

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 705**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.05.2015 PCT/EP2015/060615**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.11.2015 WO15173315**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.05.2015 E 15722208 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2018 EP 3143086**

54 Título: **Composición de resina estabilizada**

30 Prioridad:

**15.05.2014 EP 14168526**

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

**12.03.2019**

73 Titular/es:

**SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B.V. (100.0%)  
Plasticslaan 1  
4612 PX Bergen op Zoom, NL**

72 Inventor/es:

**VAN MIERLOO, SARAH y  
SAMPERS, JACQUES**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o  
Bemerkungen) en el folleto original publicado por  
la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 703 705 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 de resina estabilizada

- 5 La invención se refiere a una composición de resina que tiene tanto alta resistencia al calor como alta resistencia a la radiación ultravioleta. La invención se refiere además a un artículo que comprende dicha composición, y al uso de una combinación de compuestos para estabilizar una composición de resina.
- 10 Las resinas de polipropileno se deterioran, por ejemplo, por el calor, la luz y el oxígeno. En particular, la resistencia mecánica puede reducirse y el material de polipropileno puede colorearse.
- Para evitar dicho deterioro de una composición de polipropileno, se han propuesto varios aditivos, utilizados solos o en varias combinaciones.
- 15 Los aditivos antioxidantes fenólicos (PAO) se emplean ampliamente para proteger el polipropileno contra la degradación termo-oxidativa durante el procesamiento y en condiciones de servicio. A pesar de que los antioxidantes fenólicos ofrecen una buena estabilización del polipropileno, la mayoría de los antioxidantes fenólicos exhiben la desventaja del amarilleo debido a su oxidación a compuestos quinonoides coloreados por el aire o gases de NO<sub>x</sub>. Además, los antioxidantes fenólicos a menudo solo ejercen un efecto limitado cuando se emplean solos. Por
- 20 lo tanto, los antioxidantes fenólicos se han utilizado en combinación con otros compuestos. Por ejemplo, los antioxidantes fenólicos se han usado en combinación con fosfitos que se sabe que mejoran la efectividad de los antioxidantes fenólicos debido a los mecanismos de acción complementarios y sinérgicos (por ejemplo, la descomposición de hidroperóxidos formados en el polímero a alta temperatura y en presencia de oxígeno). Además, los antioxidantes fenólicos se han combinado con antioxidantes que contienen azufre, como un tiodipropionato de dialquilo, para lograr un mayor rendimiento térmico.
- 25 Los antioxidantes fenólicos también se han combinado con varios estabilizantes frente a la luz para lograr una alta resistencia a la intemperie.
- 30 Los ejemplos de estabilizantes frente a la luz incluyen benzofenona, benzotriazol y absorbentes de radiación ultravioleta de tipo triazina, hidroxibenzoatos impedidos y compuestos de aminas impedidos. En particular, la aplicación de estabilizantes frente a la luz de amina impedida (HALS) se ha incrementado cada vez más debido a que no son colorantes, ejercen un alto efecto fotoestabilizante y también pueden mejorar la resistencia al calor.
- 35 Sin embargo, proporcionar una protección adecuada a los sistemas de polímeros expuestos tanto a la radiación ultravioleta severa como al alto calor en condiciones de servicio sigue siendo un desafío. Por ejemplo, aplicaciones tales como paneles de instrumentos interiores de automóviles, pilares A/B, tableros de instrumentos o placas de desgaste son particularmente exigentes y requieren formulaciones estabilizantes de alto rendimiento para cumplir con los mayores requisitos en estas aplicaciones.
- 40 Para cumplir con los requisitos severos de calor y UV, generalmente se conoce el uso de una combinación de PAO con HALS y antioxidantes que contienen azufre. Sin embargo, la estabilidad frente a la luz se reducirá debido a una interacción antagonista entre los antioxidantes que contienen azufre y HALS. Una solución para este problema de interacción podría ser la aplicación de HALS de baja basicidad. Sin embargo, en muchos casos, esta ruta no
- 45 proporciona el rendimiento requerido (Kikkawa et al., Polym. Deg. Stab. 1987, 18, 237-245 y Kikkawa, Polym. Deg. Stab. 1995, 49, 135-143). Se ha propuesto otra solución que involucra el uso de estabilizantes de tipo hidroxibenzoato (impedidos) (Malatesta et al., de Cytec Industries Inc., Stamford, EE. UU., por ejemplo, "High heat and UV stabilization of polyolefins under demanding conditions" presentado en la conferencia Addcon en Hamburgo en 2005). Se propone otra solución al introducir monocarboxilatos específicos (documento US-A-5 081 170).
- 50 Además, en estas combinaciones, para obtener una estabilidad UV suficiente, generalmente se considera esencial la presencia de HALS de bajo peso molecular. Desafortunadamente, los paquetes de estabilizantes que combinan antioxidantes fenólicos/tiosinergistas y solo HALS de alto peso molecular generalmente no cumplen con una alta estabilidad térmica y exigen requisitos de estabilidad frente a la luz.
- 55 La patente EP-A-1 088 871 describe una cinta adhesiva sensible a la presión, que puede tener una capa de resina basada en olefinas laminada entre una capa de resina de uretano y una capa adhesiva sensible a la presión. También se pueden usar aditivos como los abonos y antioxidantes. La patente EP-A-1 088 871 no está dirigida a mejorar la resistencia a la intemperie combinada con propiedades mecánicas deseables y no desvela la presencia adicional de un tiosinergista.
- 60 La patente US-A-5 214 456 está dirigida a las dihidropiridinas para la estabilización térmica y lumínica de polímeros orgánicos. Las composiciones descritas en la patente US-A-5 214 456 pueden contener aditivos, como los fototabilizadores y antioxidantes. La patente US-A-5 214 456 no desvela la presencia adicional de un tiosinergista.
- 65 La patente DE-A-10 2008 026 672 describe un adhesivo hecho de una resina de polipropileno isotáctica específica. El adhesivo puede contener aditivos, como antioxidantes primarios y secundarios, y rellenos. La patente DE-A-10

2008 026 672 no está dirigida a mejorar la resistencia a la intemperie combinada con propiedades mecánicas deseables y no desvela la presencia adicional de un tiosinergista.

5 El objetivo de la invención es abordar este problema proporcionando una composición de resina con resistencia mejorada contra la radiación ultravioleta y el calor.

Los inventores encontraron que este objetivo puede cumplirse, al menos en parte, cuando se usa una combinación específica de aditivos.

10 Por consiguiente, en un primer aspecto, la invención está dirigida a una composición de resina que comprende

(A) una resina de polipropileno,

(B) un éster alquílico lineal o ramificado opcionalmente sustituido de ácido 3-(4'-hidroxifenil) propiónico alquilado que tiene un peso molecular de 750 g/mol o menos,

15 (C) un estabilizante frente a la luz de amina impedida (HALS), que tiene un peso molecular de 1250 g/mol o más, en el que la amina impedida está comprendida en el esqueleto de la molécula estabilizante frente a la luz de amina impedida,

(D) un tiosinergista que es un descomponedor de hidróperóxido a base de azufre.

20 Por lo tanto, en el componente (C), la funcionalidad de amina impedida está comprendida en el esqueleto de la molécula de estabilizante frente a la luz de amina impedida.

El término "una resina de propileno" debe interpretarse como un tipo único de resina de polipropileno o como una mezcla de diferentes tipos de resinas de polipropileno.

25 Una resina de polipropileno como se entiende en el presente documento es intercambiable con el término polímero de polipropileno o polipropileno.

30 Se encontró sorprendentemente que esta combinación de componentes da como resultado una composición que muestra una oxidación superficial mínima cuando se expone a la radiación UV y, por lo tanto, tiene una excelente resistencia a la intemperie. Además, la composición conserva propiedades mecánicas deseables (como la resistencia al impacto Izod y la resistencia a la tracción) cuando se expone a altas temperaturas.

35 La composición de resina de la invención además puede comprender preferiblemente uno o más de los siguientes componentes: un segundo antioxidante fenólico (E) que es diferente del primer antioxidante fenólico (B), y un tercer antioxidante (F) seleccionado del grupo que consiste en antioxidantes secundarios (como un fosfito) y diferentes de los antioxidantes (B) y (E).

40 La resina de polipropileno en la composición de resina de la invención es un polímero basado en propileno como único monómero presente o predominantemente presente. La resina de polipropileno puede ser un homopolímero, un copolímero o un copolímero aleatorio. El copolímero puede ser un copolímero de propileno heterofásico que tiene una fase de matriz y una fase dispersa. Dichos polímeros son conocidos por los expertos. La resina de polipropileno puede ser una mezcla o mezcla de al menos dos resinas de polipropileno.

