

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 713 989**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/00** (2006.01)

**C08K 5/01** (2006.01)

**C08L 23/06** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.01.2012** **PCT/US2012/020784**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.07.2012** **WO12096962**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.01.2012** **E 12704566 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2018** **EP 2663594**

54 Título: **Compuestos antioxidantes para resinas de poliolefina**

30 Prioridad:

**11.01.2011 US 201161431724 P**

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

**24.05.2019**

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)**  
**2040 Dow Center**  
**Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**DEMIRORS, MEHMET y**  
**KARJALA, TERESA P.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 713 989 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

Compuestos antioxidantes para resinas de poliolefina

## Antecedentes y compendio de la invención

Las resinas de poliolefina tales como polipropileno y polietileno se usan en muchas aplicaciones que requieren buenas propiedades físicas, fácil procesamiento y suficiente estabilidad a la oxidación durante el procesamiento para la formación de artículos. La estabilidad de las resinas de poliolefina es crítica para procesos industriales ya que esas resinas se deben someter a altas temperaturas y altas fuerzas de cizallamiento a fin de darles forma de artículos útiles.

Generalmente esas resinas se protegen de la degradación y la oxidación por la adición de antioxidantes. Por lo general, se añaden dos tipos de antioxidantes. Uno se conoce como un antioxidante primario que funciona haciéndolo reaccionar con un radical libre formado a través de la degradación mecánica o por cizallamiento de las moléculas de polietileno. Un antioxidante primario reacciona con el radical libre y un aducto de oxígeno y convierte este radical libre en un radical libre inactivo. Tales antioxidantes son, por lo general, ésteres fenólicos impedidos. También se necesita un segundo grupo de antioxidantes para que las resinas de polietileno se protejan contra la oxidación conocida como antioxidantes secundarios. Estos reaccionan con hidroperóxidos formados con el producto de reacción del antioxidante primario para evitar que generen radicales libres dañinos. Los antioxidantes secundarios convierten los hidroperóxidos en entidades estables que son incapaces de generar radicales libres. Los antioxidantes secundarios son, por lo general, derivados de fosfitos.

Si bien los antioxidantes actuales realizan una función muy útil, también tienen algunos efectos perjudiciales. Primero que todo, son mucho más caros que las resinas de polietileno y aumentan el coste debido a que hacen que la fabricación de tales productos sea menos económica. Como estos son materiales oxigenados o fosfonados, le imparten determinadas características de sabor y olor a las resinas de polietileno, que son indeseables para el uso en áreas sensibles tales como empaque de alimentos y transporte y distribución de agua potable. También se sabe que los antioxidantes secundarios provocan sedimentación, es decir, que el fosfato migrará a la superficie de la película y formará materiales con un empolvado blanco. Además, tienen a provocar un aumento en la acumulación en la salida del equipo de procesamiento usado en la fabricación de artículos. Tales problemas causan una reducción en la productividad del equipo, ya que se debe detener la producción y limpiarse el equipo periódicamente. También pueden causar el desarrollo de problemas de calidad y de color.

Existe una necesidad por una nueva clase de antioxidantes que pueden ser más económicos que los disponibles actualmente y no sufren las deficiencias de los antioxidantes existentes.

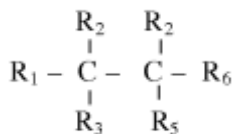
El documento n.º EP-A-1.944.327 hace público una composición polimérica reticulable que comprende (i) una poliolefina insaturada que tiene una cantidad total de enlaces dobles de carbono-carbono/1.000 átomos de carbono de al menos 0,38, y (ii) al menos un agente de reticulación que es un iniciador de carbono-carbono que es libre de grupos de peróxido y capaz de descomponerse térmicamente en radicales libres a base de carbono rompiendo al menos un enlace sencillo de carbono-carbono.

El documento n.º EP-A-190.720 hace público un proceso para la dimerización y/o polimerización deshidrogenativa de compuestos orgánicos con átomos de hidrógeno activo usando percetales.

El documento n.º US-A-2005/009992 hace público una bola de golf que comprende un núcleo y una cubierta, en donde al menos el núcleo o la cubierta comprenden una composición elastomérica que comprende un polímero base y un iniciador de carbono-carbono.

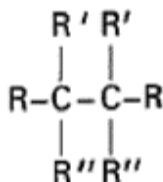
El documento n.º EP-A-073.488 hace público composiciones poliméricas autoextinguibles que consisten en un polímero olefínico y, en el peso total de la composición, de 1% a 5% de fósforo rojo, de 0% a 10% de una sustancia capaz de liberar principalmente amoníaco por descomposición térmica, y de 0,3% a 2% de un activador de radicales libres.

El documento n.º EP-A-313076 hace público un proceso para preparar polietileno usando un derivado de difeniletano como el inhibidor de polimerización lábil C-C, en donde el último es de hasta 40 moles de un compuesto de la fórmula:



en la que R1-R6 son un hidrógeno, alquilo, arilo, aralquilo, alquiloarilo, alquilo sustituido, arilo sustituido, -CN, -COOH, éster, ácido nitrilo, alcoxi, alquilosililoxi de cadena recta o ramificada que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, arilosililoxi o halógeno, en donde cada alquilo contiene de 1 a 10 átomos de carbono, y hasta 40 moles de un compuesto de peróxido orgánico, oxígeno o azo, con base en un millón de moles de etileno, y la polimerización se lleva a cabo de 60.000 a 350.000 kPa y de 130 a 400 DEG C.

El documento n.º GB-A-2.085.898 hace público composiciones autoextinguibles que son sustancialmente a base de poliolefinas, o en sus polimezclas con elastómeros del tipo EP, EPDM, SB, SBS, EVA que comprenden, como aditivos retardantes de llama, una combinación de 1 a 5 partes de un compuesto bromurado aromático, tanto solo como en mezcla con un compuesto bromurado aromático alifático: de 0,5 a 5 partes de un compuesto de antimonio o bismuto; de 0,1 a 2 partes de un compuesto orgánico de la fórmula



en donde R = CH<sub>3</sub> o C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R' = CH<sub>3</sub> y R'' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; y de 0,1 a 3 partes de un compuesto de melanina, todas las partes en peso por 100 partes en peso de polímero.

El polietileno tiene propiedades deseables que han ayudado a hacerlo el polímero de mayor volumen fabricado. El polietileno se puede producir en diferentes procesos a fin de darle diferentes propiedades. Las familias conocidas de polietileno incluyen polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), y polietileno de baja densidad fabricado usando reactores de alta presión (LDPE). Dentro de esas amplias clases existen muchas variaciones que resultan de diferentes tipos de tecnologías para el proceso de poliolefina (por ejemplo, solución, suspensión o fase gaseosa) o del uso de diferentes catalizadores (por ejemplo, catalizadores Ziegler-Natta o de geometría restringida).

En todas las aplicaciones, las resinas de polietileno deben pasar por una etapa de procesamiento para que se conviertan en un artículo final o en un artículo intermedio. La aplicación de calor y cizallamiento provoca la degradación y con eso, el deterioro de propiedades y, en general, una pérdida de calidad del producto. Por esta relación, la mayoría de resinas de polietileno se deben estabilizar con antioxidantes durante la etapa de fabricación.

La estabilización del polietileno, por lo general, se hace mediante la adición de antioxidantes primarios tales como fenólicos impedidos (el Irganox 1076 y el Irganox 1010 disponibles en Ciba Specialty Chemicals son dos de tales productos). Además de los antioxidantes primarios, también se usan antioxidantes secundarios. Estos, por lo general, son ésteres de fosfato (tales como Irgafos 168 que también están disponibles en Ciba Specialty Chemicals).

El uso de antioxidantes mejora considerablemente la estabilidad del polímero pero esto tiene un coste. En general, los antioxidantes pueden causar sabor y olor para aplicaciones críticas, acumulaciones como polvo blanco, conocido técnicamente como sedimentación sobre películas, y causan acumulaciones en las matrices de polímero (la parte del equipo en donde el polímero fundido sale del equipo).

La cantidad de antioxidante que se necesita dependerá del tipo de polímero y aplicación pretendida pero, en general, se usa una mezcla. No es inusual que los antioxidantes convencionales estén en el intervalo de 1.000 ppm en peso a 5.000 ppm en peso. Los materiales de antioxidante convencionales son moléculas complejas producidas en múltiples etapas de síntesis, por lo tanto, más caras que el etileno, rindiendo resinas de polietileno más caras.

