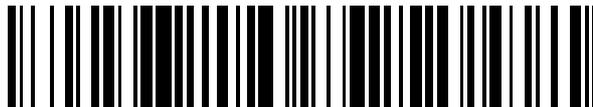


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 662 394**

51 Int. Cl.:

**C08F 10/02** (2006.01)  
**C08J 3/20** (2006.01)  
**C08K 5/00** (2006.01)  
**C08K 5/1545** (2006.01)  
**C08K 5/37** (2006.01)  
**C08K 5/45** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.07.2013 PCT/EP2013/065614**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.01.2014 WO14016336**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.07.2013 E 13740014 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.01.2018 EP 2877503**

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

30 Prioridad:

**27.07.2012 IT MI20121315**

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

**06.04.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MASI, FRANCESCO;  
CARFAGNA, COSIMO;  
CERRUTI, PIERFRANCESCO y  
PERSICO, PAOLA**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 662 394 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.

- 5 Más específicamente, la presente invención se refiere a una composición estabilizada que comprende al menos un homopolímero o copolímero de etileno, al menos una mezcla de isómeros de tocotrienol.

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

Además, la presente invención se refiere a una composición estabilizante que comprende al menos una mezcla de isómeros de tocotrienol, y también a su uso en la estabilización de homopolímeros o copolímeros de etileno.

- 10 Se sabe que la exposición al oxígeno atmosférico, que causa procesos de oxidación, combinada con la acción de la temperatura y de la luz solar, crea una serie de cambios estructurales en la cadena principal y/o en las cadenas laterales de los polímeros orgánicos, causando su degradación. Dicha degradación conduce a un deterioro en las propiedades físico-químicas de los polímeros orgánicos, tal como, por ejemplo, una disminución en la resistencia al impacto o la resistencia a la flexión, lo que afecta negativamente a las propiedades macroscópicas de los productos
- 15 finales.

Se sabe también que los procesos de oxidación anteriores tienen lugar generalmente por medio de un mecanismo de tipo radicales según el siguiente esquema:

- comienzo del proceso con la formación de especies radicales reactivas;
- 20 - propagación del proceso mediante una serie de reacciones en cadena entre los radicales y el oxígeno disuelto en el polímero orgánico, con la formación posterior de radicales peroxi sobre la cadena principal y/o sobre las cadenas laterales de dicho polímero orgánico;
- terminación del proceso mediante la desactivación de los radicales peroxi anteriores por interacción entre los radicales peroxi y la formación de enlaces covalentes estables.

- 25 Por consiguiente, para cualquier tipo de aplicación, en particular para aplicaciones a largo plazo o que prevén la exposición a altas temperaturas o agentes atmosféricos, los polímeros orgánicos se estabilizan mediante la adición de antioxidantes primarios y secundarios.

- 30 Los antioxidantes primarios, conocidos también 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 usados son fenoles impedidos estéricamente, aminas aromáticas, aminas impedidas estéricamente.

- 35 Los antioxidantes secundarios, conocidos también como “descomponedores por peróxidos”, son compuestos capaces de impedir la formación de radicales libres por reacción con los radicales peróxido 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 usados son fosfitos, fosfonitos, tioésteres, tiocarbamatos metálicos.

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

- 40 Se conoce en la técnica, de hecho, que la adición de un antioxidante primario (p.ej., un fenol impedido estéricamente) combinado con un antioxidante secundario (p.ej., un fosfito o un fosfonito) a un polímero orgánico, permite obtener un efecto sinérgico, capaz de alargar significativamente el tiempo hasta el inicio de la degradación de dicho polímero orgánico.

La estabilización de polímeros orgánicos es uno de los campos de investigación más importantes, y de gran interés tanto para el mundo científico como el industrial. Los desarrollos futuros en este campo están siendo influidos cada vez más por requisitos de tipo medioambiental, que los estabilizantes deben satisfacer.

- 45 En particular, las restricciones ecológicas juegan un papel principal en el desarrollo de nuevos estabilizadores para polímeros orgánicos, más específicamente con respecto a estabilizadores para polímeros orgánicos destinados para “envasado” de alimentos.

- 50 Los estabilizadores usados habitualmente son generalmente compuestos sintéticos que tienen estructuras relativamente complejas (p.ej., fenoles impedidos estéricamente, aminas aromáticas, aminas impedidas estéricamente, fosfitos, fosfonitos). Existe por lo tanto el problema de sus potenciales efectos dañinos cuando son liberados al medio ambiente, y, en particular, cuando se usan en polímeros orgánicos destinados para el envasado

de alimentos. Estos estabilizadores pueden de hecho migrar directamente, o liberar subproductos en los alimentos, alterando así las cualidades organolépticas de los mismos o incluso creando efectos tóxicos en su uso posterior.

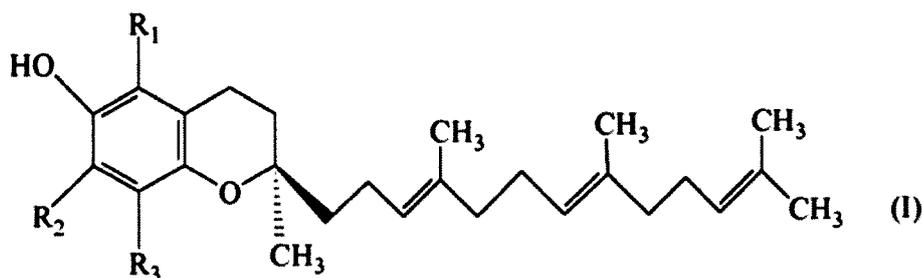
Si bien el riesgo de dichos efectos dañinos potenciales ha sido reducido al mínimo, se ha desarrollado una rama de investigación dirigida a encontrar compuestos de origen natural como posibles sustitutos de los antioxidantes sintéticos indicados anteriormente, a fin de reducir al mínimo los riesgos relacionados con su uso.