45 En una realización en la que la resina de polipropileno es un copolímero de propileno heterofásico, la fase de matriz consiste en un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno - $\alpha$ -olefina con un contenido de comonómero de como máximo el 2 % en peso basado en el peso de la fase de matriz. Preferiblemente, aunque la fase de la matriz consiste en un homopolímero de propileno. La fase dispersa consiste en un copolímero de propileno/ $\alpha$ -olefina. La  $\alpha$ -olefina se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en etileno, butileno, hexeno y octeno y lo más preferiblemente es etileno. La cantidad de fase dispersa puede variar dentro de amplios límites dependiendo de las propiedades mecánicas deseadas de la composición de resina. La cantidad de fase dispersa puede ser del 5 al 50 % en peso, tal como del 10 al 40 % en peso o del 15 al 25 % en peso basado en el peso del copolímero de propileno heterofásico.

55 El polímero de polipropileno puede ser un polímero fabricado mediante cualquier técnica de polimerización conocida, así como con cualquier sistema catalítico de polimerización conocido. Con respecto a las técnicas, se puede hacer referencia a polimerizaciones en suspensión, en solución o en fase gaseosa; con respecto al sistema catalítico, se puede dar referencia a un sistema catalítico de Ziegler-Natta, metaloceno u (otro) sistema catalítico de sitio único. Todos son, en sí mismos, conocidos en la técnica.

60 Preferiblemente, el polímero de polipropileno tiene un índice de fluidez (MFI), medido según la norma ISO 1133 a 230 °C y 2,16 kg, entre 0,1 y 100.

65 Una resina de polietileno puede formar parte del componente (A) y puede comprender un polímero basado en etileno como único monómero presente o predominantemente presente, o en otras palabras: el polímero es un homopolímero, un copolímero o un copolímero aleatorio.

En otra realización adicional, es posible que el componente (A) sea una mezcla de una resina de polipropileno y una resina de polietileno.

5 El antioxidante fenólico (B) tiene un peso molecular de 750 g/mol o menos según lo determinado por cromatografía de permeación de gel, preferiblemente de 600 g/mol o menos, más preferiblemente de 550 g/mol o menos. El antioxidante fenólico (B) es un éster alquílico lineal o ramificado opcionalmente sustituido de ácido 3-(4'-hidroxifenol) propiónico alquilado. El antioxidante fenólico (B) puede tener uno o más sustituyentes en el grupo fenol. Adecuadamente, el antioxidante fenólico (B) puede ser un antioxidante fenólico impedido. Dichos antioxidantes fenólicos impedidos pueden tener, por ejemplo, uno o dos grupos alquilo (preferiblemente grupos t-butilo) en el anillo de fenol en posición orto con respecto al grupo hidroxilo.

10 Adecuadamente, el antioxidante fenólico (B) comprende un grupo éster de alquilo (es decir, propiónico). Por ejemplo, el antioxidante fenólico (B) puede comprender un grupo éster de alquilo C<sub>8-24</sub> (es decir, propiónico), preferiblemente un grupo éster de alquilo C<sub>12-20</sub>, más preferiblemente un grupo éster de alquilo C<sub>14-18</sub> (es decir, propiónico). El grupo alquilo es preferiblemente un grupo alquilo lineal. En otras palabras, el antioxidante fenólico (B) comprende un grupo propionato de alquilo.

Ventajosamente, el antioxidante fenólico (B) tiene solo un grupo fenólico por molécula.

20 Los antioxidantes fenólicos preferidos (B) con un solo grupo fenólico por molécula son C<sub>1-20</sub>-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionatos, seleccionados preferiblemente del grupo que consiste en metil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato, octil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato, isooctil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato, tridecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato, tetradecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato, pentadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato, hexadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato, heptadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato, octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato, y nonadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato. Más preferiblemente, el antioxidante fenólico (B) se selecciona del grupo que consiste de octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato, octil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato, isooctil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato, tridecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato, tetradecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato, y pentadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato.

30 En una realización, el antioxidante fenólico (B) es octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato.

Algunos ejemplos no limitantes del antioxidante fenólico (B) con dos grupos fenólicos por molécula incluyen trietilenglicol-bis-3-(t-butil-4-hidroxifenil) propionato y 1,6-hexano-diol-bis-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato.

35 Muchos antioxidantes fenólicos (B) también están disponibles en el mercado. Algunos ejemplos incluyen Anox<sup>®</sup> BF (éster propánico de 3,5-bis (1,1-dimetil-etil)-4-hidroxibenceno de una mezcla de alcohol C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>, disponible en Great Lakes Chemical Company), Irganox<sup>®</sup> 245 (trietilenglicol bis (3-t-butil-4-hidroxifenil) propionato, disponible en BASF), Irganox<sup>®</sup> 259 (hexametileno bis [3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato], disponible en BASF), Irganox<sup>®</sup> 1076 (octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato, disponible en BASF), e Irganox<sup>®</sup> 1135 (octil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato, disponible en BASF).

45 La cantidad de antioxidante fenólico (B) en la composición de resina de la invención puede variar y puede ser, por ejemplo, del 0,01-1 % en peso total de la composición de resina, tal como del 0,05-0,9 % en peso total de la composición de resina, o del 0,1-0,4 % en peso total de la composición de resina.

50 La composición de resina de la invención comprende además un estabilizante frente a la luz de amina impedida específico (C). Se ha informado que considerando el envejecimiento UV, ciertas combinaciones de antioxidantes fenólicos y estabilizantes frente a la luz con aminas impedidas muestran un efecto sinérgico, mientras que otras muestran un efecto antagónico (Allen et al., en *Plastics and rubber processing and Applications*, 1985, vol. 5 (3), 259-265). Desafortunadamente, que el efecto sea sinérgico o antagónico aún no se ha resuelto científicamente, pero parece depender del tipo de antioxidante fenólico y de estabilizante frente a la luz de amina impedida. Los inventores sorprendentemente encontraron que la combinación de antioxidante fenólico (B) y estabilizante frente a la luz de amina impedida (C) en las composiciones de resina de la invención muestra un efecto sinérgico, tanto para mantener buenas propiedades mecánicas en la exposición al calor, como para ofrecer una buena resistencia contra la exposición a la radiación ultravioleta. Este efecto es más fuerte que las combinaciones de (B) con otras HALS de alto peso molecular conocidas en la técnica.

60 El estabilizante frente a la luz de amina impedida (C) tiene preferiblemente un peso molecular promedio en número de 1250 g/mol o más, según lo determinado por cromatografía de permeación en gel, tal como 1300 g/mol o más, preferiblemente de 1500-4000 g/mol.

65 En una realización preferida, la composición de resina de la invención está sustancialmente libre de estabilizantes frente a la luz de aminas impedidas que tienen un peso molecular inferior a 1250 g/mol. Más preferiblemente, la composición de resina de la invención está sustancialmente libre de estabilizantes frente a la luz de aminas

impedidas que tienen un peso molecular inferior a 1000 g/mol, tales como estabilizantes frente a la luz de aminas impedidas que tienen un peso molecular inferior a 750 g/mol. Por ejemplo, la cantidad de dichos estabilizantes frente a la luz de amina impedida en la composición de resina de la invención puede ser del 0,1 % o menos en peso de la composición de resina, más preferiblemente del 0,05 % o menos, como del 0,01 % o menos, o del 0,005 % o menos. Más preferiblemente, la composición de resina de la invención está completamente libre de dichos estabilizantes frente a la luz de aminas impedidas de bajo peso molecular. Los estabilizantes frente a la luz de amina impedida de bajo peso molecular son, en muchos casos, indeseables, porque tienden a migrar a la superficie y pueden causar, por ejemplo, pegajosidad y floración.

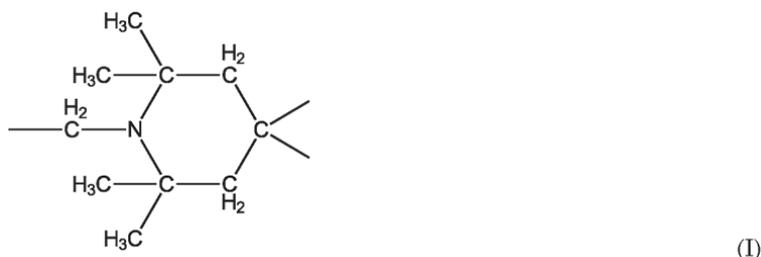
Adecuadamente, el estabilizante frente a la luz de amina impedida (C) es un estabilizante frente a la luz de amina impedida oligomérico.