Un aspecto de la presente invención es una composición nueva que puede estabilizar poliolefinas tales como polietileno contra fuerzas de degradación de oxígeno combinadas con calor y cizallamiento en cantidades muy pequeñas de hasta 1 a 20% en peso de una formulación de antioxidante convencional. Por consiguiente, otro aspecto de la invención es una composición de polietileno estable que comprende un nuevo tipo de antioxidante y una resina de polietileno seleccionando primero una resina de polietileno que tiene una densidad, de acuerdo como se determina según la norma ASTM D792, en el intervalo de 0,875 g/cm<sup>3</sup> to 0,975 g/cm<sup>3</sup>, y un índice de fusión, de acuerdo como se determina según la norma ASTM D1238 (2,16 kg, 190°C), en el intervalo de 0,01 g/10 min a 150 g/10 min y después incorporando el nuevo antioxidante especificado a la resina de polietileno en una cantidad y en condiciones suficientes para aumentar la estabilidad de la resina de polietileno. Los nuevos antioxidantes se pueden añadir en una cantidad de 5 ppm en peso de la composición total hasta 1.000 ppm de la composición total. Si se usa una mezcla de los nuevos antioxidantes con los antioxidantes convencionales, las proporciones se deben ajustar para que tengan la estabilización deseada de la formulación final.

Otro aspecto de la presente invención es un nuevo método para aumentar la estabilidad de polietileno que envuelve mezclar el polietileno con los antioxidantes especificados a través de un procesamiento de extrusión regular. Por consiguiente, un aspecto de la invención es un método para aumentar la estabilidad de una resina de polietileno que comprende seleccionar primero una resina de polietileno que tiene una densidad, de acuerdo como se determina según la norma ASTM D792, en el intervalo de 0,875 g/cm<sup>3</sup> a 0,975 g/cm<sup>3</sup>, y un índice de fusión, de acuerdo como se determina según la norma ASTM D1238 (2,16 kg, 190°C), en el intervalo de 0,01 g/10 min a 150 g/10 min y después mezclar el antioxidante con la resina de polietileno en una cantidad y en condiciones suficientes para alcanzar la estabilización deseada de la resina de polietileno.

Otro aspecto de la presente invención es una composición que mantiene el índice de fusión de las resinas de polietileno bajo repetidas etapas de procesamiento.

Otro aspecto de la presente invención es una composición que mantiene la relación de viscosidad de las resinas de polietileno bajo repetidas etapas de procesamiento.

- 5 Otro aspecto de la presente invención es una composición que mantiene la resistencia en estado fundido de las resinas de polietileno bajo repetidas etapas de procesamiento.

Otro aspecto de la presente invención es una composición que mantiene la relación de índice de fusión ( $I_{10}/I_2$ ) de las resinas de polietileno bajo repetidas etapas de procesamiento.

### Breve descripción de los dibujos

- 10 La Figura 1 es un gráfico de índice de fusión  $I_2$  a 190°C versus el paso a través de la extrusora.
- La Figura 2 es un gráfico de relación de índice de fusión  $I_{10}/I_2$  a 190°C versus el paso a través de la extrusora.
- La Figura 3 es un gráfico de resistencia en estado fundido a 190°C versus el paso a través de la extrusora.
- La Figura 4 es un gráfico de relación de viscosidad a 190°C versus el paso a través de la extrusora.
- La Figura 5 es un gráfico de Tangente Delta a 0,1 rad/s a 190°C versus el paso a través de la extrusora.

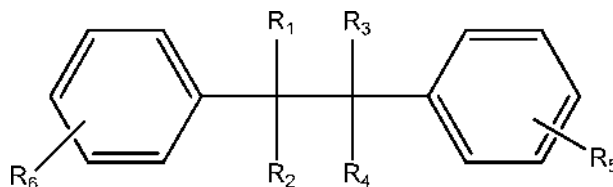
### 15 Descripción detallada de la invención

En un sistema más amplio, la presente invención es una composición nueva que contiene un nuevo compuesto(s) que le proporcionará estabilidad a las resinas de polietileno. Las resinas de polietileno incluyen todos los polímeros o mezclas de polímero que se derivan de al menos 50% en peso de unidades de monómero de etileno. Esto incluye materiales conocidos en la técnica como polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y polietileno de baja densidad producidos usando reactores de alta presión (LDPE).

- 20 La resina de polietileno seleccionada debería tener una densidad, de acuerdo como se determina según la norma ASTM D792, en el intervalo de 0,875 g/cm<sup>3</sup> a 0,975 g/cm<sup>3</sup>, más preferiblemente de 0,880 g/cm<sup>3</sup> a 0,970 g/cm<sup>3</sup> y un índice de fusión, de acuerdo como se determina según la norma ASTM D1238 (2,16 kg, 190°C), en el intervalo de 0,01 g/10 min a 150 g/10 min, más preferiblemente, de 0,1 g/10 min a 60g/10 min. Las resinas de polietileno adecuadas se pueden producir con catalizadores de Ziegler Natta o de cromo convencionales, pero también con catalizadores de metalloceno o de sitio único. Tales resinas pueden tener distribuciones de peso molecular monomodales o multimodales. También se pueden producir por procesos de radicales libres a alta presión también conocidos como LDPE.

- 30 Una vez que se selecciona la resina de polietileno, se estabiliza con el compuesto(s) específico(s). Tales compuestos se deben seleccionar con cuidado. Estos deben generar radicales libres que son relativamente débiles para abstraer cualesquier hidrógenos del polímero sin causar, de esta forma, cualquier degradación y cambio en la molecular estructura, específicamente, peso molecular o ramificación de cadena larga. Tal compuesto(s), por lo general, tiene una temperatura de descomposición menor que 280 °C, preferiblemente, menor que 250 °C y una energía máxima de descomposición de 10 kJ/mol o menos. Lo más preferiblemente, deben tener un proceso de descomposición endotérmica (es decir, no crean energía tras la descomposición).

Se ha encontrado una nueva clase de materiales que satisface estos requisitos. Esta nueva clase de materiales corresponde a la fórmula:



- 40 en donde  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  y  $R_6$ , se seleccionan a partir de un hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, o un grupo alquilo ramificado que tiene de 1 a 24 átomos de carbono o un grupo alquilo cíclico con 1 a 24 átomos de carbono. Miembros particulares de esta familia incluyen 3,4-dietil-3,4- difenil-hexano, 3,4-dipropil-3,4- difenil-hexano, 3,4-di-isopropil-3,4- difenil-hexano, 3,4-metil-3,4- difenil-hexano, 3,4-dibutil-3,4- difenil-hexano, 3,4-di-terc-butil-3,4- difenil-hexano, 3,4-di-isobutil-3,4- difenil hexano y mezclas de los mismos.

- 45 Para proporcionar un amplio intervalo de estabilización, se puede emplear una mezcla de compuestos con diferentes temperaturas de descomposición pico y energías de descomposición. Además, compuestos que tienen temperatura de descomposición menor que 280 °C y una energía máxima de descomposición de 10 kJ/mol o menos se pueden combinar con antioxidantes convencionales conforme se necesite hasta cualquier nivel deseado que no exceda 90%

en peso. En cualquier composición de esta invención, los compuestos que tienen una temperatura de descomposición menor que 280 °C y una energía máxima de descomposición de 10 kJ/mol deberían, comprender al menos 1 % en peso, y para algunas realizaciones, más preferiblemente, al menos 5 % en peso del antioxidante total presente en la formulación final.

## 5 Métodos de ensayo

### Resistencia en estado fundido

Las medidas de la resistencia en estado fundido se condujeron en un Gottfert Rheotens 71.97 (Göettfert Inc.; Rock Hill, SC), unido a un reómetro capilar Gottfert Rheotester 2000. Se alimentó la muestra fundida (cerca de 25 a 30 gramos) con un reómetro capilar Göettfert Rheotester 2000, equipado con un ángulo de entrada plano (180 grados) de longitud de 30 mm, un diámetro de 2,0 mm y una relación de aspecto (longitud/diámetro) de 15. Después de balancear las muestras a 190°C durante 10 minutos, se pasó el pistón a una velocidad de pistón constante de 0,265 mm/segundo. La temperatura de ensayo estándar fue de 190°C. La muestra se estiró de manera uniaxial hasta un conjunto de compresores aceleradores ubicados a 100 mm bajo la matriz, con una aceleración de 2,4 mm/s<sup>2</sup>. La fuerza de tracción se registró como una función de la velocidad de prolongación de los rodillos de compresión. La resistencia en estado fundido se presentó como la fuerza de estancamiento (cN) antes del rompimiento de hebra. Se usaron las siguientes condiciones en las mediciones de la resistencia en estado fundido: velocidad de émbolo = 0,265 mm/segundo; aceleración de rueda = 2,4 mm/s<sup>2</sup>; diámetro capilar = 2,0 mm; longitud capilar = 30 mm; y diámetro de cilindro = 12 mm.