El factor limitante en el uso de antioxidantes naturales, sin embargo, es a menudo su limitada estabilidad térmica. Dichos antioxidantes naturales, de hecho, se descomponen a menudo a las temperaturas usadas en el procesamiento de los polímeros orgánicos.

Entre los antioxidantes naturales, los tocoferoles han sido estudiados ampliamente, en particular el  $\alpha$ -tocoferol, es decir, el componente principal de la vitamina E, que es un nutriente vitamínico esencial y vital para los seres humanos, y un poderoso antioxidante liposoluble presente en muchos vegetales.

Se sabe que la vitamina E natural comprende diversos componentes, es decir, cuatro tocoferoles ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - y  $\delta$ -tocoferol), cuatro tocotrienoles ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - y  $\delta$ -tocotrienol), cuatro tocodienoles ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - y  $\delta$ -tocodienol), cuatro tocomonoenoles ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - y  $\delta$ -tocomonoenol). Todos los dichos componentes tienen una estructura que comprende un anillo de cromanol y una cadena lateral. En particular, los cuatro tocoferoles tienen una cadena lateral completamente saturada; los cuatro tocotrienoles tienen una cadena lateral insaturada que contiene enlaces dobles en la posición 3', 7' y 11' (como se representa en la fórmula general (I) indicada a continuación); los cuatro tocodienoles tienen una cadena lateral con dos enlaces dobles; y los cuatro tocomonoenoles tienen un único enlace doble en la cadena lateral. Dichos cuatro tocoferoles, cuatro tocotrienoles, cuatro tocodienoles y cuatro tocomonoenoles difieren unos de otros en el número y posición de los grupos metilo en el anillo de cromanol.

La estructura de los tocotrienoles se representa mediante la siguiente fórmula general (I):



en donde:

–  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$ , iguales a o diferentes unos de otros, representan un átomo de hidrógeno, o un grupo metilo.

En particular, en la fórmula general (I) anterior:

- $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$ , son metilo, en el caso de  $\alpha$ -tocotrienol;
- $R_1$  y  $R_3$  son metilo y  $R_2$  es un átomo de hidrógeno, en el caso de  $\beta$ -tocotrienol;
- $R_2$  y  $R_3$  son metilo y  $R_1$  es un átomo de hidrógeno, en el caso de  $\gamma$ -tocotrienol;
- $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  son un átomo de hidrógeno, en el caso de  $\delta$ -tocotrienol.

Se sabe que los tocotrienoles tienen muchas propiedades terapéuticas y preventivas en numerosas patologías. Dichos tocotrienoles pueden usarse, por ejemplo, como antioxidantes, agentes antiateroscleróticos, neuroprotectores, agentes antitumorales, agentes antitrombóticos, reductores del colesterol, agentes con una actividad hipotensiva, como se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente americana US 2009/0041870, o en la solicitud de patente internacional WO 2011/150312.

Estudios recientes sobre la vitamina E han indicado claramente que los diversos componentes de la vitamina E mencionados anteriormente no son redundantes con respecto a sus propiedades terapéuticas. Los tocotrienoles, de hecho, han demostrado tener propiedades terapéuticas diferentes con respecto a las de los tocoferoles, como describen, por ejemplo, Colombo M. L. "An Update on Vitamin E, Tocopherol and Tocotrienol-Perspectives", en "Molecules" (2010), Vol. 15, páginas 2103-2113; Sen C. K. et al., "Palm oil-derived natural vitamin E alpha-tocotrienol in brain health and disease", en "Journal of the American College of Nutrition" (2010), Vol. 29, No. 3, Suplemento 1, páginas 314S-323S.

La solicitud de patente internacional WO 2012/066126 describe una composición estabilizada que comprende:

- al menos un homopolímero o copolímero de etileno;
- al menos un tocoferol;
- al menos un compuesto que contiene azufre, seleccionado de glutatión, ácido  $\alpha$ -lipoico, acetilcisteína.

5 Dicho tocoferol puede seleccionarse de:

- D,L- $\alpha$ -tocoferol (vitamina E sintética);
- derivados metílicos de [2-metil-2-(4',8'12'-trimetiltridecil)-6-cromanol]tocol que comprenden D- $\alpha$ -tocoferol (5,7,8-trimetiltocol), D- $\beta$ -tocoferol (5,8-dimetiltocol), D- $\gamma$ -tocoferol (7,8-dimetiltocol), D- $\delta$ -tocoferol (8-metiltocol), o mezclas de los mismos (compuestos presentes en la vitamina E natural);

- 10
- D- $\alpha$ -acetato de tocoferol, D,L- $\alpha$ -acetato de tocoferol, D- $\alpha$ -succinato de tocoferol, succinato ácido de polietilenglicol 1.000 de D- $\alpha$ -tocoferol, D,L- $\alpha$ -tocoferolquinona, o mezclas de los mismos;
  - derivados metílicos de [2-metil-2-(4',8'12'-trimetiltrideca-3',7',11'-trienil)-6-cromanol]tocotrienol;

o mezclas de los mismos.

- 15 Se dice que el uso de al menos un tocoferol y de al menos un compuesto que contiene azufre entre los indicados anteriormente es capaz de estabilizar homopolímeros y copolímeros de etileno. En particular, se dice que la composición estabilizada anterior tiene una buena resistencia a la degradación oxidativa.

A pesar de los numerosos esfuerzos hechos en la técnica, el estudio del uso de antioxidantes de origen natural es aún de gran interés.