En el estabilizante frente a la luz de amina impedida (C), la amina impedida (funcionalidad) está comprendida en el esqueleto de la molécula de estabilizante frente a la luz de amina impedida, en lugar de sustituyentes colgantes que están unidos al esqueleto. Por lo tanto, de acuerdo con la invención, el átomo de nitrógeno del grupo amina impedida es parte de la cadena principal de la molécula de estabilizante frente a la luz amina impedida. Como es comúnmente conocido por los expertos en la materia, el término "amina impedida" se refiere a un compuesto o resto en el que uno o más, preferiblemente dos o más, átomos de carbono adyacentes al átomo de nitrógeno del grupo amina no tienen un átomo de hidrógeno unido directamente al mismo. Preferiblemente, uno o más átomos de carbono (preferiblemente dos o más átomos de carbono) adyacentes al átomo de nitrógeno de la amina impedida no son carbonos carbonílicos (es decir, un átomo de carbono que tiene un átomo de oxígeno unido por un doble enlace). Normalmente, uno o más átomos de carbono, y preferiblemente dos o más átomos de carbono, adyacentes al nitrógeno de la amina tienen una sustitución de metilo. Los estabilizantes frente a la luz de aminas impedidas incluyen aquellos que comprenden derivados de 2,2,6,6-tetrametil piperidina en el esqueleto.

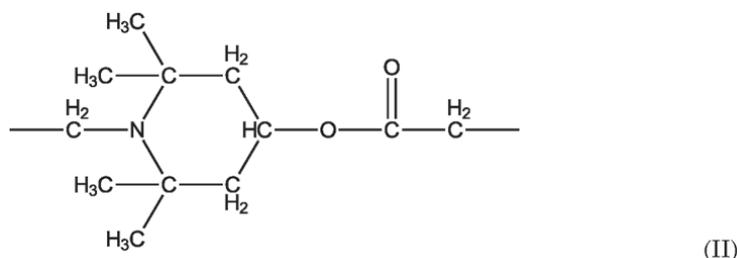
Algunos ejemplos de estabilizantes frente a la luz de aminas impedidas, en los que la amina impedida (funcionalidad) no está comprendida en el esqueleto incluyen Chimassorb 944, Chimassorb 119, Tinuvin NOR 371 y Uvinul 4050H. En cada uno de estos casos, la amina impedida está presente en los sustituyentes colgantes que no forman parte del esqueleto per se, sino que son grupos laterales colgantes del esqueleto, mientras que la amina que está presente en el esqueleto no es una amina impedida.

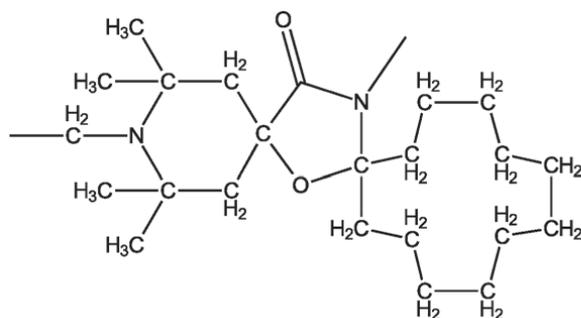
Adecuadamente, el estabilizante frente a la luz de amina impedida (C) está libre de grupos piperidinilo colgantes (aunque los grupos piperidinilo pueden estar presentes como parte del esqueleto). El estabilizante frente a la luz de amina impedida puede ser un estabilizante frente a la luz de amina impedida de poliéster. Dado que dichos estabilizantes frente a la luz de amina impedida de poliéster son propensos a reacciones de escisión fotolítica e hidrolítica, normalmente se evitan para aplicaciones donde se requiere resistencia contra la radiación ultravioleta (intemperie). Los inventores, sin embargo, encontraron que las composiciones de la invención, que contienen la combinación de dichos estabilizantes frente a la luz de amina impedida de poliéster con los componentes adicionales, son resistentes al calor pero, sorprendentemente, también contra la radiación ultravioleta (intemperie).

El estabilizante frente a la luz de amina impedida (C) comprende preferiblemente un grupo de acuerdo con la fórmula (I) a continuación en el esqueleto de la molécula estabilizante frente a la luz de amina impedida.



Preferiblemente, el estabilizante frente a la luz de amina impedida (C) comprende un grupo de acuerdo con la fórmula (II) o (III) que se muestra a continuación en el esqueleto.

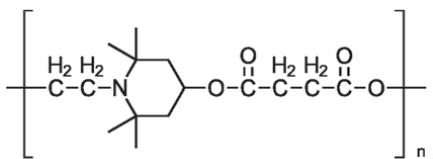




(III)

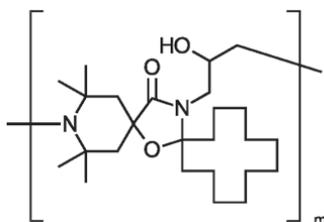
En una realización más preferida, el estabilizante frente a la luz de amina impedida (C) se selecciona del grupo que consiste en

5



en el que n se selecciona en el intervalo de 9-16, preferiblemente en el intervalo de 10-15, tal como en el intervalo de 11-14, y

10



en el que m se selecciona en el intervalo de 3-10, preferiblemente en el intervalo de 3-8, tal como en el intervalo de 3-6, o en el intervalo de 3-4.

15

Dichos estabilizantes frente a la luz de aminas impedidas están disponibles en el mercado, por ejemplo, como Tinuvin® 622 (poli (ácido 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidina etanol-alt-1,4-butanodioico), disponible en BASF) y Hostavin® N30 (polímero de 2,2,4,4-tetrametil-7-oxa-3,20-diaza-dispiro [5.1.11.2]-heneicosan-21-ona y epiclorhidrina, disponible en Clariant).

20

La cantidad del estabilizante frente a la luz de amina impedida (C) en la composición de resina de la invención puede variar y puede ser, por ejemplo, del 0,01-1 % en peso total de la composición de resina, tal como del 0,05-0,9 % en peso total de la composición de resina, o del 0,1-0,4 % en peso total de la composición de resina.

25

Preferiblemente, la relación en peso del estabilizante frente a la luz de amina impedida (C) y el antioxidante fenólico (B) en la composición de resina de la invención es de 3 o menos, preferiblemente de 2 o menos, más preferiblemente de 1 o menos.

30

La composición de resina de la invención comprende además un tiosinergista (D). Los tiosinergistas son descomponedores de hidroperóxido basados en azufre y son bien conocidos por los expertos en la materia. El tiosinergista puede seleccionarse, por ejemplo, del grupo que consiste en tiodipropionato de dilaurilo, tiodipropionato de diestearilo, tiodipropionato de dimiristilo y tiodipropionato de ditridecilo.

35

El tiosinergista preferido es tiodipropionato de diestearilo. La cantidad de tiosinergista (D) en la composición de resina de la invención puede variar y puede ser, por ejemplo, del 0-0,1 % en peso total de la composición de resina, tal como del 0,01-0,08 % en peso total de la composición de resina o del 0,01-0,06 % en peso total de la composición de resina.

40

Aparte del antioxidante fenólico (B) que tiene un peso molecular de 750 g/mol o menos, la composición de resina de la invención puede comprender un antioxidante fenólico adicional (E) que es diferente de (B).

Adecuadamente, el antioxidante fenólico adicional (E) comprende dos o más grupos fenólicos por molécula.

Algunos ejemplos de antioxidantes fenólicos (E) adecuados incluyen pentaeritritol tetraquis (3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato), tris (3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil) isocianurato y 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris (3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil) benceno. Dichos antioxidantes aumentan el procesamiento y la estabilidad térmica a largo plazo de la composición de resina de la invención.

5 Otros ejemplos de posibles antioxidantes fenólicos (E) en la composición de resina de la invención incluyen 2,2'-metileno-bis (4-metil-6-t-butilfenol), 4,4'-butilideno-bis (3-metil-6-t-butilfenol), 4,4'-tiobis (3-metil-6-t-butilfenol), 2,2'-tiobis (4-metil-6-t-butilfenol), 4,4'-metileno-bis (2,6-di-t-butilfenol), 2,2'-metileno-bis [6-(1-metilciclohexil)-p-cresol], 2,2'-etilideno-bis (2,4-di-t-butilfenol), 2,2'-butilideno-bis (2-t-butil-4-metilfenol), 1,1,3-tris (2-metil-4-hidroxi-5-t-butilfenil) butano, trietilenglicol-bis [3-(3-t-butil-5-metil-4-hidroxifenil) propionato], 1,6-hexanodiol-bis [3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato], 2,2'-tiodietileno-bis [3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato], N,N'-hexametileno-bis (3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocina-mida), éster de 3,5-di-t-butil-4-hidroxibencilfosfonato-dietilo de 1,3,5-tris (2,6-dimetil-3-hidroxi-4-t-butilbencil) isocianurato, 1,3,5-tris [(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propioniloxietil] isocianurato, tris (4-t-butil-2,6-dimetil-3-hidroxibencil) isocianurato, 2,4-bis (n-octiltio)-6-(4-hidroxi-3,5)-t-butil-anilino)-1,3,5-triazina, tetraquis [metileno-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato] metano, bis (etil éster del ácido 3,5-di-t-butil-4-hidroxibencilfosfónico) calcio, bis (etil éster del ácido 3,5-di-t-butil-4-hidroxibencilfosfónico) níquel, éster glicólico de bis [ácido 3,3-bis (3-t-4-hidroxifenil) butírico], N,N'-bis [3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil] propionil] hidrazina, 2,2'-oxaimidobis [etil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato], 2,2'-metileno-bis (4-metil-6-t-butilfenol) tereftalato, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris (3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil) benceno, 3,9-bis [1,1-dimetil-2- $\beta$ -(3-t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil) propioniloxi] etil]-2,4,8,10-tetraoxaspiro [5,5]-undecano, 2,2-bis [4-(2-3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocina-moiloxi) etoxifenil] propano y ésteres alquílicos del ácido  $\beta$ -(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propiónico.