### Índice de fusión

El índice de fusión, o I2, se mide de acuerdo con la norma ASTM D 1238-10, condición 190°C/2,16 kg y se presenta en gramos eluidos por 10 minutos. El I10 se midió de acuerdo con la norma ASTM D 1238, condición 190°C/10 kg, y se presentó en gramos.

### Densidad

Las muestras para las mediciones de densidad se prepararon de acuerdo con la norma ASTM D 4703-10.

Las muestras se presionaron a 190°C (374°F) durante cinco minutos a 68 MPa (10.000 PSI). La temperatura se mantuvo a 190°C (374°F) durante los cinco minutos anteriores, y después se aumentó la presión a 207 MPa (30.000 PSI) durante tres minutos.

Esto fue seguido por un minuto mantenido a 21°C (70°F) y 207 MPa (30.000 PSI). Las mediciones se producen dentro de una hora de presión de la muestra usando la norma ASTM D792-08, Método B.

### Espectroscopia dinámica mecánica

Las resinas se moldearon por presión en placas circulares de "3 mm de espesor x 2,54 cm (1 pulgada)" a 177°C (350°F) durante cinco minutos, bajo 10,5 MPa (1.500 PSI) de presión en aire. Después, la muestra se sacó de la prensa y se colocó sobre el contador para enfriarse.

Se realizó un barrido de frecuencia de temperatura constante usando a "Sistema de Expansión Reométrica Avanzada (ARES, por sus siglas en inglés) de TA Instruments", equipado con placas paralelas de 25 mm (diámetro) bajo una purga de nitrógeno. Se colocó la muestra sobre la placa y se permitió que se fundiera durante cinco minutos a 190°C. Las placas, por lo tanto, se cerraron en un intervalo de 2 mm, se recortó la muestra (muestra extra que se extiende más allá de la circunferencia de la placa de "25 mm diámetro" se elimina) y después se comenzó el ensayo. El método tuvo un retraso adicional de cinco minutos incorporado para permitir un balance de temperatura. Los experimentos se realizaron a 190°C durante un intervalo de frecuencia de 0,1 a 100 rad/s. La amplitud de deformación fue constante al 10%. La respuesta al esfuerzo se analizó en términos de amplitud y fase, a partir de lo cual se calculó el módulo de almacenamiento (G'), módulo de pérdida (G''), el módulo complejo (G\*), la viscosidad de complejo  $\eta^*$ , tan ( $\delta$ ) o Tangente Delta, la viscosidad a 0,1 rad/s (V0.1), la viscosidad a 100 rad/s (V100) y la relación de viscosidad (V0.1/V100).

### Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

La calorimetría de barrido diferencial (DSC) se puede usar para medir la estabilidad térmica de un material durante un amplio intervalo de temperaturas. Por ejemplo, los Instrumentos de TA Q200 DSC, equipado con un RCS (refrigerated cooling system, por sus siglas en inglés) se usa para realizar este análisis. Se coloca una muestra de 0,5-2 mg en un tubo capilar de vidrio, se pesa y se estanca a las llamas con un gas de espectro amplio especificado mientras se mantiene frío usando un dispositivo de "dedo frío". Después se realiza un análisis para determinar sus propiedades térmicas. Para el análisis de la temperatura de descomposición pico de nuevos antioxidantes y su energía de descomposición, generalmente se usa el tamaño de muestra en el orden de 10 a 20 mg.

El comportamiento térmico de la muestra se determina ajustando arriba y abajo la temperatura de muestra para crear un flujo de calor versus el perfil de temperatura. Primero, se toma rápidamente la muestra para la temperatura inicial

deseada y después se calienta a 10°C/min hasta la temperatura final deseada. Después, se enfría la muestra. Después se calienta nuevamente la muestra (esto es, ajuste de "recalentamiento") a una tasa de calentamiento de 10 °C/minuto (la parte de recalentamiento no se hace para los estudios del generador de radicales libres sino apenas para los estudios de resina de polietileno). Se registran ambas curvas de calentamiento. Se analiza la curva de calor inicial estableciendo los puntos finales de línea base desde el comienzo hasta el final de la actividad térmica, o el caso de endotermias/exotermias incompletas hasta el final del ensayo. El recalentamiento se usa para ayudar en la determinación del inicio y final de la integración. Los valores determinados son la temperatura pico ( $T_m$ ), la temperatura de actividad térmica pico y la energía (en Julios por gramo).

Para las composiciones de la presente invención, se registra la temperatura pico, así como la energía de descomposición total mediante la integración del área entre la curva del primer ciclo de calor y la línea de base. Como entenderá fácilmente un experto en la técnica, si la descomposición es exotérmica, entonces el área entre la curva y la línea de base se integra como negativo debido al hecho de que hay un flujo de calor negativo. Es decir, la muestra genera calor. Si la muestra es endotérmica de modo tal que toma calor, entonces el área se integra como un número positivo. En este caso la curva está por encima de la línea de base.

La cromatografía de permeación en gel de triple detector (TDGPC) - GPC convencional, GPC para dispersión de luz y gpcBR

Para las técnicas de GPC usadas en la presente memoria (GPC convencional, GPC para dispersión de luz y gpcBR), se usó un sistema de cromatografía de permeación en gel de triple detector (GPC-3D o TDGPC). Este sistema consiste en un Cromatógrafo Waters modelo 150C de Alta Temperatura (Milford, Mass) (otros instrumentos GPC de altas temperaturas adecuados incluyen el Polymer Laboratories (Shropshire, UK) Modelo 210 y Modelo 220), equipado con un detector de dispersión de luz (LS, por sus siglas en inglés) a láser de dos ángulos con Detectores de Precisión (Amherst, Mass) Modelo 2040, un detector infrarrojo IR4 de Polymer ChAR (Valencia, España) y un viscosímetro de disolución capilar 150R 4 Viscotek (Houston, TX).

Un GPC con estos últimos dos detectores independientes y al menos uno de los detectores anteriores algunas veces se denomina como "GPC-3D" o "TDGPC," mientras que el término "GPC" sólo generalmente se refiere a un GPC convencional. La recolección de datos se realiza usando software TriSEC de Viscotek, Versión 3 y un Administrador de Datos Viscotek DM400 de 4 canales. El sistema también se equipa con un dispositivo de desgasificación de disolvente en línea de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido).

El eluyente del conjunto de la columna de GPC fluye a través de cada detector dispuesto en serie, en el siguiente orden: detector de LS, detector de IR4, después, detector de DP. El abordaje sistemático para la determinación de compensaciones del multidetector se realiza de manera consistente con la publicada por Balke, Mourey, et al. (Mourey y Balke, *Chromatography polim.*, Capítulo 12, (1992)) (Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, *Chromatography polim.*, Capítulo 13, (1992)), optimizando los resultados de registro de triple detector (viscosidad MV e intrínseca) a partir del uso un amplio estándar de polietileno, como se describe a continuación en la sección de GPC para dispersión de luz (LS) en el párrafo siguiente a la Ecuación (5).

Se pueden usar columnas de GPC de alta temperatura adecuadas, tales como cuatro columnas de 13 µm (micras) Shodex HT803 de 30 cm de longitud o cuatro columnas de Polymer Labs de 30 cm de empaque de tamaño de poro mixto de 20 µm (micras) (MixA LS, Polymer Labs). En este caso se usaron las columnas de LS MixA. El compartimiento de carrusel de muestras se opera a 140 °C, y el compartimiento de columnas se opera a 150°C. Las muestras se preparan a una concentración de "0,1 gramos de polímero en 50 milímetros de disolvente". El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de muestra es 1,2,4-triclorobenceno (TCB) que contiene 200 ppm de 2,6- di-terc-butil-4metilfenol (BHT). El disolvente se rocía con nitrógeno. Las muestras de polímero se agitan abundantemente a 160°C durante cuatro horas. El volumen de inyección es 200 microlitros. El caudal de flujo a través del GPC se configura a 1 ml/minuto.