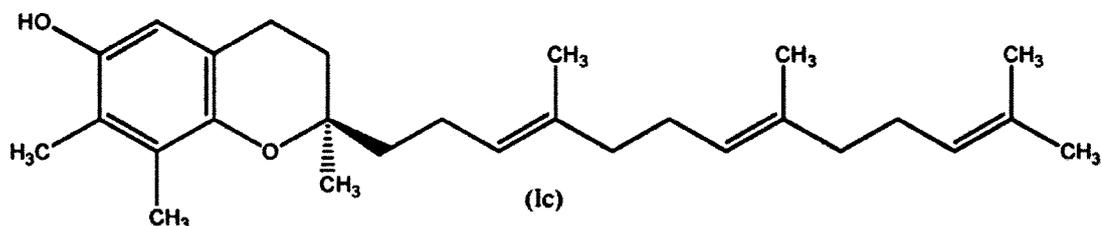
- 20 El Solicitante ha considerado, por lo tanto, el problema de encontrar antioxidantes de origen natural que tengan capacidades mejoradas para estabilizar homopolímeros o copolímeros de etileno.

El Solicitante ha encontrado ahora que el uso de al menos una mezcla de isómeros de tocotrienol es capaz de estabilizar homopolímeros o copolímeros de etileno. En particular, dicho uso permite obtener composiciones estabilizadas, que tienen una resistencia más alta a la degradación oxidativa con respecto a la composición estabilizada descrita en la solicitud de patente internacional WO 2012/066126 anterior.

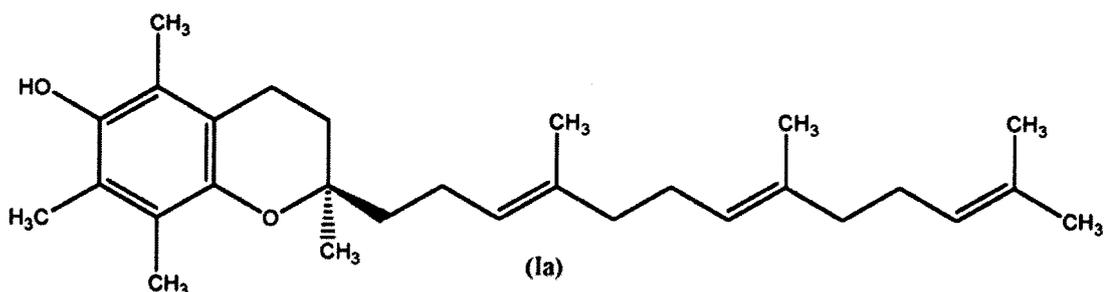
25 El objeto de la presente invención, por lo tanto, se refiere a una composición estabilizada que comprende:

- al menos un homopolímero o copolímero de etileno;
- al menos una mezcla de isómeros de tocotrienol, que comprende:

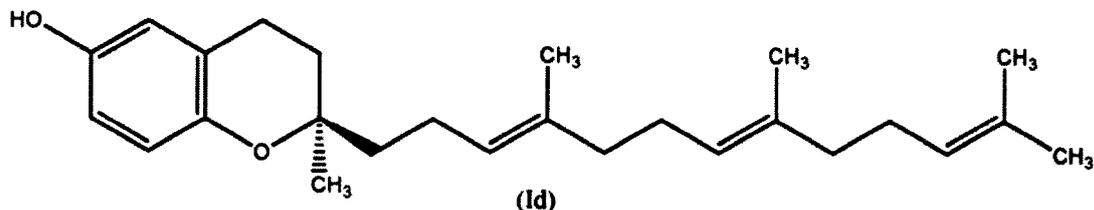
(a) de 30% en peso a 60% en peso de  $\gamma$ -tocotrienol, que tiene la fórmula (Ic);



- 30 (b) de 20% en peso a 40% en peso de  $\alpha$ -tocotrienol, que tiene la fórmula (Ia);



(c) de 10% en peso a 30% en peso de  $\delta$ -tocotrienol, que tiene la fórmula (Id);



siendo el total de (a) + (b) + (c) 100.

5 Para los fines de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones, las definiciones de los intervalos numéricos siempre comprenden los extremos, a menos que se especifique lo contrario.

Para los fines de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones, el término “que comprende” también incluye los términos “que consiste esencialmente en” o “que consiste en”.

Según una realización preferida de la presente invención, dicho homopolímero o copolímero de etileno puede seleccionarse de:

- 10
- polietileno de alta densidad (HDPE);
  - polietileno de peso molecular ultraalto (UHMWPE);
  - polietileno de densidad media (MDPE);
  - polietileno de baja densidad (LDPE);
- 15
- polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de muy baja densidad (VLDPE), polietileno de densidad ultrabaja (ULDPE), que son copolímeros de etileno con al menos una  $\alpha$ -olefina alifática que tiene la fórmula  $\text{CH}_2=\text{CH-R}$ , en donde R representa un grupo alquilo lineal o ramificado, preferiblemente lineal, que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, seleccionados, por ejemplo, de: propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno;
  - copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA);
- 20
- copolímeros de etileno-propileno elastoméricos (EPR);
  - copolímeros de etileno-propileno-dieno elastoméricos (EPDM) en donde el dieno contiene generalmente de 3 a 12 átomos de carbono y puede seleccionarse de: 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-hexadieno, 1,4-ciclohexadieno, 5-etilideno-2-norborneno, 5-metileno-2-norborneno, o mezclas de los mismos;

o mezclas de los mismos.