Muchos antioxidantes fenólicos (E) están disponibles en el mercado. Algunos ejemplos incluyen Irganox<sup>®</sup> 1010 (pentaeritritol tetraquis (3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato, disponible en BASF), Irganox<sup>®</sup> 1098 (1,6-hexametileno bis (3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocina-mato, disponible en BASF), ADK STAB AO-80 (3,9-bis (2-(3-(3-t-butil-4-hidroxi-5-metil-fenil)-propionil-oxi)-1,1-dimetil)-2,4,8,10-tetraoxospiro [5,5] undecano, disponible en Adeka Palmarole), Topanol<sup>®</sup> CA (1,1,3-tris (2-metil-4)-hidroxi-5-t-butilfenil) butano, disponible en Vertellus Specialties), Irganox<sup>®</sup> 1330 (1,3,5-trimetil-2,4,6-tris (3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil) benceno, disponible en BASF), Hostanox<sup>®</sup> O3 (ácido butírico, éster de 3,3-bis (3-t-butil-4-hidroxifenil) etileno, disponible en Clariant), Irganox<sup>®</sup> 3114 (1,3,5-tris (3',5'-di-t-butil-4'-hidroxibencil)-s-triazina-2,4,6-(1H,3H,5H)triona, disponible en BASF), Cyanox<sup>®</sup> 1790 (1,3,5-tris (4-t-butil-2,6-dimetil-3-hidroxi) bencil) iso-cianurato, disponible en Cytec), e Iragnox<sup>®</sup> 245 (trietilenglicol-bis-3-(t-butil-4-hidroxi-5-metil-fenil) propionato, disponible en BASF).

La cantidad de antioxidante fenólico (E) en la composición de resina de la invención puede variar y puede ser, por ejemplo, del 0,01-1 % en peso total de la composición de resina, tal como del 0,05-0,9 % en peso total de la composición de resina, o del 0,1-0,8 % en peso total de la composición de resina.

La composición de resina de la invención también puede comprender adecuadamente un antioxidante (F) seleccionado de la clase de antioxidantes secundarios. El antioxidante secundario (F) es diferente del antioxidante fenólico (B) y del antioxidante fenólico (E), que son ambos antioxidantes primarios. La diferencia entre los antioxidantes primarios y secundarios es bien conocida en la técnica. Los antioxidantes primarios normalmente son moléculas orgánicas que consisten en fenol impedido y derivados de amina. Estos antioxidantes primarios son eliminadores de radicales y generalmente se añaden a los polímeros para protegerlos contra la degradación durante la vida útil del producto terminado. Los fosfitos y las fosfonitas son ejemplos de antioxidantes secundarios.

Los antioxidantes secundarios pueden prevenir la formación de radicales libres adicionales al descomponer hidroperóxidos inestables en alcoholes estables y generalmente se añaden a los polímeros para proporcionar estabilidad de procesamiento durante los procesos de peletización y extrusión y/o moldeo. Cuando se utilizan antioxidantes primarios, como los fenoles impedidos, las poliolefinas pueden desarrollar un color más amarillo, disminuyendo el valor comercial de las poliolefinas. Los antioxidantes secundarios, como los compuestos de fosfito, se utilizan a menudo en poliolefinas en combinación con fenoles impedidos para aumentar la estabilidad y disminuir el amarillo.

Algunos ejemplos de antioxidantes secundarios adecuados (F) incluyen fosfitos orgánicos y fosfonitos, tales como fosfito de trifenilo, fosfitos de difenilo y alquifosfitos de fenilo, fosfito de tris (nonilfenilo), fosfito de tris (2,4-di-t-butilfenilo), difosfito de bis (2,4-di-t-butilfenil) pentaeritritol, difosfito de bis (2,6-di-t-butil-4-metilfenil) pentaeritritol, difosfito de bis (2,4,4'-bifenilendifosfonito), fosfito de bis (2,4,6-tri-t-butilfenil) pentaeritritol, tetraquis (2,4-di-t-butilfenil)-4,4'-bifenilendifosfonito, fosfito de bis (2,4-di-t-butil-6-metilfenil) metilo y fosfito de bis (2,4-di-t-butil-6-metilfenil) etilo. Algunos antioxidantes fenólicos secundarios preferidos son fosfito de tris (2,4-di-t-butilfenilo), fosfito de bis (2,4-di-t-butil-6-metilfenil) etilo, difosfito de bis (2,4-di-t-butilfenil) pentaeritritol, y tetraquis (2,4-di-t-butilfenil)-4,4'-bifenilendifosfonito. El antioxidante fenólico secundario más preferido es fosfito de tris (2,4-di-t-butilfenilo).

Muchos de estos antioxidantes fenólicos secundarios están disponibles en el mercado. Algunos ejemplos incluyen Irgafos<sup>®</sup> 168 (fosfito de tris (2,4-di-t-butilfenilo), disponible en BASF), e Irgafos<sup>®</sup> P-EPQ (tetraquis (2,4-di-t-butilfenil) [1,1-bifenil]-4,4'-diilbisfosfonito, disponible en BASF).

La cantidad de antioxidante (F) en la composición de resina de la invención puede variar y puede ser, por ejemplo, del 0,01-1 % en peso de la composición de resina, tal como del 0,05-0,9 % de peso total de la composición de resina, o del 0,1-0,8 % en peso total de la composición de resina.

5 Además de los antioxidantes (B), (E) y (F), la composición de resina de la invención también puede comprender antioxidantes no fenólicos, tales como hidroxilaminas. Los estabilizantes de hidroxilamina útiles incluyen, por ejemplo, N,N-dibencilhidroxilamina, N,N-diethylhidroxilamina, N,N-dibutilhidroxilamina, N,N-dihexilhidroxilamina, la  
 10 N,N-dialquilhidroxilamina derivada de la oxidación de amina de sebo hidrogenada y hidroxilaminas amínicas de fórmula general  $RN(OH)R'$ , en la que R y R' son cada uno independientemente grupos alquilo de ocho a dieciocho átomos de carbono, tales como N,N-dioctilhidroxilamina, N,N-didecilhidroxilamina, N,N-didodecilhidroxilamina, N,N-ditetradecilhidroxilamina, N,N-dihexadecilhidroxilamina, N,N-dioctadecilhidroxilamina, N-hexadecil-N-octadecilhidroxilamina y N-heptadecil-N-octadecilhidroxilamina. Preferiblemente, la hidroxilamina es bis (octadecil) hidroxilamina suministrada por BASF como Irgastab® FS 042.

15 En una realización, la composición de resina de la invención comprende

- el 60-95 % en peso total de la composición de resina de la resina de polipropileno (A), preferiblemente el 55-90 %;
- el 0,01-1 % en peso total de la composición de resina del antioxidante fenólico (B), preferiblemente el 0,05-0,9 %, más preferiblemente el 0,1-0,4 %,
- el 0,01-1 % en peso total de la composición de resina del estabilizante frente a la luz de amina impedida (C), preferiblemente el 0,05-0,9 %, más preferiblemente el 0,1-0,4 %,
- el 0,01-0,8 % en peso total de la composición de resina del tiosinergista (D), preferiblemente el 0,01-0,06 %,
- el 0-1 % en peso total de la composición de resina del antioxidante fenólico (E), preferiblemente el 0,05-0,9 %, más preferiblemente el 0,1-0,8 %, y
- el 0-1 % en peso total de la composición de resina del antioxidante (F), preferiblemente el 0,05-0,9 %, más preferiblemente el 0,1-0,8 %.