GPC convencional

Para el GPC convencional, se usa el detector de IR4 y el conjunto de columna de GPC se calibra ejecutando 21 estándares de poliestireno con una distribución de peso molecular estrecha. El peso molecular (MW) de los estándares varía de 580 g/mol a 8.400.000 g/mol, y los estándares se contienen en mezclas de 6 "cócteles". Cada mezcla de estándar tiene al menos una década de separación entre los pesos moleculares individuales. Las mezclas de estándar se compran en Polymer Laboratories. Los estándares de poliestireno se preparan a "0,025 g en 50 ml de disolvente" para pesos moleculares iguales o mayores que 1.000.000 g/mol, y a "0,05 g en 50 ml de disolvente" para pesos moleculares menores que 1.000.000 g/mol. Los estándares de poliestireno se disuelven a 80°C, con agitación abundante, durante 30 minutos. Primero se ejecutan las mezclas de estándares estrechos, y para disminuir el componente de peso molecular más alto para minimizar la degradación. Los pesos moleculares pico de estándares de poliestireno se convierten en peso molecular de polietileno usando la Ecuación (1) (de acuerdo como se describe en Williams and Ward, *J. Polym. Sci., Polym. Letters*, 6, 621 (1968)):

$$M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B \text{ (Eq. 1).}$$

en donde M es el peso molecular del polietileno o poliestireno (como se marcó) y B es igual a 1,0. Es sabido por

aquellos expertos en la técnica que A puede estar en un intervalo de cerca de 0,38 a cerca de 0,44 y se determina en el momento de la calibración usando un amplio estándar de polietileno, como se describe a continuación en la sección de GPC para dispersión de luz (LS) en el párrafo siguiente a la Ecuación (5). El uso de este método de calibración de polietileno para obtener valores de peso molecular, tales como la distribución de peso molecular (MWD o Mw/Mn) y estadísticas relacionadas, se definen en la presente memoria como el método modificado de Williams y Ward. El peso molecular promedio en número, el peso molecular promedio ponderado y el peso molecular promedio de z se calculan a partir de las siguientes ecuaciones.

$$M_{w,cc} = \sum_i \left( \frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) M_i = \sum_i w_i M_{cc,i} \quad (\text{Eq. 2})$$

$$M_{n,cc} = \sum w_i / \sum (w_i / M_{cc,i}) \quad (\text{Eq. 3})$$

$$M_{z,cc} = \sum (w_i M_{cc,i}^2) / \sum (w_i M_{cc,i}) \quad (\text{Eq. 4})$$

#### GPC para dispersión de luz (LS)

- 10 Para el GPC de LS, se usa el detector con Detector de Precisión PDI2040 Modelo 2040. Dependiendo de la muestra, tanto el ángulo de 15° o el ángulo de 90° del detector de dispersión de luz se usa para fines de cálculo. Aquí se usó el ángulo de 15°.

- Los datos de peso molecular se obtienen de manera consistente con la publicada por Zimm (Zimm, B.H., J. Chem. Phys., 16, 1099 (1948)) y Kratochvil (Kratochvil, P., Classical Light Scattering from Polymer Solutions, Elsevier, Oxford, NY (1987)). La concentración general inyectada usada en la determinación del peso molecular se obtiene a partir del área de detector de masa y la constante de detector de masa derivada de un homopolímero de polietileno lineal adecuado o uno de los estándares de polietileno de peso molecular promedio ponderado conocido. Los pesos moleculares calculados se obtienen usando una constante de dispersión de luz derivada de uno o más de los estándares de polietileno que se mencionan a continuación y un coeficiente de concentración de índice refractario, dn/dc, de 0,104. Por lo general, la respuesta de detector de masa y la constante de dispersión de luz se debería determinar a partir de un estándar lineal con un peso molecular en exceso de cerca de 50.000 g/mole. La calibración del viscómetro se puede lograr usando los métodos descritos por el fabricante o, alternativamente, usando los valores publicados de estándares lineales adecuados tales como los Materiales de Referencia Estándar (SRM, por sus siglas en inglés) 1475a (disponibles en el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST, por sus siglas en inglés)). Se asume que las concentraciones cromatográficas son lo suficientemente bajas para eliminar el tratamiento de los efectos del segundo coeficiente viral (efectos de concentración en el peso molecular).

Con la GPC-3D, el peso molecular promedio ponderado absoluto ("Mw, Abs") se determina usando la Ecuación (5) que sigue a continuación, usando el método de "área pico" para mayor exactitud y precisión. El "Área de LS" y el "Área de Concentración" se generan por la combinación de cromatografía/detectores.

$$M_w = \sum_i w_i M_i = \sum_i \left( \frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) M_i = \frac{\sum_i C_i M_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i LS_i}{\sum_i C_i} = \frac{LS \text{ Area}}{Conc. \text{ Area}} \quad (\text{Eq. 5})$$

- 30 Para cada perfil de LS (por ejemplo, véanse las Figuras 1 y 2), el eje x (Log MW<sub>cc</sub>-CPC), en donde cc se refiere a la curva de calibración convencional, se determina como sigue. Primero, los estándares de poliestireno (véase a continuación) se usan para calibrar el volumen de retención en "Log MW<sub>PS</sub>". Después, la Ecuación 1 (Mpolietileno = A x (Mpolietileno)<sup>B</sup>) se usa para convertir el "Log MW<sub>PS</sub>" en "Log MW<sub>PE</sub>". La escala de "Log MW<sub>PE</sub>" sirve como el eje x para los perfiles de LS de la sección experimental (Log MW<sub>PE</sub> se iguala al Log MW(cc-CPC)). El eje y para cada perfil de LS es la respuesta del detector de LS normalizado por la masa de muestra inyectada. Inicialmente, el peso molecular y la viscosidad intrínseca para una muestra de estándar de polietileno lineal, tal como SRM1475a o un equivalente, se determinan usando las calibraciones convencionales ("cc") tanto para el peso molecular como para la viscosidad intrínseca como una función del volumen de elución.

- 40 En la región de bajo peso molecular de la curva de elución de la GPC, cuando se sabe que la presencia de un pico significativo es causada por la presencia de antioxidante u otros aditivos, la presencia de tal pico causará una subestimación del peso molecular promedio en número (Mn) de la muestra de polímero para dar una sobrestimación de la polidispersidad de muestra definida como Mw/Mn, en donde Mw es el peso molecular promedio ponderado. La

verdadera distribución de peso molecular de la muestra de polímero puede, por lo tanto, calcularse a partir de la elución de la GPC excluyendo este pico extra. Este proceso comúnmente se describe como la característica de pico por aproximación en procedimientos de procesamiento de datos en análisis cromatográficos líquidos. En este proceso, este pico aditivo se remueve de la curva de elución de la GPC antes de realizar el cálculo del peso molecular de la muestra de la curva de elución de la GPC.

#### Índice de ramificación gpcBR mediante GPC de Triple Detector (GPC-3D)

El índice de ramificación gpcBR se determina calibrando primero la dispersión de luz, viscosidad y detectores de concentración como se describió anteriormente. Las líneas de base se sustraen después de los cromatogramas de dispersión de luz, viscosímetro y concentración. Las ventanas de integración después se configuran para garantizar la integración de todo el intervalo de volumen de retención de bajo peso molecular en los cromatogramas de dispersión de luz y viscosímetro que indican la presencia de polímero detectable del cromatograma de índice refractivo. Después se usan los estándares de polietileno lineales para establecer las constantes de Mark- Houwink del polietileno y poliestireno. Tras la obtención de las constantes, se usan los dos valores para construir dos calibraciones convencionales de referencia lineal para el peso molecular de polietileno y

la viscosidad intrínseca del polietileno como una función de volumen de elución, como se muestra en las Ecuaciones (6) y (7):

$$M_{PE} = \left( \frac{K_{PS}}{K_{PE}} \right)^{1/\alpha_{PE}+1} \cdot M_{PS}^{\alpha_{PS}+1/\alpha_{PE}+1} \quad (\text{Eq. 6}),$$

$$[\eta]_{PE} = K_{PS} \cdot M_{PS}^{\alpha+1} / M_{PE} \quad (\text{Eq. 7}).$$

El índice de ramificación gpcBR es un método robusto para la caracterización de la ramificación de cadena larga de acuerdo como se describe en Yau, Wallace W., "Ejemplos of Using 3D-GPC - TREF for Polyolefin Characterization", Macromol. Symp., 2007, 257, 29-45. El índice evita los cálculos de GPC-3D "segmento por segmento" usados tradicionalmente en la determinación de valores  $g'$  y cálculos de frecuencia de ramificación, en favor de todas las áreas de detector de polímero. De los datos de 3D- GPC, se puede obtener el peso molecular promedio ponderado absoluto en grandes cantidades de la muestra ( $M_w$ , Abs) mediante el detector de dispersión de luz (LS) usando el método de área pico. El método evita la relación "segmento por segmento" de la señal de detector de dispersión de luz sobre la señal de detector de concentración, como se requiere en una determinación de  $g'$  tradicional.