25 Los ejemplos de homopolímeros o copolímeros de etileno que pueden usarse en la presente invención y que están disponibles en el mercado actualmente son los productos Flexireene<sup>®</sup>, Eraclene<sup>®</sup>, Riblene<sup>®</sup>, Clearflex<sup>®</sup>, Greenflex<sup>®</sup>, Dutral<sup>®</sup>, de Polimeri Europa (ahora versalis spa); MDPE HT 514 de Total Petrochemical; Engage<sup>®</sup> de DuPont-Dow Elastomers; Exact<sup>®</sup> de Exxon Chemical.

30 Los homopolímeros o copolímeros de etileno indicados anteriormente pueden obtenerse mediante técnicas de polimerización conocidas en la técnica, en presencia de catalizadores de Ziegler-Natta, o en presencia de catalizadores “de sitio único” tales como, por ejemplo, catalizadores de metalloceno o hemi-metalloceno, o por medio de procedimientos por radicales.

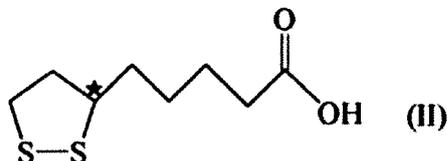
35 Según una realización preferida de la presente invención, dicha mezcla de isómeros de tocotrienol descrita anteriormente puede estar presente en la composición estabilizada en una cantidad que varía de 0,01% en peso a 3% en peso, preferiblemente de 0,1% en peso a 2% en peso, con respecto al peso total de dicha composición estabilizada.

A fin de mejorar adicionalmente la resistencia a la degradación oxidativa de la composición estabilizada objeto de la presente invención, dicha composición estabilizada puede comprender al menos un compuesto que contiene azufre seleccionado de ácido  $\alpha$ -lipoico, acetilcisteína, glutatión.

40 Según una realización preferida de la presente invención, dicha composición estabilizada puede comprender al menos un compuesto que contiene azufre seleccionado de ácido  $\alpha$ -lipoico, acetilcisteína, glutatión, preferiblemente ácido  $\alpha$ -lipoico.

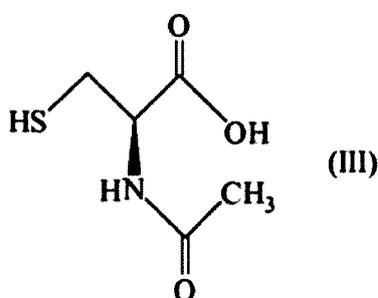
El ácido  $\alpha$ -lipoico, la acetilcisteína y el glutatión son compuestos conocidos como antioxidantes naturales usados, en particular, para prevenir el daño causado por la oxidación en el cuerpo humano.

El ácido  $\alpha$ -lipoico, que tiene la fórmula (II):



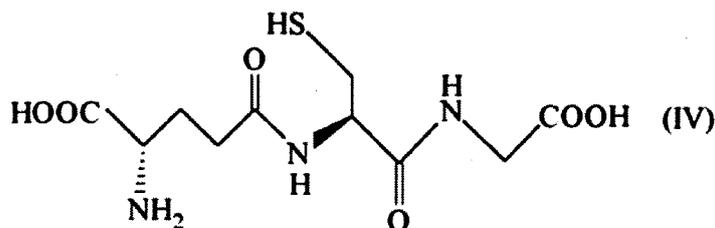
5 es un compuesto que juega un papel clave en el metabolismo energético celular de la mayoría de los seres vivos. El ácido  $\alpha$ -lipoico, de hecho, tiene diversos rasgos particulares que lo hacen no sólo extraordinariamente eficaz como antioxidante, sino también absolutamente indispensable para nuestro organismo para oponerse al daño asociado con la formación de radicales libres, como se describe, por ejemplo, en el siguiente artículo: Biewenga et al., "The pharmacology of the antioxidant", publicado en "General Pharmacology" (1997), Vol. 29, páginas 315-331.

10 La acetilcisteína, que tiene la fórmula (III):



15 es la forma acetilada, absorbida y metabolizada más eficazmente, del aminoácido sulfurado antioxidante cisteína, 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 hypochlorous acid", publicado en "Free Radical Biology & Medicine" (1989), Vol. 6, páginas 593-597.

El glutatión, que tiene la fórmula (IV):



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

- 20 - 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;
- 25 - Sionkowska, "The influence of glutathione on the photochemical stability of collagen", publicado en "Polymer Degradation and Stability" (2001), Vol. 73, páginas 107-112.

Según una realización preferida de la presente invención, dicho compuesto que contiene azufre puede estar presente en la composición estabilizada en una cantidad que varía de 0,05% en peso a 1,5% en peso, preferiblemente que varía de 0,1% en peso a 1% en peso, con respecto al peso total de dicha composición estabilizada.

30 El Solicitante ha encontrado también que el uso de una composición estabilizante que comprende al menos una mezcla de isómeros de tocotrienol como se describe anteriormente, y al menos una mezcla de isómeros de

tocopherol, permite obtener composiciones estabilizadas, que tienen una resistencia más alta a la degradación oxidativa con respecto a la de la composición estabilizada descrita en la solicitud de patente internacional WO 2012/066126 anterior.

Un segundo objeto de la presente invención se refiere por lo tanto a una composición estabilizada que comprende:

- 5
- al menos un homopolímero o copolímero de etileno;
  - al menos una composición estabilizante que comprende:
    - (a<sub>1</sub>) de 50% en peso a 90% en peso, preferiblemente de 60% en peso a 80% en peso, de al menos una mezcla de isómeros de tocotrienol como se describe anteriormente;
    - (b<sub>1</sub>) de 10% en peso a 50% en peso, preferiblemente de 20% en peso a 40% en peso, de isómeros de tocoferol;

10 siendo el total de (a<sub>1</sub>) + (b<sub>1</sub>) 100.