30 Además de los componentes descritos anteriormente, la composición de resina de la invención puede comprender aditivos adicionales. Algunos ejemplos de aditivos adecuados incluyen colorantes, agentes nucleantes, clarificadores, agentes de liberación, pigmentos, tintes, plastificantes, antioxidantes, antiestáticos, agentes de resistencia al rayado, rellenos, modificadores de impacto, retardantes de llama, agentes de soplado, aditivos de reciclaje, agentes de acoplamiento, anti-microbianos, aditivos antivaho, aditivos antideslizantes, agentes antibloqueantes, auxiliares de procesamiento de polímeros, como lubricantes y similares, modificadores de la  
 35 tensión superficial, co-agentes, componentes que mejoran la unión interfacial, etc. Dichos aditivos son bien conocidos en la técnica. La cantidad de aditivos depende de su tipo y función. Normalmente, sus cantidades pueden variar del 0-30 % en peso total de la composición de resina, del 0-20 % en peso total de la composición de resina, del 0-10 % en peso total de la composición de resina o del 0-5 % en peso total de la composición de resina.

40 Se prefiere que la composición de resina de la invención comprenda uno o más colorantes. Estos colorantes pueden ser colorantes orgánicos, colorantes inorgánicos o mezclas de los mismos. Normalmente, los colorantes pueden ser tintes o pigmentos tales como dióxido de titanio, ftalocianina de cobre y negro de humo. Dichos colorantes pueden proporcionar un color a la composición de resina de la invención. En general, el colorante está presente en la composición de resina de la invención en una cantidad del 0,05 % o más en peso total de la composición de resina.  
 45 Generalmente, la cantidad de colorante no excede el 5 % en peso del peso total de la composición de resina.

Se prefiere que la composición de resina de la invención comprenda al menos una carga, tal como una carga inorgánica. Los ejemplos de carga inorgánica incluyen talco, carbonato de calcio, óxido de calcio, hidróxido de calcio, carbonato de magnesio, hidróxido de magnesio, óxido de magnesio, hidróxido de aluminio, sulfato de  
 50 magnesio, sulfato de bario, polvo de vidrio, arcilla, dolomita, mica, sílice, alúmina, titanato de potasio, wollastonita, oxisulfato de magnesio fibroso y fibra de vidrio. Estos rellenos inorgánicos se pueden usar solos o en cualquier combinación de dos o más de los mismos. El talco, el carbonato de calcio, el sulfato de bario y el oxisulfato de magnesio fibroso son particularmente preferidos como carga inorgánica.

55 En una realización adecuada, la composición de resina de la invención comprende talco. El talco se puede clasificar como un silicato de magnesio hidratado y sus componentes principales se pueden representar mediante, entre otros, una o más de las fórmulas  $(Si_2O_5)_2Mg_3(OH)_2$ ,  $Si_8Mg_6O_{20}(OH)_4$  o  $Mg_{12}Si_{16}O_{40}(OH)_8$ . Adecuadamente, el talco puede ser talco tratado superficialmente o talco revestido superficialmente, por ejemplo el talco que se trata con un modificador de superficie tal como uno o más seleccionados del grupo que consiste en silanos, aminas, glicoles, estearatos, sorbatos y titanatos.  
 60

La cantidad de carga inorgánica en la composición de resina de la invención puede ser, por ejemplo, del 0-30 % en peso total de la composición de resina, tal como del 1-25 % en peso total de la composición de resina, o del 2-20 % en peso total de la composición de resina.  
 65

La composición de resina de la invención puede comprender además del 1 al 25 % en peso total de la composición de resina, de un elastómero de copolímero de etileno  $\alpha$ -olefina. Dicho elastómero de copolímero de etileno  $\alpha$ -olefina se selecciona preferiblemente entre uno o más de un elastómero de copolímero de etileno-buteno, elastómero de copolímero de etileno-hexeno y elastómero de copolímero de etileno-octeno. Incluso más preferiblemente, el elastómero de copolímero de etileno  $\alpha$ -olefina se selecciona entre uno o más de un elastómero de copolímero de etileno-octeno de metaloceno y un elastómero de copolímero de etileno-buteno de metaloceno. Normalmente, estos elastómeros se añaden para mejorar aún más la resistencia al impacto. La densidad de dichos elastómeros puede ser de 860-885 kg/m<sup>3</sup>. El índice de fluidez del elastómero puede ser de 0,10-10 g/10 min (la norma ISO 1133, 2,16 kg, 230 °C).

La cantidad de elastómero en la composición de resina de la invención puede ser, por ejemplo, del 0-25 % en peso total de la composición de resina, tal como del 1-20 % en peso total de la composición de resina, o del 2-15 % en peso total de la composición de resina.

La composición de resina de la invención se puede transformar en artículos conformados (semi) terminados utilizando una variedad de técnicas de procesamiento. Los ejemplos de técnicas de procesamiento adecuadas incluyen moldeo por inyección, moldeo por compresión e inyección, moldeo por inyección de pared delgada, extrusión y moldeo por compresión y extrusión. El moldeo por inyección se usa ampliamente para producir artículos como tapas y cierres, baterías, cubos, contenedores, partes exteriores de automóviles como parachoques, partes interiores de automóviles como paneles de instrumentos o piezas de automóviles bajo del capó. La extrusión se usa ampliamente para producir artículos como varillas, hojas y tubos. El moldeo por inyección de pared delgada se puede usar, por ejemplo, para hacer envases de pared delgada.

Los procesos para preparar la composición de resina de la invención pueden ser cualquier proceso conocido en la técnica para componer ingredientes líquidos o sólidos en un polímero. Sus ejemplos incluyen la mezcla con extrusora, la mezcla en un equipo tipo Banbury, la mezcla de soluciones, etc.

Por lo tanto, en un aspecto adicional, la invención está dirigida a un artículo que comprende la composición de resina de la invención, normalmente un artículo conformado, tal como un artículo tridimensional.

El artículo de la invención ventajosamente tiene propiedades mejoradas con respecto a la resistencia al calor y la resistencia a la radiación ultravioleta.

El artículo de la invención preferiblemente tiene una retención de la resistencia a la tracción del 90 % o más, preferiblemente del 92 % o más, más preferiblemente del 94 % o más, tal como el 95 % o más después de la exposición al horno a 120 °C durante 1000 horas. Las propiedades de tracción se determinaron de acuerdo con la norma ISO 527-1A y se midieron a 23 °C.

El artículo de la invención además tiene preferiblemente una retención de la resistencia al impacto Izod tras la exposición al horno de aire a 120 °C durante 1000 horas del 90 % o más, preferiblemente del 92 % o más, más preferiblemente del 94 % o más, tal como del 95 % o más. La resistencia al impacto Izod se determinó de acuerdo con la norma ISO 180-1A y se midió a -40 °C y 23 °C.

El artículo de la invención tiene preferiblemente un valor de escala de grises de 4 o más, preferiblemente 4,5 o más, tal como 4,5-5 después de una irradiación de 3609 kJ/m<sup>2</sup> (protocolo de prueba de interiores ultravioleta FLTM-BO 116-01). La evaluación de la escala de grises se determinó de acuerdo con la norma ISO 105A02.

En otro aspecto adicional, la invención está dirigida al uso de una combinación de

- (B) un éster alquílico lineal o ramificado opcionalmente sustituido de ácido 3-(4'-hidroxifenil) propiónico alquilado que tiene un peso molecular de 750 g/mol o menos,
- (C) un estabilizante frente a la luz de amina impedida, que tiene un peso molecular de 1250 g/mol o más, en el que la amina impedida está comprendida en el esqueleto de la molécula de estabilizante frente a la luz de amina impedida,
- (D) un tiosinergista, que opcionalmente comprende uno o más seleccionados de
- (E) un antioxidante fenólico diferente de (B), y
- (F) un antioxidante diferente de (B) y (E), seleccionado del grupo de antioxidantes secundarios,

para estabilizar una composición de resina de poliolefina.

Dicha combinación de resina se usa para estabilizar una composición de resina de poliolefina, tal como una composición de resina de polipropileno, una composición de resina de polietileno, o cualquier mezcla de las mismas.

Para fines de claridad y una descripción concisa, las características se describen en el presente documento como parte de las mismas realizaciones o realizaciones separadas, sin embargo, se apreciará que el alcance de la invención puede incluir realizaciones que tengan combinaciones de todas o algunas de las características descritas.

- 5 La invención se explicará ahora más detalladamente por medio de los siguientes ejemplos, que no pretenden limitar el alcance de la invención de ninguna manera.

### Ejemplos

#### 10 Métodos experimentales

##### Análisis de propiedades físicas

- 15 Las barras de tracción moldeadas por inyección (barras de prueba ISO 527-1A) y las barras Izod cortadas a partir de estas barras de tracción moldeadas por inyección se envejecieron en un horno de aire a 120 °C durante 1000 horas. La resistencia a la tracción en el límite elástico se determinó de acuerdo con la norma ISO 527-1A (t = 23 °C, II). La resistencia al impacto se determina midiendo la resistencia al impacto Izod a 23 °C o a -40 °C según la norma ISO 180-1A (t = 23 °C, II) y la norma ISO 180-1A (t = -40 °C, II), respectivamente.