Con la GPC-3D, las viscosidades intrínsecas de muestra también se obtienen de manera independiente usando las Ecuaciones (8). El cálculo de área en la Ecuación (5) y (8) ofrece más precisión, debido a que, como un área de muestra general, es mucho menos sensible a la variación causada por el ruido de detector y ajustes de la GPC-3D en la línea de base y límites de integración. De manera más importante, el cálculo de área pico no se afecta por las compensaciones de volumen de detector. De manera similar, la viscosidad intrínseca de muestra de alta precisión (IV) se obtiene por el método de área mostrado en la Ecuación (8):

$$IV = [\eta] = \sum_i w_i IV_i = \sum_i \left( \frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \frac{\sum_i C_i IV_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i DP_i}{\sum_i C_i} = \frac{DP \text{ Area}}{Conc. \text{ Area}} \quad (\text{Eq. 8}),$$

en donde  $DP_i$  representa la señal de presión diferencial vigilada directamente desde el viscosímetro en línea.

Para determinar el índice de ramificación gpcBR, se usa el área de elución de dispersión de luz para la muestra polímero para determinar el peso molecular de la muestra. El área de elución de detector de viscosidad para la muestra polímero se usa para determinar la viscosidad intrínseca (IV o  $[\eta]$ ) de la muestra.

Inicialmente, el peso molecular y la viscosidad intrínseca para una muestra de estándar de polietileno linear, tal como SRM1475a o un equivalente, se determinan usando las calibraciones convencionales ("cc") tanto para el peso molecular como para la viscosidad intrínseca como una función de volumen de elución, mediante las Ecuaciones (2) y (9):

$$[\eta]_{cc} = \sum_i \left( \frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \sum_i w_i IV_{cc,i} \quad (\text{Eq. 9}).$$

La Ecuación (10) se usa para determinar el índice de ramificación gpcBR:

$$gpcBR = \left[ \left( \frac{[\eta]_{cc}}{[\eta]} \right) \cdot \left( \frac{M_w}{M_{w,cc}} \right)^{\alpha_{PE}} - 1 \right] \quad (\text{Eq. 10}),$$

en donde  $[\eta]$  es la viscosidad intrínseca medida,  $[\eta]_{cc}$  es la viscosidad intrínseca de la calibración convencional,  $M_w$  es el peso molecular promedio ponderado medido, y  $M_{w,cc}$  es el peso molecular promedio ponderado de la calibración convencional. El peso molecular promedio ponderado por dispersión de luz (LS) usando la Ecuación (5) comúnmente se denomina como "peso molecular promedio ponderado absoluto" o " $M_{w, Abs.}$ " El  $M_{w,cc}$  de la Ecuación (2) usando la curva de calibración de peso molecular de la GPC ("calibración convencional") a menudo se denomina como el "peso molecular de la estructura principal de la cadena de polímero", "peso molecular promedio ponderado convencional" y " $M_{w,GPC}$ ".

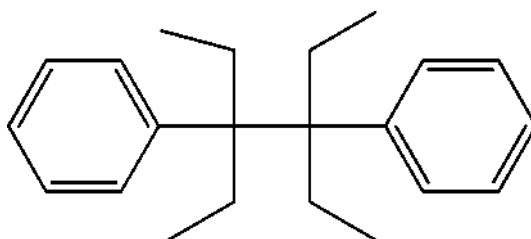
Todos los valores estadísticos con el subíndice "cc" se determinan usando sus respectivos volúmenes de elución, la calibración convencional correspondiente, como se describió anteriormente, y la concentración ( $C_i$ ). Los valores sin subíndices son valores medidos con base en el detector de masa, LALLS, y las áreas de viscosímetro. El valor de  $K_{PE}$  se ajusta de manera iterativa, hasta que la muestra de referencia lineal tiene un valor medido de gpcBR de cero. Por ejemplo, los valores finales para  $\alpha$  y Log K para la determinación de la gpcBR en este caso particular son 0,725 y -3,355, respectivamente, para el polietileno, y 0,722 y -3,993, respectivamente, para el poliestireno.

Una vez que se han determinado los valores K y  $\alpha$  usando el procedimiento discutido anteriormente, se repite el procedimiento usando las muestras ramificadas. Las muestras ramificadas se analizan usando las constantes Mark-Houwink finales como los mejores valores de calibración "cc" y se aplican las Ecuaciones (2) - (9).

## Experimentos

### Nuevos antioxidantes

Para el propósito de esta invención, se puede usar cualquier molécula que llene el requerimiento de temperatura de descomposición pico y la energía de descomposición. Se usó una molécula específica con el nombre químico 3,4-dietil-3,4-difenil-hexano con la siguiente fórmula química:



Las temperaturas de descomposición pico y la descomposición energías de los generadores de radicales libres están dados por la Tabla 1. Nótese que la energía de descomposición en kJ/mol se calcula como la energía de descomposición en kJ/g multiplicada por el peso molecular en g/mol multiplicado por el porcentaje de pureza dividido por 100. Esta molécula tiene una descomposición endotérmica que significa que no genera ninguna energía tras la descomposición sino energía absorbida. Esto se puede denominar de aquí en adelante como "nuevo antioxidante".

Tabla 1: temperaturas de descomposición y energía de descomposición de 3,4-dietil-3,4-difenil-hexano

| Compuesto                      | MW (g/mol) | Pureza % | Temperatura Pico (°C) | Temperatura de inicio (°C) | Temperatura de finalizado (°C) | Energía de descomposición (J/g) | Energía de descomposición kJ/Mol |
|--------------------------------|------------|----------|-----------------------|----------------------------|--------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| 3,4-dietil-3,4- difenil-hexano | 270,0      | 98,0     | 203,5                 | 146,0                      | 227,0                          | 32,0                            | 8,5                              |

El polietileno lineal de baja densidad, LLDPE, usado se produjo mediante catálisis de Ziegler Natta y tuvo un índice de fusión de 1 (I2 o MI), densidad de 0,926 g/cm<sup>3</sup>, con aditivos de 1.000 ppm de Irgafos 168 (Ciba Specialty Chemicals, Inc., Basel, Suiza).

5 Los ejemplos se produjeron a partir de este LLDPE extrudido con diferentes concentraciones del nuevo antioxidante. Se añadió el nuevo antioxidante como una mezcla maestra de LDPE que tiene menos de 1 % del nuevo antioxidante (Nótese que los niveles de ppm informados a seguir solo se refieren al ingrediente activo y no a la mezcla maestra completa).

10 El LLDPE y el nuevo antioxidante se combinaron en una extrusora de doble tornillo Coperion Werner-Pfleiderer ZSK-30 (ZSK-30) acoplados de tipo co-rotativo de 30mm. La ZSK-30 tiene diez secciones de cilindro con una longitud general de 960 mm y una relación entre longitud y diámetro (L/D) de 32. Se usó un troquel de hebra de dos orificios sin una placa rompedora o un paquete de filtros. La extrusora consiste en a motor de corriente continua, conectado a una caja de engranajes mediante correas en v. El motor de 15HP se alimenta por un controlador de velocidad ajustable GE ubicado en un gabinete de control. El intervalo de control de la velocidad de eje de tornillo es 1:10. La velocidad de eje de tornillo máxima es 500 RPM. Se posicionó un transductor de presión al frente del troquel para medir la presión de troquel.

20 La extrusora tiene 8 secciones de cilindro calentadas/enfriadas junto con un espaciador de 30 mm, que conforma cinco zonas de temperatura controlada. Tiene solo una sección de alimentación enfriada y solo una sección de troquel calentada, que se mantienen juntas por barras de acoplamiento y soportadas en el armazón de máquina. Cada sección se puede calentar eléctricamente con calentadores de media membrana angulares y enfriados por un sistema especial de canales de enfriamiento.