El Solicitante ha encontrado también que el uso de una composición estabilizante que comprende al menos una mezcla de isómeros de tocotrienol como se describe anteriormente, al menos una mezcla de isómeros de tocoferol, y al menos un compuesto que contiene azufre seleccionado de ácido  $\alpha$ -lipoico, acetilcisteína, glutatión, permite obtener composiciones estabilizadas, que tienen una resistencia más alta a la degradación oxidativa con respecto a la de la composición estabilizada descrita en la solicitud de patente internacional WO 2012/066126 anterior.

Un tercer objeto de la presente invención se refiere por lo tanto a una composición estabilizada que comprende:

- 15
- al menos un homopolímero o copolímero de etileno;
  - al menos una composición estabilizante que comprende:
    - (a<sub>1</sub>) de 50% en peso a 90% en peso, preferiblemente de 60% en peso a 80% en peso, de al menos una mezcla de isómeros de tocotrienol como se describe anteriormente;
    - (b<sub>1</sub>) de 10% en peso a 50% en peso, preferiblemente de 20% en peso a 40% en peso, de isómeros de tocoferol;
- 20 siendo el total de (a<sub>1</sub>) + (b<sub>1</sub>) 100;

- al menos un compuesto que contiene azufre seleccionado de ácido  $\alpha$ -lipoico, acetilcisteína, glutatión, preferiblemente ácido  $\alpha$ -lipoico.

25 Según una realización preferida de la presente invención, dichos homopolímeros o copolímeros de etileno pueden seleccionarse de los indicadas anteriormente.

Según una realización preferida de la presente invención, dicha mezcla de isómeros de tocotrienol puede seleccionarse de los indicados anteriormente.

Según una realización preferida de la presente invención, dichos isómeros de tocoferol pueden seleccionarse de:

- 30
- D,L- $\alpha$ -tocopherol (vitamina E sintética);
  - derivados metílicos de [2-metil-2-(4',8'12'-trimetiltridecil)-6-cromanol]tocol que comprenden D- $\alpha$ -tocopherol (5,7,8-trimetiltocol), D- $\beta$ -tocopherol (5,8-dimetiltocol), D- $\gamma$ -tocopherol (7,8-dimetiltocol), D- $\delta$ -tocopherol (8-metil-tocol), o mezclas de los mismos (compuestos presentes en la Vitamina E natural);
  - D- $\alpha$ -acetato de tocoferol, D,L- $\alpha$ -acetato de tocoferol, D- $\alpha$ -succinato de tocoferol, succinato ácido de polietilenglicol 1.000 de D- $\alpha$ -tocopherol, D,L- $\alpha$ -tocopherolquinona, o mezclas de los mismos;

35 o mezclas de los mismos.

Según una realización preferida de la presente invención, dicho compuesto que contiene azufre puede estar presente en la composición estabilizada en una cantidad que varía de 0,05% en peso a 1,5% en peso, preferiblemente que varía de 0,1% en peso a 1% en peso, con respecto al peso total de la composición estabilizada.

40 Según una realización preferida de la presente invención, dicha composición estabilizante puede estar presente en la composición estabilizada en una cantidad que varía de 0,1% en peso a 3% en peso, preferiblemente que varía de 0,2% en peso a 2% en peso, con respecto al peso total de la composición estabilizada.

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

45

Un objeto adicional de la presente invención se refiere también a una composición estabilizante que comprende al menos una mezcla de isómeros de tocotrienol como se describe anteriormente.

Un objeto adicional de la presente invención se refiere también a una composición estabilizante que comprende:

- al menos una mezcla de isómeros de tocotrienol como se describe anteriormente;
- 5 - al menos un compuesto que contiene azufre seleccionado de ácido  $\alpha$ -lipoico, acetilcisteína, glutatión, preferiblemente ácido  $\alpha$ -lipoico.

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

Otro objeto de la presente invención se refiere a una composición estabilizante que comprende:

- 10 (a<sub>1</sub>) de 50% en peso a 90% en peso, preferiblemente de 60% en peso a 80% en peso, de al menos una mezcla de isómeros de tocotrienol como se describe anteriormente;
- (b<sub>1</sub>) de 10% en peso a 50% en peso, preferiblemente de 20% en peso a 40% en peso, de isómeros de tocoferol; siendo el total de (a<sub>1</sub>) + (b<sub>1</sub>) 100;
- 15 - al menos un compuesto que contiene azufre seleccionado de ácido  $\alpha$ -lipoico, acetilcisteína, glutatión, preferiblemente ácido  $\alpha$ -lipoico.

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

Se proporcionan a continuación algunos ejemplos ilustrativos y no limitantes para un mejor entendimiento de la presente invención y para su realización.

## 20 Ejemplos

### Ejemplo 1

Se usaron los siguientes compuestos:

- polietileno lineal de baja densidad (LLDPE): Flexirene<sup>®</sup> CL 10 U (no estabilizado) de Polimeri Europa (ahora versalis SpA);
- 25 - D- $\alpha$ -tocoferol: Sigma Aldrich;
- mezcla de isómeros de tocotrienol: 50% en peso de  $\gamma$ -tocotrienol (Sigma Aldrich), 30% en peso de  $\alpha$ -tocotrienol (Sigma Aldrich), 20% en peso de  $\delta$ -tocotrienol (Sigma Aldrich);
- composición estabilizante que incluye 70% en peso de isómeros de tocotrienol y 30% en peso de isómeros de tocoferol (Tocomin<sup>®</sup> 50%C): Catotech;
- 30 - ácido  $\alpha$ -lipoico: Sigma Aldrich.

Las composiciones que comprenden polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y los diversos antioxidantes indicados anteriormente, se prepararon operando en un mezclador, como se describe a continuación.