- 20 La evaluación mecánica de las muestras de referencia (0 horas de envejecimiento) se realizó en barras de tracción moldeadas por inyección acondicionadas y en sus barras de Izod cortadas a partir de ellas. El acondicionamiento tuvo lugar durante 1000 horas en condiciones normales de laboratorio, lo que significa una atmósfera con una humedad relativa de  $50 \pm 2 \%$  a una temperatura de  $23 \pm 1 \text{ °C}$ .

#### 25 Evaluación de la apariencia

El valor de la escala de grises se determinó de acuerdo con la norma ISO 105A02. La escala de grises es una escala de 5 a 1. La escala de grises 5 no representa degradación visual y la escala de grises 1 representa una degradación visual severa.

- 30 Las mediciones de color se realizaron con los valores de múltiples ángulos,  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  y delta  $E^*$  de Macbeth CE-741 GL, geometría 75°, D65, ángulo de visión de 10°. Se realizaron mediciones de color adicionales con un espectrofotómetro Minolta CM3700d de acuerdo con la norma ISO 7742-2,  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  y valores delta  $E^*$  (CIE), geometría D/8, D65, ángulo de visión de 10°.

#### 35 Espectroscopía FT-IR (ATR)

- 40 Los cambios químicos debidos a la fotooxidación se determinaron mediante espectroscopía infrarroja de reflexión total atenuada (FT-IR/ATR). Los espectros de infrarrojos se registraron utilizando un instrumento Perkin Elmer 1740/Spectrum One equipado con un cristal de diamante, la resolución espectral se estableció en  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Todos los espectros se normalizaron ajustando la absorbancia de  $1460 \text{ cm}^{-1}$  a un valor de 0,1. La absorbancia a  $1772 \text{ cm}^{-1}$  se usó entonces como medida del grado de oxidación ( $N_{ox}$ ) en la capa superficial de las placas. El grado de oxidación de la superficie ( $N_{ox}$ ) se determinó en el transcurso del envejecimiento acelerado por UV.

#### 45 Envejecimiento térmico y UV

- 50 El envejecimiento térmico se realizó utilizando un horno de circulación de aire forzado provisto por Vötsch Industrietechnik, en concreto el modelo NTU 60/60 provisto de un medidor de flujo de aire calibrado (configurado a 150 cambios de aire por hora). La capacidad de soportar el estrés termooxidativo en aplicaciones durante un tiempo suficientemente prolongado se determina tradicionalmente mediante dicho envejecimiento en horno.

- 55 El envejecimiento por exposición ultravioleta de placas moldeadas por inyección ( $65 \times 65 \times 3,2 \text{ mm}$ ) con textura VW K59 se llevó a cabo de acuerdo con el interior protocolo de prueba FLTM-BO 116-01 que prescribe una intensidad de radiación ultravioleta de  $1,06 \text{ W/m}^2/\text{nm}$  a 420 nm, filtrado de luz de xenón compuesto por filtros internos de cuarzo y borosilicato y linterna adicional equipada con filtros SF-5, temperatura del panel negro de 89 °C y ciclo de luz:oscuridad de 3,8:1 horas. Posteriormente, el valor de la escala de grises se determinó de acuerdo con la norma ISO 105A02 (requisito: clasificación de mínimo 4 después de  $3609 \text{ kJ/m}^2$  de radiación recibida o 1165 horas de duración total de la prueba). La escala de grises es una escala de 5 a 1. La escala de grises 5 no representa degradación visual y la escala de grises 1 representa una degradación visual severa. Las mediciones de color se realizaron con los valores de múltiples ángulos,  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  y delta  $E^*$  de Macbeth CE-741 GL, geometría 75°, D65, ángulo de visión de 10°. Se realizaron mediciones de color adicionales con un espectrofotómetro Minolta CM3700d de acuerdo con la norma ISO 7742-2, valores de  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  y delta  $E^*$  (CIE), geometría D/8, D65, ángulo de visión de 10°. También se determinaron los cambios químicos debidos a la fotooxidación mediante espectroscopía infrarroja de reflexión total atenuada (FT-IR/ATR). El grado de oxidación de la superficie ( $N_{ox}$ ) se determinó en el transcurso del envejecimiento acelerado por UV.

65

Preparación de la muestra

Se prepararon varias muestras utilizando (una mezcla de polímeros de) dos materiales de partida con un índice de fluidez (MFI) de 14,5 y 67, respectivamente. Además de estos dos copolímeros de reactor, las composiciones contenían cauchos, rellenos, estabilizantes, agentes de acoplamiento, agentes de raspado, agentes deslizantes, mezcla madre de polímero de siloxano y mezcla madre de color.

La composición base de todas las muestras se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición base de las muestras

Componente	Proveedor	% en peso
Polímero Base SABIC® PP513MNK10E	SABIC	40-45
Polímero base SABIC®PP48M10	SABIC	20
Cauchos de elastómero- PE s- Aceites mPE Oct-870-50 (alt. Engage 8200/8207)	Dow	13
Rellenos Imi Fabi Ultra 5C	Imi Fabi	18
Antioxidante Irganox B225	BASF	0,2
Agente de acoplamiento (Exxelor P01020)	Exxelor	0,2
MB50-001 (Siloxane MB)	Dow Corning	3
Erucamida <1999 (Crodamide ER Microbead)	Croda	0,3
CMB CC10136267BG (piedra mediana)	PolyOne	3

La composición de los ejemplos (7 kg) se compuso en una extrusora ZE21 de doble tornillo. El perfil de temperatura en la extrusora fue de 80-210 °C, con un rendimiento de 4 kg/h a 750 rpm.

Ejemplo 1

Además de la composición base mencionada, se añadieron los siguientes estabilizantes en los ejemplos comparativos e inventivos (Tablas 2 y 3). Se evaluaron diferentes estabilizantes frente a la luz de aminas impedidas Chimassorb® 944 (poli [[6-[(1,1,3,3-tetrametilbutil) amino]-1,3,5-triazina-2,4-diil] [(2,2,6), 6-tetrametil-4-piperidinil] imino]-1,6-hexanodil [(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil) imino]], disponible en BASF), Chimassorb® 119 (1,5,8,12-tetraquis [4,6-bis (N-butil- N-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidiamino)-1,3,5-triazin-2-il]-1, 5,8,12-tetraazadodecano, disponible en BASF), Tinuvin® NOR371 (un derivado de triazina disponible en BASF), Uvinul® 4050H (N,N'-bisformil-N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-hexametildiamina, disponible en BASF) en ejemplos comparativos y Tinuvin® 622 (poli (ácido 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1)-piperidina etanol-alt-1,4-butanodioico), disponible en BASF) en el ejemplo de la invención. Además, los antioxidantes fenólicos Irganox® 1076 (octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato, disponible en BASF) y Cyasorb® UV2908 (ácido 3,5-di-t-butil-4-hidroxibenzoico, hexadecil éster, disponible en Cytec). BASF también suministró el tiodipropionato de diestearilo (DSTDP).

Determinación del cambio en la resistencia al impacto Izod (23 °C y -40 °C) y la resistencia a la tracción (23 °C) después de 1000 horas de envejecimiento en condiciones de alta exposición al calor (120 °C), en un horno de circulación de aire forzado para el envejecimiento térmico (artificial) provisto de un medidor de flujo de aire calibrado. Los datos mecánicos sobre el rendimiento de tracción y la retención de la resistencia al impacto de las muestras se muestran en la Tabla 2.

El grado de oxidación de la superficie (N<sub>ox</sub>) se determinó en el transcurso del envejecimiento acelerado por UV y los valores proporcionados en la Tabla 3 corresponden a 1195 horas de duración total de la prueba.