Los tornillos consisten en ejes continuos en los que se instalan componentes de arrastre de tornillo y elementos de amasado especiales en cualquier orden requerido. Los elementos se mantienen unidos entre sí radialmente por llaves y chaveteros y axialmente por una punta de tornillo atornillada. Los ejes de tornillo se conectan a los ejes de engranaje mediante acoplamientos y se pueden extraer fácilmente del cilindro de tornillo para el desmontaje.

25 Se usó un peletizador Conair para peletizar las mezclas. Es una unidad de corte sólida de velocidad variable de 220 voltios. El motor de velocidad variable controla una rueda de corte maquinada sólida que, a su vez, controla un rodillo metálico fijo. Un rodillo de caucho móvil presiona contra el rodillo fijo y ayuda a extraer las hebras por fricción en la rueda de corte. La tensión en el rodillo móvil puede ajustarse como sea necesario.

Las temperaturas se configuraron en la zona de alimentación, 4 zonas en la extrusora y el troquel como:

30 Alimentación: 80°C  
Zona 1: 160°C  
Zona 2: 180°C  
Zona 3: 185°C  
Zona 4: 190°C  
35 Troquel: 230°C

La velocidad de eje de tornillo se configuró a 325 revoluciones por minuto (RPM), resultando en una tasa de salida de aproximadamente 18 kg/h (40 lb/h).

40 El LLDPE se extrudió con 19 ppm y 38 ppm del nuevo antioxidante. El LLDPE también se extrudió como se obtuvo sin la adición de ningún antioxidante adicional de cualquier tipo (excepto 1.000 ppm de Irgafos 168 que ya estaba presente en el LLDPE). Cada muestra después de la extrusión se extrudió de nuevo (2da pasada) y una vez más (3ra pasada). Estas muestras, junto con el LLDPE antes de la extrusión, se caracterizaron, con los resultados que se muestran en la Tabla 1.

## ES 2 713 989 T3

Tabla 2 Índices de fusión, Viscosidad DMS, Resistencia en estado fundido y datos de TDGPC de una calibración convencional (cc) y gpcBR de LLDPE, LLDPE Extrudido, y LLDPE con 19 ppm y 38 ppm de nuevo antioxidante (1<sup>ra</sup> pasada).

|                                         | Ejemplo Comparativo 1 | Ejemplo Comparativo 2                    | Ejemplo 1                                                                  | Ejemplo 2                                                                  |
|-----------------------------------------|-----------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
|                                         | LLDPE                 | LLDPE Extrudido (1 <sup>ra</sup> pasada) | LLDPE Extrudido con 19 ppm del nuevo antioxidante (1 <sup>ra</sup> pasada) | LLDPE Extrudido con 38 ppm del nuevo antioxidante (1 <sup>ra</sup> pasada) |
| I2 (g/10 min)                           | 1,09                  | 0,90                                     | 1,03                                                                       | 1,03                                                                       |
| I0 (g/10 min)                           | 8,51                  | 7,67                                     | 8,27                                                                       | 8,24                                                                       |
| 110/12                                  | 7,83                  | 8,53                                     | 8,03                                                                       | 8,00                                                                       |
| Visc. de 0,1 rad/s (Pa-s)               | 7.982                 | 10.525                                   | 8.808                                                                      | 8.651                                                                      |
| Visc. de 1 rad/s (Pa-s)                 | 6.359                 | 7.324                                    | 6.675                                                                      | 6.579                                                                      |
| Visc. de 10 rad/s (Pa-s)                | 3.906                 | 4.093                                    | 3.941                                                                      | 3.896                                                                      |
| Visc. de 100 rad/s (Pa-s)               | 1.600                 | 1.609                                    | 1.607                                                                      | 1.592                                                                      |
| Relación de Visc.                       | 4,99                  | 6,54                                     | 5,48                                                                       | 5,44                                                                       |
| Tangente Delta 0,1 rad/s                | 9,09                  | 4,98                                     | 7,02                                                                       | 7,22                                                                       |
| Resistencia en estado fundido (cN)      | 2,7                   | 3,8                                      | 3,7                                                                        | 3,5                                                                        |
| cc-GPC Mn (g/mol)                       | 26.680                | 26.390                                   | 26.030                                                                     | 25.350                                                                     |
| cc-GPC Mw (g/mol)                       | 106.380               | 106.780                                  | 101.090                                                                    | 101.540                                                                    |
| cc-GPC Mz (g/mol)                       | 319.700               | 316.000                                  | 285.400                                                                    | 284.000                                                                    |
| cc-GPC Mw/Mn                            | 3,99                  | 4,05                                     | 3,88                                                                       | 4,01                                                                       |
| gpcBR                                   | 0,015                 | 0,069                                    | 0,131                                                                      | 0,138                                                                      |
| Visc. = Viscosidad                      |                       |                                          |                                                                            |                                                                            |
| Visc. Relación = Relación de Viscosidad |                       |                                          |                                                                            |                                                                            |

Tabla 3 Índices de fusión, viscosidad DMS, resistencia en estado fundido y datos de TDGPC de una calibración convencional (cc) y gpcBR de LLDPE, LLDPE Extrudido y LLDPE con 19 ppm y 38 ppm de nuevo antioxidante (2<sup>da</sup> pasada).

|                                            | Ejemplo Comparativo 3                    | Ejemplo 3                                                              | Ejemplo 4                                                                 |
|--------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
|                                            | LLDPE Extrudido (2 <sup>da</sup> pasada) | LLDPE Extrudido con 19 ppm nuevo antioxidante (2 <sup>da</sup> pasada) | LLDPE Extrudido con 38ppm del nuevo antioxidante (2 <sup>da</sup> pasada) |
| I2 (g/10 min)                              | 0,78                                     | 0,99                                                                   | 1,01                                                                      |
| I0 (g/10 min)                              | 7,07                                     | 7,99                                                                   | 7,82                                                                      |
| 110/12                                     | 9,11                                     | 8,05                                                                   | 7,76                                                                      |
| Visc. 0,1 rad/s (Pa-s)                     | 13.759                                   | 8.815                                                                  | 8.502                                                                     |
| Visc. 1 rad/s (Pa-s)                       | 8.569                                    | 6.676                                                                  | 6.466                                                                     |
| Visc. 10 rad/s (Pa-s)                      | 4.434                                    | 3.951                                                                  | 3.839                                                                     |
| Visc. 100 rad/s (Pa-s)                     | 1.683                                    | 1.591                                                                  | 1.548                                                                     |
| Visc. Relación                             | 8,18                                     | 5,54                                                                   | 5,49                                                                      |
| Tangente Delta 0,1 rad/s                   | 3,54                                     | 6,86                                                                   | 6,92                                                                      |
| Resistencia en estado fundido (cN)         | 5,0                                      | 3,1                                                                    | 3,2                                                                       |
| cc-GPC Mn (g/mol)                          | 26.230                                   | 26.000                                                                 | 25.800                                                                    |
| cc-GPC Mw (g/mol)                          | 107.880                                  | 113.010                                                                | 111.820                                                                   |
| cc-GPC Mz (g/mol)                          | 317.800                                  | 365.400                                                                | 351.000                                                                   |
| cc-GPC Mw/Mn                               | 4,11                                     | 4,35                                                                   | 4,33                                                                      |
| gpcBR                                      | 0,056                                    | 0,066                                                                  | 0,065                                                                     |
| Visc. = Viscosidad                         |                                          |                                                                        |                                                                           |
| Relación de Visc. = Relación de Viscosidad |                                          |                                                                        |                                                                           |

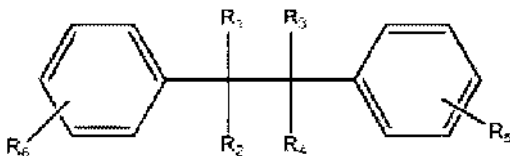
Tabla 4 Índices de fusión, viscosidad DMS, resistencia en estado fundido y datos de TDGPC de una calibración convencional (cc) y gpcBR de LLDPE, LLDPE Extrudido y LLDPE con 19 ppm y 38 ppm en peso del nuevo antioxidante (3<sup>ra</sup> pasada).