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

- 35 El mezclador se calentó hasta 190°C y se mantuvo a esta temperatura durante 6 minutos, en agitación, a una velocidad de rotación de los tornillos igual a 16 revoluciones por minuto.

Al final, las mezclas (M0 - M12) obtenidas se descargaron del mezclador, se enfriaron hasta la temperatura ambiente (25°C) y se granularon manualmente con pinzas. Los gránulos obtenidos se transformaron en películas finas (100  $\mu$ m de espesor) por medio de moldeo en caliente usando una prensa de banca Collin P 200 E, operando bajo las siguientes condiciones:

- 40 - temperatura: 190°C;
- presión: 10,13 MPa (100 atmósferas);
- tiempo: 2 minutos.

Se recogieron muestras circulares de las películas obtenidas y se sometieron posteriormente a análisis térmico por medio de una Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) y a análisis de quimioluminiscencia a fin de determinar la resistencia a la oxidación: se proporcionan a continuación más detalles relacionados con estos análisis.

Tabla 1

Mezcla	LLDPE (%)	D- $\alpha$ -tocoferol (%)	Mezcla de isómeros de tocotrienol (%)	Tocomin <sup>®</sup> 50%C (%)	ácido $\alpha$ -lipoico (%)
M0	100	-	-	-	-
M1	98,5	1,5	-	-	-
M2	99,0	0,5	-	-	0,5
M3	98,0	1,5	-	-	0,5
M4	99,9	-	0,1	-	-
M5	98,5	-	1,5	-	-
M6	99,8	-	0,1	-	0,1
M7	99,9	-	-	0,1	-
M8	99,5	-	-	0,5	-
M9	98,5	-	-	1,5	-
M10	99,8	-	-	0,1	0,1
M11	99,0	-	-	0,5	0,5
M12	98,0	-	-	1,5	0,5

5

## Ejemplo 2

Se usaron los siguientes compuestos:

- copolímero de etileno-propileno elastomérico (EPR): Dutral<sup>®</sup> CO 034 (no estabilizado) de Polimeri Europa (ahora versalis SpA);
- 10 - D- $\alpha$ -tocoferol: Sigma Aldrich;
- composición estabilizante que comprende 70% en peso de isómeros de tocotrienol y 30% en peso de isómeros de tocoferol (Tocomin<sup>®</sup> 50%C): Catotech;
- ácido  $\alpha$ -lipoico: Sigma Aldrich.

15 Las composiciones que comprenden el copolímero de etileno-propileno elastomérico (EPR) y los diversos antioxidantes indicados anteriormente, se prepararon operando en un mezclador como se describe a continuación.

El copolímero de etileno-propileno elastomérico (EPR) y los diversos antioxidantes (las cantidades de EPR y de los diversos antioxidantes se indican en la Tabla 2) se alimentaron a un mezclador Brabender Plastograph Ec.

20 El copolímero de etileno-propileno elastomérico (EPR) se introdujo en el mezclador, que se calentó hasta 200°C y se mantuvo a esta temperatura durante 2 minutos, en agitación, a una velocidad de rotación de los tornillos igual a 16 revoluciones por minuto. Posteriormente se introdujeron los diversos antioxidantes, y la mezcla entera se dejó en estas condiciones de operación durante 5 minutos.

La mezcla M18, por el contrario, se obtuvo operando a 150°C: las condiciones de operación restantes permanecieron sin variar.

25 Al final, las mezclas obtenidas (M13 - M17) se descargaron del mezclador, se enfriaron hasta la temperatura ambiente (25°C) y se granularon manualmente con pinzas. Los gránulos obtenidos se transformaron en películas

finas (100 µm de espesor) por medio de moldeo en caliente usando una prensa de banca Collin P 200 E, operando bajo las siguientes condiciones:

- temperatura: 190°C;
- presión: 10,13 MPa (100 atmósferas);

5 - tiempo: 2 minutos.

Se recogieron muestras circulares de las películas obtenidas y se sometieron posteriormente a análisis térmico por medio de una Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) y a análisis de quimioluminiscencia a fin de determinar la resistencia a la oxidación: se indican a continuación más detalles relacionados con estos análisis.

Tabla 2

Mezclas	LLDPE (%)	D-α-tocoferol (%)	Tocomin <sup>®</sup> 50%C (%)	ácido α-lipoico (%)
M13	100	-	-	-
M14	98,5	1,5	-	-
M15	98,0	1,5	-	0,5
M16	98,5	-	1,5	-
M17	98,0	-	1,5	0,5
M18 (*)	98,0	-	1,5	0,5

10

(\*): temperatura del mezclador: 150°C.

### Ejemplo 3

Como se especificó anteriormente, las muestras circulares obtenidas se sometieron a análisis térmico por medio de una Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) y a análisis de quimioluminiscencia a fin de determinar la resistencia a la oxidación.

15

### Análisis térmico

El análisis térmico se llevó a cabo usando un calorímetro de barrido diferencial (DSC) Mettler Toledo DSC 30 operando de acuerdo con el estándar ASTM D3895-1998: "Oxidative-Induction Time of Polyolefins by Differential Scanning Calorimetry".

20 Para este fin, las muestras circulares se colocaron en cápsulas de aluminio abiertas, se calentaron en un flujo de nitrógeno, hasta que se alcanzó la temperatura deseada, y después se mantuvieron a esta temperatura, en una atmósfera de oxígeno, hasta la aparición del pico exotérmico.

25 La Tabla 3 indica los valores de temperatura y los valores del tiempo de inducción con oxígeno (OIT), determinados como se describió anteriormente a cinco temperaturas diferentes (es decir, 170°C, 180°C, 190°C, 200°C y 220°C), de las muestras obtenidas como se describió en el Ejemplo 1 (M0 - M12).