Tabla 2. Datos mecánicos sobre el rendimiento de tracción y la retención de la resistencia al impacto después del envejecimiento térmico prescrito

	A <sup>1</sup>	B <sup>1</sup>	C <sup>1</sup>	D <sup>1</sup>	E <sup>1</sup>	F <sup>2</sup>
Chimassorb 944	0,4					
Chimassorb 119		0,4	0,4			
Tinuvin 622						0,4
Tinuvin NOR 371				0,4		
Uvinul 4050H					0,4	
Irganox 1076	0,2	0,2		0,2	0,2	0,2
Cyasorb UV2908			0,2			
DSTDP	0,05	0,05	0,05	0,05		0,05
Retención de la resistencia al impacto Izod (23 °C) (%)	79	93	90	87	79	99
Retención de la resistencia al impacto Izod (-40 °C) (%)	85	83	84	88	94	97
Resistencia a la tracción (23 °C) (%)	107	104	105	106	107	104
<sup>1</sup> ejemplo comparativo						
<sup>2</sup> ejemplo inventivo						

Tabla 3. Datos de apariencia visual después del envejecimiento UV prescrito

	A <sup>1</sup>	B <sup>1</sup>	C <sup>1</sup>	D <sup>1</sup>	E <sup>1</sup>	F <sup>2</sup>
Chimassorb 944	0,4					
Chimassorb 119		0,4	0,4			
Tinuvin 622						0,4
Tinuvin NOR 371				0,4		
Uvinul 4050H					0,4	
Irganox 1076	0,2	0,2		0,2	0,2	0,2
Cyasorb UV2908			0,2			
DSTDP	0,05	0,05	0,05	0,05		0,05
Escala de grises después de 1195 horas de envejecimiento UV acelerado	5	5	5	5	5	5
Grado de oxidación de la superficie (N <sub>ox</sub> ) después de 1195 horas de envejecimiento UV acelerado	0,00342	0,01066	0,01154	0,00116	0,00756	0,00030
<sup>1</sup> ejemplo comparativo						
<sup>2</sup> ejemplo inventivo						

El ejemplo inventivo que contiene el estabilizante frente a la luz de amina impedida de poliéster Tinuvin 622 muestra un rendimiento sorprendentemente bueno en comparación con los ejemplos comparativos que contienen Chimassorb 944, Chimassorb 119, Uvinul 4050H y Tinuvin NOR 371, respectivamente, todo en combinación con Irganox 1076. El ejemplo de la invención muestra de manera sorprendente un buen rendimiento, tanto en el envejecimiento térmico como en el envejecimiento UV. Se cree que este mejor rendimiento está relacionado directamente con su estructura. Sin desear estar limitados por ninguna teoría, los inventores creen que para generar las especies activas para la captura de radicales, el estabilizante frente a la luz de amina impedida de poliéster debe comenzar a autodestruirse. Una ventaja puede ser que debido a su autodestrucción, se forman especies estabilizantes de peso molecular más bajo que muestran una movilidad incrementada en una matriz polimérica, y como tales podrían tener una capacidad mejorada para participar en las reacciones de atrapamiento de radicales y descomposición del peróxido. Otras posibles explicaciones pueden incluir compatibilidad, distribución de grupos estabilizantes, etc.).

Ejemplo 2

Se prepararon ejemplos comparativos e inventivos adicionales utilizando un lote diferente de polipropileno (Tablas 4 y 5). Tinuvin<sup>®</sup> 622 e Irganox<sup>®</sup> 1076 fueron suministrados por BASF.

Determinación del cambio en la resistencia al impacto Izod (23 °C y -40 °C) y la resistencia a la tracción (23 °C) después de 1200 horas de envejecimiento en condiciones de alta exposición al calor (120 °C), en un horno de circulación de aire forzado para el envejecimiento térmico (artificial) provisto de un medidor de flujo de aire calibrado. Los datos mecánicos sobre el rendimiento de tracción y la retención de la resistencia al impacto de las muestras se muestran en la Tabla 4.

El grado de oxidación de la superficie (N<sub>ox</sub>) se determinó en el transcurso del envejecimiento acelerado por UV y los valores proporcionados en la Tabla 5 corresponden a 1195 horas de duración total de la prueba.

Tabla 4. Datos mecánicos sobre la retención de la resistencia al impacto después del envejecimiento térmico prescrito durante 1200 horas

	G <sup>1</sup>	H <sup>1</sup>	I <sup>2</sup>
Tinuvin 622	0,4	0,4	0,4
Irganox 1076	0,2		0,2
DSTDP		0,05	0,05
Retención de la resistencia al impacto Izod (23 °C) (%)	88	94	92
<sup>1</sup> ejemplo comparativo			
<sup>2</sup> ejemplo inventivo			

Tabla 5. Datos de apariencia visual después del envejecimiento UV prescrito

	G <sup>1</sup>	H <sup>1</sup>	I <sup>2</sup>
Tinuvin 622	0,4	0,4	0,4
Irganox 1076	0,2		0,2
DSTDP		0,05	0,05
Escala de grises después de 1195 horas de envejecimiento UV acelerado	5	5	5
Grado de oxidación de la superficie (N <sub>ox</sub> ) después de 1195 horas de envejecimiento UV acelerado	0,00146	0,00422	0,00112
<sup>1</sup> ejemplo comparativo			
<sup>2</sup> ejemplo inventivo			

El ejemplo inventivo que contiene tanto el éster alquílico del ácido 3-(4'-hidroxifenil) propiónico alquilado como el tiosinergista muestra un rendimiento sorprendentemente bueno en comparación con los ejemplos comparativos, en particular con respecto a la combinación de la retención de la resistencia al impacto Izod y el grado de oxidación superficial.

5

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina que comprende

- 5 (A) una resina de polipropileno,  
 (B) un éster alquílico lineal o ramificado opcionalmente sustituido de ácido 3-(4'-hidroxifenil) propiónico alquilado que tiene un peso molecular de 750 g/mol o menos,  
 (C) un estabilizante frente a la luz de amina impedida, que tiene un peso molecular de 1250 g/mol o más, en el  
 10 que la amina impedida está comprendida en el esqueleto de la molécula de estabilizante frente a la luz de amina impedida, y  
 (D) un tiosinergista que es un descomponedor de hidroperóxido a base de azufre.

2. Una composición de resina según la reivindicación 1, que comprende, además  
 (E) un antioxidante fenólico diferente de (B).

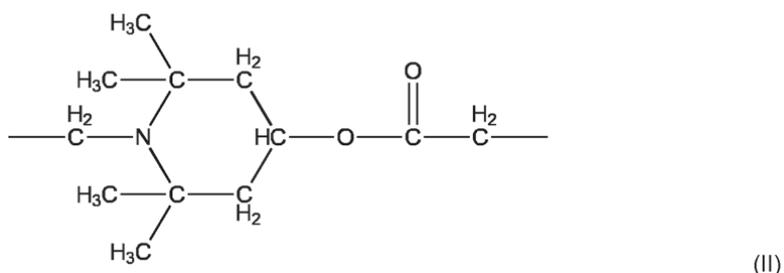
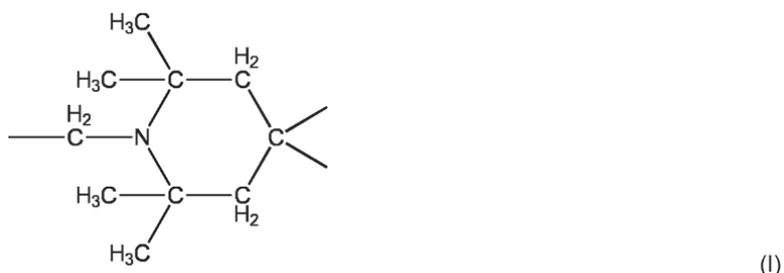
15 3. Una composición de resina según la reivindicación 1 o 2, que comprende, además  
 (F) un antioxidante diferente de (B) y (E), seleccionado del grupo que consiste en antioxidantes secundarios y antioxidantes no fenólicos.

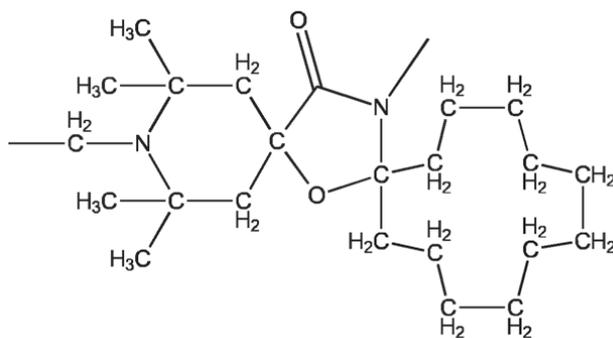
20 4. Una composición de resina según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que dicha resina de polipropileno (A) es un polipropileno heterofásico y que comprende una fase de matriz de homopolímero de polipropileno y una fase de copolímero elastomérico de propileno/ $\alpha$ -olefina dispersa.

25 5. Una composición de resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que dicho antioxidante fenólico (B) tiene un grupo fenólico por molécula, preferiblemente dicho antioxidante fenólico (B) comprende un grupo alquilo C<sub>12-30</sub>, más preferiblemente un grupo alquilo C<sub>12-20</sub>, incluso más preferiblemente un grupo alquilo C<sub>14-18</sub>, lo más preferiblemente el antioxidante fenólico (B) se selecciona del grupo que consiste en C<sub>1-20</sub>-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionatos, preferiblemente el antioxidante fenólico (B) se selecciona del grupo que  
 30 consiste en metil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato, octil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato, isooctil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato, tridecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato, tetradecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato, heptadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato, hexadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato, heptadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato, octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato, y nonadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato, más preferiblemente, el antioxidante fenólico (B) es octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato.

35 6. Una composición de resina según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que dicho estabilizante frente a la luz de amina impedida (C) tiene un peso molecular de 1500-4000 g/mol.