|                                         | Ejemplo Comparativo 4                       | Ejemplo 5                                                                              | Ejemplo 6                                                                              |
|-----------------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
|                                         | LLDPE<br>Extrudido (3 <sup>ra</sup> pasada) | LLDPE<br>Extrudido con 19 ppm<br>del nuevo<br>antioxidante (3 <sup>ra</sup><br>pasada) | LLDPE<br>Extrudido con 38 ppm<br>del nuevo<br>antioxidante (3 <sup>ra</sup><br>pasada) |
| I2 (g/10 min)                           | 0,62                                        | 0,99                                                                                   | 1,03                                                                                   |
| I0 (g/10 min)                           | 6,36                                        | 7,93                                                                                   | 8,32                                                                                   |
| 110/12                                  | 10,30                                       | 8,02                                                                                   | 8,08                                                                                   |
| Visc. 0,1 rad/s (Pa-s)                  | 19.355                                      | 8.619                                                                                  | 8.726                                                                                  |
| Visc. 1 rad/s (Pa-s)                    | 10.442                                      | 6.580                                                                                  | 6.562                                                                                  |
| Visc. 10 rad/s (Pa-s)                   | 4.754                                       | 3.871                                                                                  | 3.865                                                                                  |
| Visc. 100 rad/s (Pa-s)                  | 1.694                                       | 1.553                                                                                  | 1.552                                                                                  |
| Visc. Relación                          | 11,43                                       | 5,55                                                                                   | 5,62                                                                                   |
| Tangente Delta 0,1 rad/s                | 2,45                                        | 6,62                                                                                   | 6,63                                                                                   |
| Resistencia en estado fundido (cN)      | 5,7                                         | 3,3                                                                                    | 3,4                                                                                    |
| cc-GPC Mn (g/mol)                       | 26.710                                      | 26.400                                                                                 | 26.480                                                                                 |
| cc-GPC Mw (g/mol)                       | 108.920                                     | 110.480                                                                                | 112.440                                                                                |
| cc-GPC Mz (g/mol)                       | 323.500                                     | 337.100                                                                                | 350.800                                                                                |
| cc-GPC Mw/Mn                            | 4,08                                        | 4,18                                                                                   | 4,25                                                                                   |
| gpcBR                                   | 0,051                                       | 0,053                                                                                  | 0,071                                                                                  |
| Visc. = Viscosidad                      |                                             |                                                                                        |                                                                                        |
| Visc. Relación = Relación de Viscosidad |                                             |                                                                                        |                                                                                        |

- 5 El análisis de las Tablas 2 a 4 indica que la muestra de control (con solo 1.000 ppm de Irgafos 168 como se obtuvo) muestra un aumento gradual en la resistencia en estado fundido, una disminución gradual en el índice de fusión, un aumento gradual en la relación de viscosidad y una disminución gradual en el Tangente Delta con cada pasada de extrusión. Por otro lado, los ejemplos innovadores muestran que no hay cambios o muy poco en todos los parámetros con cada pasada de extrusión, indicando fuertemente que no hay lugar a una degradación molecular en presencia del nuevo antioxidante con LLDPE. Las Figuras 1-5 muestran las tendencias del índice de fusión, relación de índice de fusión, resistencia en estado fundido, relación de viscosidad y Tangente Delta a 0,1 rad/s para el LLDPE, en donde el LLDPE tiene 19 ppm del nuevo aditivo, y el LLDPE tiene 38 ppm del nuevo aditivo como una función de la pasada de extrusora (3 pasadas).
- 10

## REIVINDICACIONES

1. Uso de una composición que tiene un compuesto con una estructura que corresponde a la fórmula:



en donde  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  y  $R_6$  se seleccionan entre un hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, o un grupo alquilo ramificado que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, o un grupo alquilo cíclico con 1 a 24 átomos de carbono;

en donde dicha composición tiene una temperatura de descomposición máxima menor que 280 °C y una energía de descomposición total que es endotérmica o si es exotérmica, no libera más de 40 kJ/mol de energía, como un antioxidante para resinas de poliolefina; y

en donde el compuesto se incorpora a la resina de poliolefina en una cantidad de 5 ppm a 1.000 ppm en peso de la composición total.

2. El uso según la reivindicación 1, en donde la composición es 3,4-dietil-3,4-difenil-hexano.

3. El uso según la reivindicación 1, en donde la composición es 3,4-dipropil-3,4-difenil-hexano.

4. El uso según la reivindicación 1, en donde la composición es 3,4-diisopropil-3,4-difenil-hexano.

5. El uso según la reivindicación 1, en donde la composición es 3,4-metil-3,4-difenil-hexano.

6. El uso según la reivindicación 1, en donde la composición es 3,4-dibutil-3,4-difenil-hexano.

7. El uso según la reivindicación 1, en donde la composición es 3,4-di-terc-butil-3,4-difenil-hexano.

8. El uso según la reivindicación 1, en donde la composición es 3,4-di-isobutil-3,4-difenil-hexano.

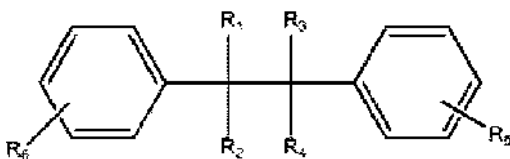
9. El uso según la reivindicación 1, en donde la composición tiene una temperatura de descomposición máxima menor que 250 °C.

10. El uso según la reivindicación 1, en donde la energía de descomposición es endotérmica.

11. Una composición que comprende

a. una resina de polietileno que tiene al menos 50% en peso de unidades derivadas de etileno y que tiene una densidad de 0,875 a 0,975 g/cm<sup>3</sup> y un índice de fusión de 0,01 g/10 min a 150 g/10 min; y

b. un compuesto con una estructura que corresponde a la fórmula:



en donde  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  y  $R_6$  se seleccionan entre un hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, o un grupo alquilo ramificado que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, o un grupo alquilo cíclico con 1 a 24 átomos de carbono, que es capaz de generar radicales libres en una energía de descomposición máxima, que es endotérmica o si es exotérmica, no libera más de 40 kJ/mol de energía, y

en donde el compuesto se incorpora a la resina de polietileno en una cantidad de 5 ppm a 1.000 ppm en peso de la composición total.

12. La composición según la reivindicación 11, en donde los compuestos de componente b se combinan con otros antioxidantes de modo tal que los compuestos de componente b comprenden al menos 1% del antioxidante total presente.

13. La composición según la reivindicación 11, en donde el compuesto b se selecciona del grupo que consiste en 3,4-dietil-3,4-difenil-hexano, 3,4-dipropil-3,4-difenil-hexano, 3,4-diisopropil-3,4-difenil-hexano, 3,4-metil-3,4-difenil-hexano, 3,4-dibutil-3,4-difenil-hexano, 3,4-di-terc-butil-3,4-difenil-hexano, 3,4-di-isobutil-3,4-difenil-hexano, y mezclas de los mismos.

14. Un artículo obtenido a partir de la composición según la reivindicación 11, en donde el artículo es una película.
15. Un artículo obtenido a partir de la composición según la reivindicación 11, en donde el artículo es un artículo moldeado por inyección.
- 5 16. Un artículo obtenido a partir de la composición según la reivindicación 11, en donde el artículo es un artículo moldeado por soplado.
17. Un artículo obtenido a partir de la composición según la reivindicación 11, en donde el artículo es un artículo rotomoldeado.
18. Un artículo obtenido a partir de la composición según la reivindicación 11, en donde el artículo es una tubería extrudida.
- 10 19. Un artículo obtenido a partir de la composición según la reivindicación 11, en donde el artículo es una fibra extrudida

