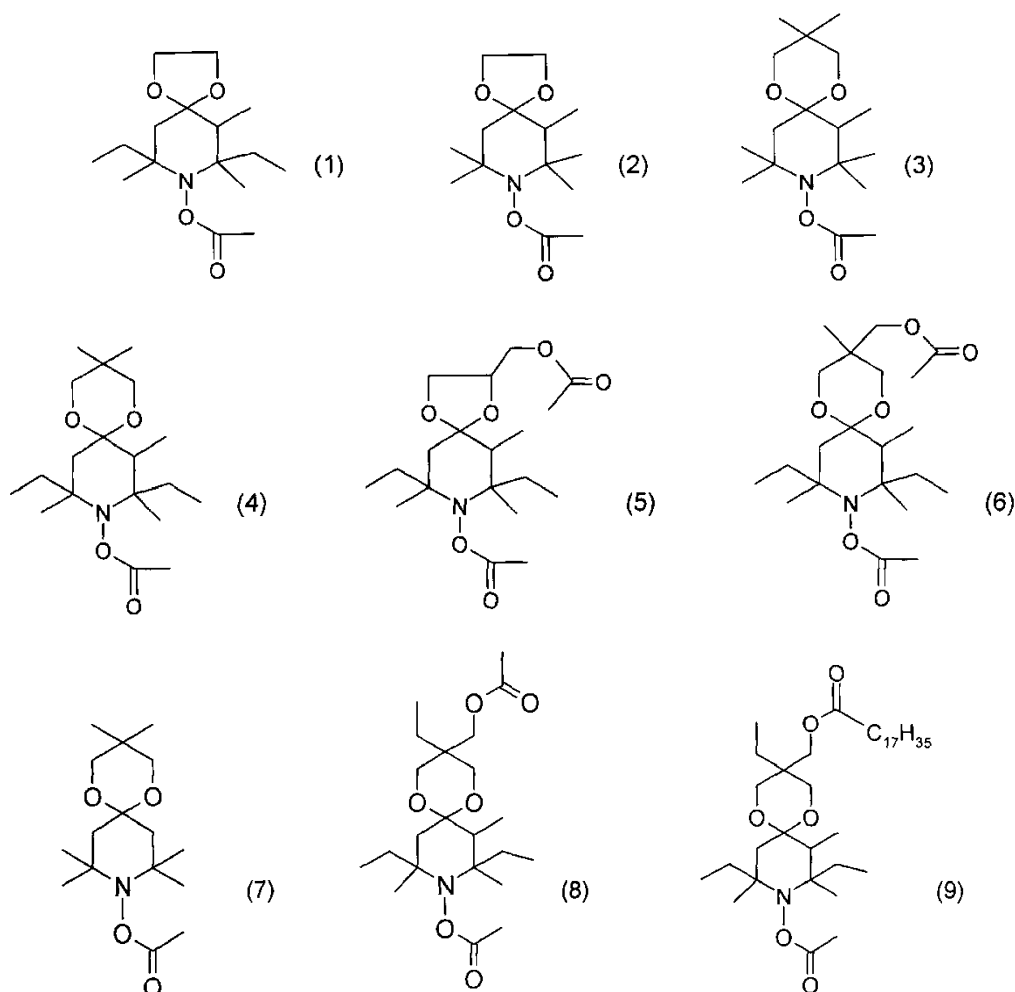
4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde las aminas impedidas con NO-acilo son de la fórmula



donde

- n es 1 o 2,
 R_a es $-C(=O)-H$, $-C(=O)-alquilo$ C_1 - C_{19} , $-C(=O)-alquenoilo$ C_2 - C_{19} , $-C(=O)-alquenoilo$ C_2 - C_4 -arilo C_5 - C_{10} , $-C(=O)-arilo$ C_6 - C_{10} , $-C(=O)-O-alquilo$ C_1 - C_6 , $-C(=O)-O-arilo$ C_6 - C_{10} , $-C(=O)-NH-alquilo$ C_1 - C_6 , $-C(=O)-NH-arilo$ C_6 - C_{10} o $-C(=O)-N(alquilo$ C_1 - C_6) $_2$,
 R_1 - R_4 son cada uno alquilo C_1 - C_6 ;
 R_5 y R_6 son cada uno, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C_1 - C_6 o arilo C_6 - C_{10} o R_5 y R_6 son juntos oxígeno y
 G_3 es alquileno C_2 - C_8 , hidroxialquileno C_2 - C_8 o acioxialquileno C_4 - C_{30} cuando $n = 1$ o es el grupo $(-CH_2)_2C(CH_2)_2$ cuando $n = 2$.

5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde las aminos impedidas con NO-acilo son de las fórmulas (1)-(9):



5

6. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el molde se calienta en un horno a una temperatura superior a 285 °C.

7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, donde el molde se calienta en un horno a una temperatura superior a 300 °C.

10 8. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde las aminos impedidas con NO-acilo están presentes desde 0,1 hasta 1,0 por ciento en peso, basado en el peso del polietileno.

9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 8, donde las aminos impedidas con NO-acilo están presentes de 0,1 a 0,5 por ciento en peso, basado en el peso del polietileno.

15 10. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende cargar el polietileno con otros aditivos seleccionados entre hidroxifenilbenzotriazol, hidroxifeniltriazina, absorbentes de UV de benzofenona o benzoato, estabilizadores orgánicos de fósforo, estabilizadores de hidroxilamina, estabilizadores de benzofuranona, estabilizadores de óxido de amina, antioxidantes de fenol impedido y otros estabilizadores de amina impedida.

20 11. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el polietileno es polietileno de alta densidad (PEAD), polietileno de alta densidad de alto peso molecular (PEAD-APM), polietileno de alta densidad de ultra alto peso molecular (PEAD-UAPM), polietileno de densidad media (PEDM), polietileno de baja densidad (PEBD), polietileno de baja densidad lineal (PEBDL), polietileno de baja densidad ramificado (PEBDR) o polietilenos y copolímeros de etileno preparados usando catalizadores Phillips y mezclas de polietileno.