40 7. Una composición de resina según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que dicho estabilizante frente a la luz de amina impedida (C) comprende un grupo según la fórmula (I), (II) o (III) en la estructura

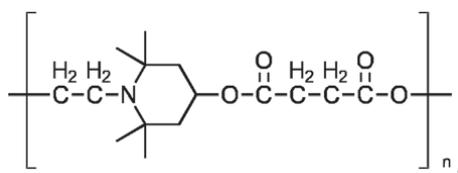




(III).

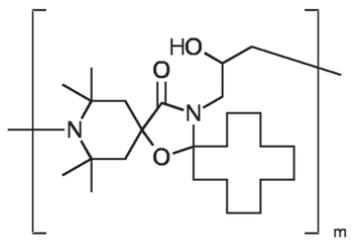
8. Una composición de resina según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la que el estabilizante frente a la luz de amina impedida (C) se selecciona del grupo que consiste en

5



en el que n se selecciona en el intervalo de 9-16, preferiblemente en el intervalo de 10-15, tal como en el intervalo de 11-14,

10 y



en el que m se selecciona en el intervalo de 3-10, preferiblemente en el intervalo de 3-8, tal como en el intervalo de 3-6, o en el intervalo de 3-4,

15

preferiblemente en el que el estabilizante frente a la luz de amina impedida (C) es (poli (ácido 4-hidroxi-2,2,6-tetrametil-1-piperidina etanol-alt-1,4-butanodioico), o un polímero de 2,2,4,4-tetrametil-7-oxa-3,20-diaza-dispiro [5.1.11.2]-heneicosan-21-ona y epiclorhidrina.

20

9. Una composición de resina según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en la que la composición de resina está sustancialmente libre de estabilizantes frente a la luz de aminas impedidas que tienen un peso molecular inferior a 1250 g/mol, preferiblemente la cantidad de estabilizantes frente a la luz de aminas impedidas que tienen un peso molecular de menos de 1250 g/mol es del 0,1 % o menos en peso de la composición de resina, más preferiblemente del 0,05 % o menos, tal como del 0,01 % o menos, o del 0,005 % o menos, más preferiblemente la composición de resina está completamente libre de estabilizantes frente a la luz de aminas impedidas que tienen un peso molecular inferior a 1250 g/mol.

25

10. Una composición de resina según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en la que dicho tiosinergista (D) se selecciona del grupo que consiste en tiodipropionato de dilaurilo, diestearil-3,3'-tiodipropionato y neopentanotetraol tetraquis (3-dodeciltiopropionato), preferiblemente dicho tiosinergista es diestearil-3,3'-tiodipropionato.

30

11. Una composición de resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2-10, en la que dicho antioxidante fenólico (E) tiene dos o más grupos fenólicos por molécula y preferiblemente dicho antioxidante fenólico (E) se selecciona del grupo que consiste en 2,2'-metilfenbis (4-metil-6-t-butilfenol), 4,4'-butilidfenbis (3-metil-6-t-butilfenol), 4,4'-tiobis (3-metil-6-t-butilfenol), 2,2'-tiobis (4-metil-6-t-butilfenol), 4,4'-metilfenbis (2,6-di-t-butilfenol), 2,2'-metilfenbis [6-(1-metilciclohexil)-p-cresol], 2,2'-etilidfenbis (2,4-di-t-butilfenol), 2,2'-butilidfenbis (2-t-butil-4-metilfenol), 1,1,3-tris (2-metil-4-hidroxi-5-t-butilfenil) butano, trietilenglicol-bis [3-(3-t-butil-5-metil-4-hidroxifenil) propionato], 1,6-hexanodiol-bis [3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato], 2,2-tiodietilfenbis [3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato], N,N'-hexametilfenbis (3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinaamida), éster de 3,5-di-t-butil-4-hidroxibencilfosfonato-dietilo de 1,3,5-tris (2,6-dimetil-3-hidroxi-4-t-butilbencil) isocianurato, 1,3,5-tris [(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propioniloxietil] isocianurato, tris (4-t-butil-2,6-dimetil-3-hidroxibencil) isocianurato, 2,4-bis (n-octiltio)-6-(4-hidroxi-3,5)-t-butilanilino-

35

40

- 5 1,3,5-triazina, tetraquis [metilen-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato] metano, bis (etil éster del ácido 3,5-di-t-butil-4-hidroxibenzilfosfónico) calcio, bis (etil éster del ácido 3,5-di-t-butil-4-hidroxibencilfosfónico) níquel, éster glicólico de bis [ácido 3,3-bis (3-t-4-hidroxifenil) butírico], N,N'-bis [3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil] propionil] hidrazina, 2,2'-oxaimidobis [etil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato], 2,2'-metilenbis (4-metil-6-t-butilfenol) tereftalato, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris (3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil) benceno, 3,9-bis [1,1-dimetil-2-{β-(3-t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil) propioniloxi} etil]-2,4,8,10-tetraoxaspiro [5,5]-undecano, 2,2-bis [4-(2-)3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinaoiloxi) etoxifenil] propano y ésteres alquílicos del ácido β-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propiónico.
- 10 12. Una composición de resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3-11, en la que el antioxidante (F) se selecciona del grupo que consiste en antioxidantes secundarios de fosfito, preferiblemente el antioxidante (F) se selecciona del grupo que consiste en fosfito de trifenilo, fosfitos de difenil alquilo, dialquilsfosfitos de fenilo, fosfito de tris (nonilfenilo), fosfito de tris (2,4-di-t-butilfenilo), difosfito de bis (2,4-di-t-butilfenil) pentaeritritol, difosfito de bis (2,6-di-t-butil-4-metilfenil) pentaeritritol, difosfito de bis (2,4-di-t-butil-6-metilfenil) pentaeritritol, difosfito de bis (2,4,6-tri-t-butilfenil) pentaeritritol, tetraquis (2,4-di-t-butilfenil)-4,4'-bifenilendifosfonito, fosfito de bis (2,4-di-t-butil-6-metilfenil) metilo y fosfito de bis (2,4-di-t-butil-6-metilfenil) etilo, más preferiblemente el antioxidante (F) se selecciona entre fosfito de tris (2,4-di-t-butilfenilo), fosfito de bis (2,4-di-t-butil-6-metilfenil) etilo, difosfito de bis (2,4-di-t-butilfenil) pentaeritritol, y tetraquis (2,4-di-t-butilfenil)-4,4'-bifenilendifosfonito, lo más preferiblemente el antioxidante (F) es fosfito de tris (2,4-di-t-butilfenilo).
- 15 13. Una composición de resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en la que dicha composición de resina comprende además una carga inorgánica de talco, preferiblemente en la que la carga inorgánica de talco tiene un diámetro de partícula promedio de 5 μm o menos, preferiblemente 4 μm o menos, más preferiblemente 1-3 μm, y/o en la que dicha composición de resina comprende además uno o más colorantes, tales como uno o más seleccionados del grupo que consiste en dióxido de titanio, ftalocianina de cobre y negro de humo.
- 20 14. Artículo que comprende una composición de resina según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, preferiblemente en el que dicho artículo tiene una la retención de la resistencia a la tracción del 90 % o más después de la exposición en un horno a 120 °C durante 1000 horas, preferiblemente del 92 % o más, más preferiblemente del 94 % o más, tal como del 95 % o más, en el que la resistencia a la tracción se determina de acuerdo con la norma ISO 527-1A medida a 23 °C, y/o en el que dicho artículo tiene una retención de la resistencia al impacto Izod del 90 % o más después de la exposición en un horno de aire a 120 °C durante 1000 horas, preferiblemente del 92 % o más, más preferiblemente del 94 % o más, como del 95 % o más, en la que la resistencia al impacto Izod se determina de acuerdo con la norma ISO 180-1A medida a -40 °C y 23 °C, y/o en la que dicho artículo tiene un valor de escala de grises de 4 o más después de 3609 kJ/m<sup>2</sup> de irradiación, preferiblemente de 4,5 o más, tal como de 4,5-5, en el que la evaluación de la escala de grises se determina de acuerdo con la norma ISO 105A02.
- 25 15. Uso de una combinación de
- 30 (B) un éster alquílico lineal o ramificado opcionalmente sustituido de éster alquílico del ácido 3-(4'-hidroxifenil) propiónico alquilado que tiene un peso molecular de 750 g/mol o menos,
- 35 (C) un estabilizante frente a la luz de amina impedida, que tiene un peso molecular de 1250 g/mol o más, en el que la amina impedida está comprendida en el esqueleto de la molécula de estabilizante frente a la luz de amina impedida, y
- 40 (D) un tiosinergista que es un descomponedor de hidroperóxido a base de azufre, que opcionalmente comprende uno o más seleccionados de
- 45 (E) un antioxidante fenólico diferente de (B), y
- 50 (F) un antioxidante diferente de (B) y (E), seleccionado del grupo de antioxidantes secundarios,
- para estabilizar una composición de resina de poliolefina.