La Tabla 4 indica los valores de temperatura y los valores del tiempo de inducción con oxígeno (OIT), determinados como se describió anteriormente, a dos temperaturas diferentes (es decir, 190°C y 200°C), de las muestras obtenidas como se describió en el Ejemplo 2 (M13 - M18).

Tabla 3

Muestras	OIT (170°C) (minutos)	OIT (180°C) (minutos)	OIT (190°C) (minutos)	OIT (200°C) (minutos)	OIT (220°C) (minutos)
M0	4	2	(a)	(a)	(a)
M1	6	2	1	(a)	(a)
M2	75	18	3	(a)	(a)
M3	123	50	30	10	3
M4	221	155	72	41	12
M5	264	183	142	70	26
M6	235	150	96	54	12
M7	200	130	60	35	8
M8	250	190	105	49	15
M9	280	209	118	60	23
M10	210	140	80	45	10
M11	300	205	128	59	18
M12	330	225	150	120	31

(a): oxidación inmediata.

- 5 A partir de los datos mostrados en la Tabla 3, puede observarse que las muestras M4 - M12 objeto de la presente invención tienen mejores tiempos de inducción con oxígeno (OIT) con respecto a los de las muestras obtenidas usando D- $\alpha$ -tocoferol, bien solo (muestra M1) o bien combinado con ácido  $\alpha$ -lipoico (muestra M2 y muestra M3), también en presencia de una cantidad más baja de antioxidantes (muestras M4, M6 y M10).

Tabla 4

DSC	OIT (190°C) (minutos)	OIT (200°C) (minutos)
M13	4	1
M14	1,5	(a)
M15	1	(a)
M16	45	23
M17	29	15
M18	24	13

- 10 (a): oxidación inmediata.

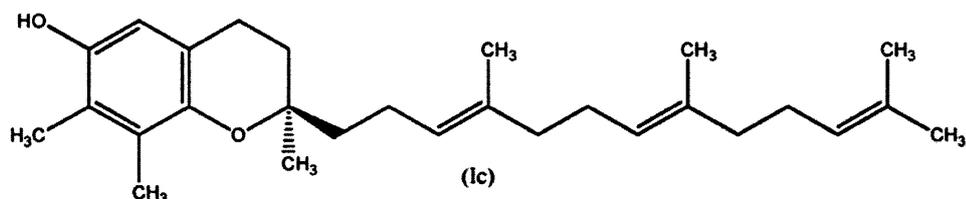
A partir de los datos mostrados en la Tabla 4, puede observarse que las muestras M16 - M18 objeto de la presente invención tienen mejores tiempos de inducción con oxígeno (OIT) con respecto a los de las muestras obtenidas usando D- $\alpha$ -tocoferol, bien solo (muestra M14) o bien combinado con ácido  $\alpha$ -lipoico (muestra M15).

## REIVINDICACIONES

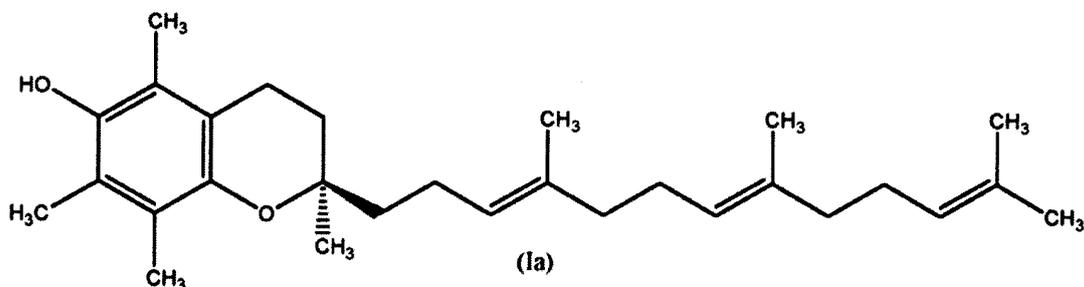
1. Una composición estabilizada, que comprende:

- al menos un homopolímero o copolímero de etileno;
- al menos una mezcla de isómeros de tocotrienol que comprende:

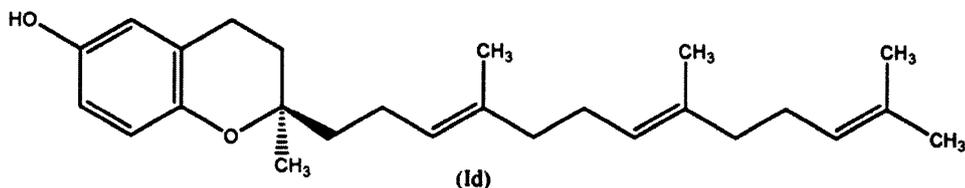
5 a) de 30% en peso a 60% en peso de  $\gamma$ -tocotrienol, que tiene la fórmula (Ic);



(b) de 20% en peso a 40% en peso de  $\alpha$ -tocotrienol, que tiene la fórmula (Ia);



(c) de 10% en peso a 30% en peso de  $\delta$ -tocotrienol, que tiene la fórmula (Id);



10

siendo el total de (a) + (b) + (c) 100.

2. La composición estabilizada según la reivindicación 1, en donde dicho homopolímero o copolímero de etileno se selecciona de:

- polietileno de alta densidad (HDPE);
- 15 - polietileno de peso molecular ultraalto (UHMWPE);
- polietileno de densidad media (MDPE);
- polietileno de baja densidad (LDPE);
- polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de muy baja densidad (VLDPE), polietileno de densidad ultrabaja (ULDPE), que son copolímeros de etileno con al menos una  $\alpha$ -olefina alifática que tiene la fórmula  $\text{CH}_2=\text{CH-R}$ , en donde R representa un grupo alquilo lineal o ramificado, preferiblemente lineal, que contiene de
- 20 1 a 12 átomos de carbono, seleccionada, por ejemplo, de: propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno;
- copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA);
- copolímeros de etileno-propileno elastoméricos (EPR);
- 25 - copolímeros de etileno-propileno-dieno elastoméricos (EPDM) en donde el dieno contiene generalmente de 3 a 12 átomos de carbono y se selecciona de: 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-hexadieno, 1,4-ciclohexadieno, 5-etilideno-2-norborneno, 5-metileno-2-norborneno, o mezclas de los mismos; o mezclas de los mismos.

3. La composición estabilizada según cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde dicha mezcla de isómeros de tocotrienol está presente en la composición estabilizada en una cantidad que varía de 0,01% en peso a 3% en peso con respecto al peso total de dicha composición estabilizada.
- 5 4. La composición estabilizada según cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde dicha composición estabilizada comprende al menos un compuesto que contiene azufre seleccionado de ácido  $\alpha$ -lipoico, acetilcisteína, glutatión.
5. La composición estabilizada según la reivindicación 4, en donde dicho compuesto que contiene azufre está presente en la composición estabilizada en una cantidad que varía de 0,05% en peso a 1,5% en peso con respecto al peso total de dicha composición estabilizada.
- 10 6. Una composición estabilizada que comprende:
- al menos un homopolímero o copolímero de etileno;
  - al menos una composición estabilizante que comprende:
- (a<sub>1</sub>) de 50% en peso a 90% en peso de al menos una mezcla de isómeros de tocotrienol según la reivindicación 1;
- (b<sub>1</sub>) de 10% en peso a 50% en peso de isómeros de tocoferol;
- 15 siendo el total de (a<sub>1</sub>) + (b<sub>1</sub>) 100.
7. Una composición estabilizada que comprende:
- al menos un homopolímero o copolímero de etileno;
  - al menos una composición estabilizante que comprende:
- (a<sub>1</sub>) de 50% en peso a 90% en peso de al menos una mezcla de isómeros de tocotrienol según la reivindicación 1;
- 20 (b<sub>1</sub>) de 10% en peso a 50% en peso de isómeros de tocoferol;
- siendo el total de (a<sub>1</sub>) + (b<sub>1</sub>) 100;
- al menos un compuesto que contiene azufre seleccionado de ácido  $\alpha$ -lipoico, acetilcisteína, glutatión.
8. La composición estabilizada según la reivindicación 6 o 7, en donde dicho homopolímero o copolímero de etileno se selecciona de aquellos según la reivindicación 2.
- 25 9. La composición estabilizada según cualquiera de las reivindicaciones de 6 a 8, en donde dichos isómeros de tocoferol se seleccionan de:
- D,L- $\alpha$ -tocoferol (vitamina E sintética);
  - derivados metílicos de [2-metil-2-(4',8'12'-trimetiltridecil)-6-cromanol]tocol que comprenden D- $\alpha$ -tocoferol (5,7,8-trimetiltocol), D- $\beta$ -tocoferol (5,8-dimetiltocol), D- $\gamma$ -tocoferol (7,8-dimetiltocol), D- $\delta$ -tocoferol (8-metil-tocol),
- 30 o mezclas de los mismos (compuestos presentes en la Vitamina E natural);
- D- $\alpha$ -acetato de tocoferol, D,L- $\alpha$ -acetato de tocoferol, D- $\alpha$ -succinato de tocoferol, succinato ácido de polietilenglicol 1.000 de D- $\alpha$ -tocoferol, D,L- $\alpha$ -tocoferolquinona, o mezclas de los mismos; o mezclas de los mismos.
10. La composición estabilizada según cualquiera de las reivindicaciones de 7 a 9, en donde dicho compuesto que contiene azufre está presente en la composición estabilizada en una cantidad que varía de 0,05% en peso a 1,5% en peso con respecto al peso total de dicha composición estabilizada.
- 35 11. La composición estabilizada según cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde dicha composición estabilizante está presente en la composición estabilizada en una cantidad que varía de 0,1% en peso a 3% en peso con respecto al peso total de dicha composición estabilizada.
- 40 12. Productos finales obtenidos a partir de la composición estabilizada según cualquiera de las reivindicaciones previas.
13. Una composición estabilizante que comprende al menos una mezcla de isómeros de tocotrienol según la reivindicación 1.
14. Una composición estabilizante que comprende:
- 45 - al menos una mezcla de isómeros de tocotrienol según la reivindicación 1;

- al menos un compuesto que contiene azufre seleccionado de ácido  $\alpha$ -lipoico, acetilcisteína, glutatión, preferiblemente ácido  $\alpha$ -lipoico.

15. Uso de la composición estabilizante según la reivindicación 13 o 14, en la estabilización de homopolímeros o copolímeros de etileno.

5 16. Una composición estabilizante que comprende:

(a<sub>1</sub>) de 50% en peso a 90% en peso de al menos una mezcla de isómeros de tocotrienol según la reivindicación 1;

(b<sub>1</sub>) de 10% en peso a 50% en peso, preferiblemente de 20% en peso a 40% en peso, de isómeros de tocoferol;

siendo el total de (a<sub>1</sub>) + (b<sub>1</sub>) 100;

- al menos un compuesto que contiene azufre seleccionado de ácido  $\alpha$ -lipoico, acetilcisteína, glutatión.

10 17. Uso de la composición estabilizante según la reivindicación 16, en la estabilización de homopolímeros o copolímeros de etileno.