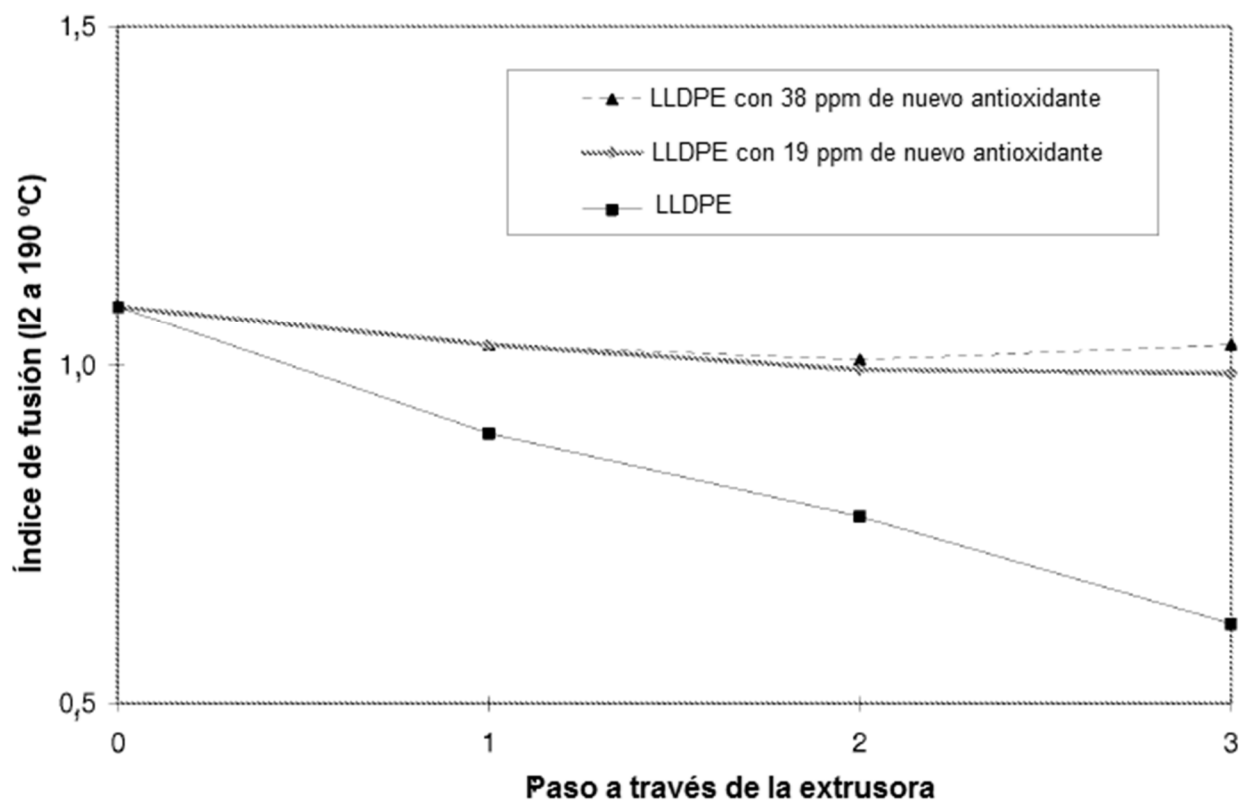


Figura 1

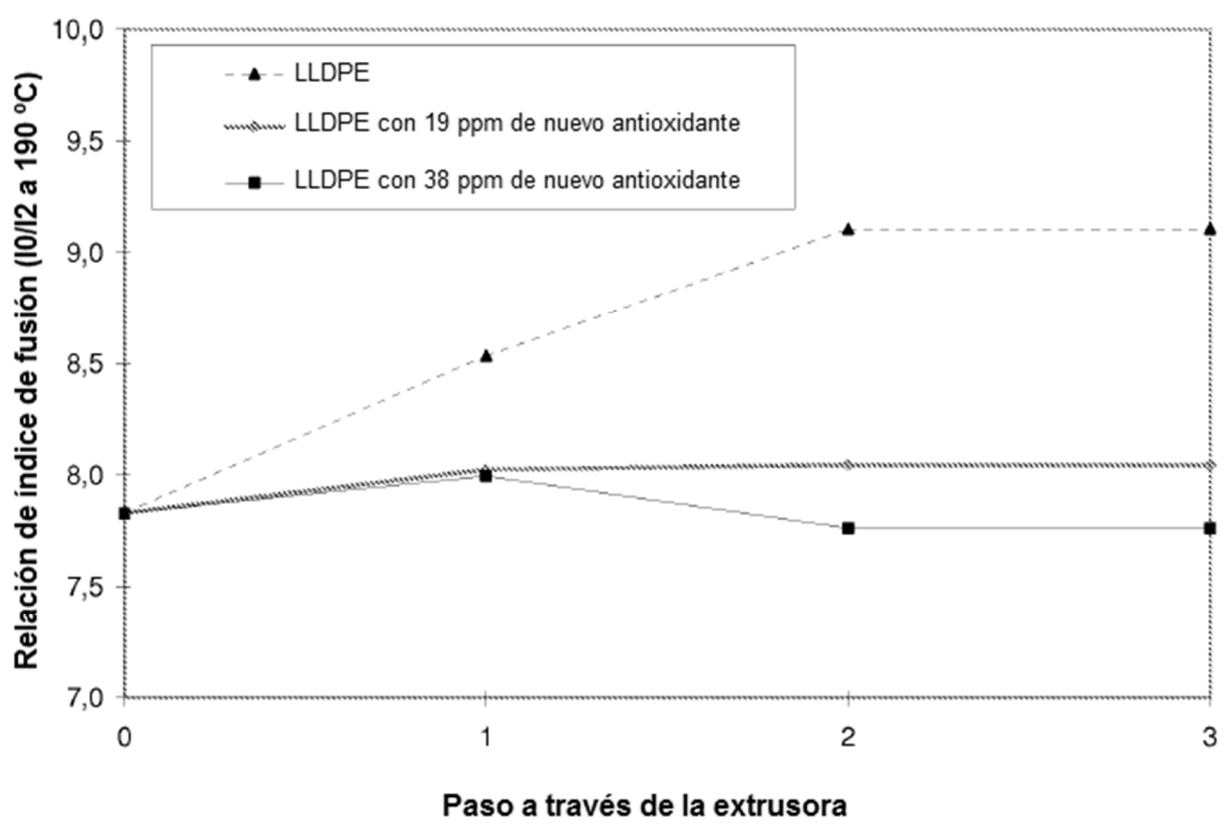


Figura 2

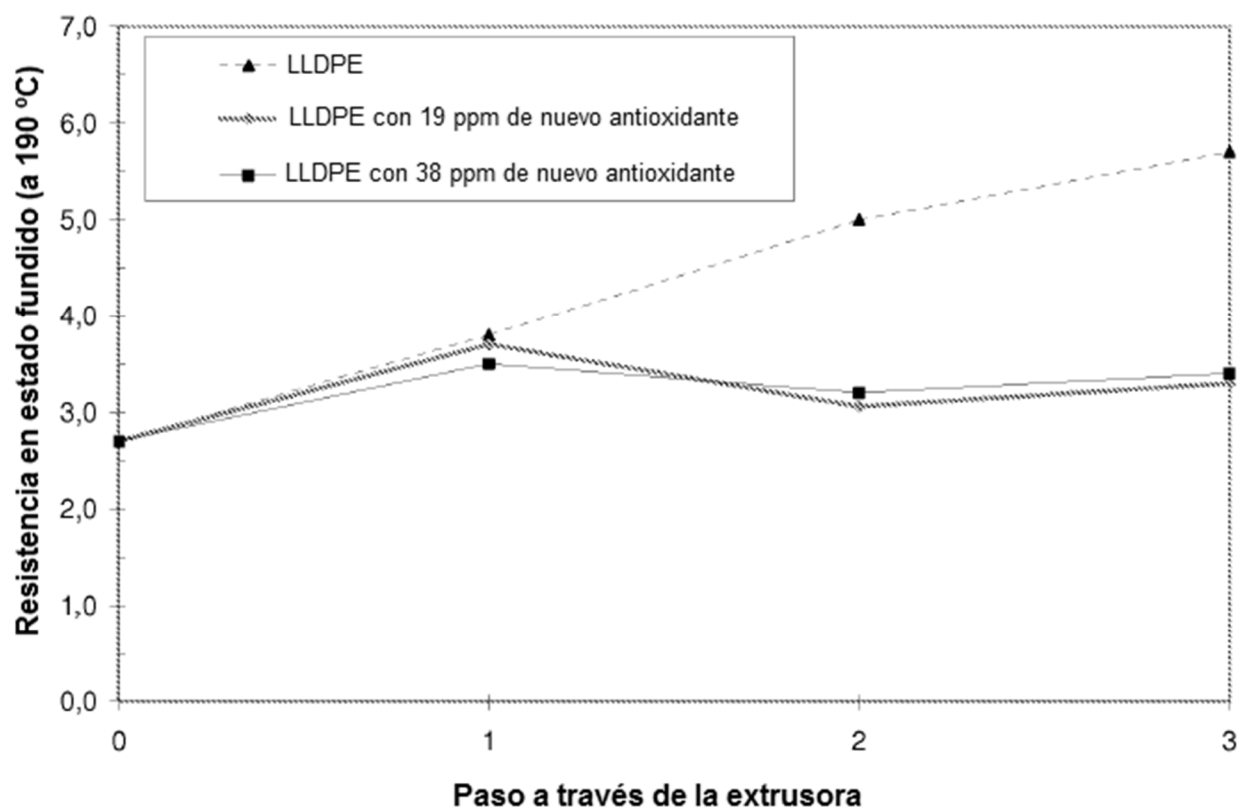


Figura 3

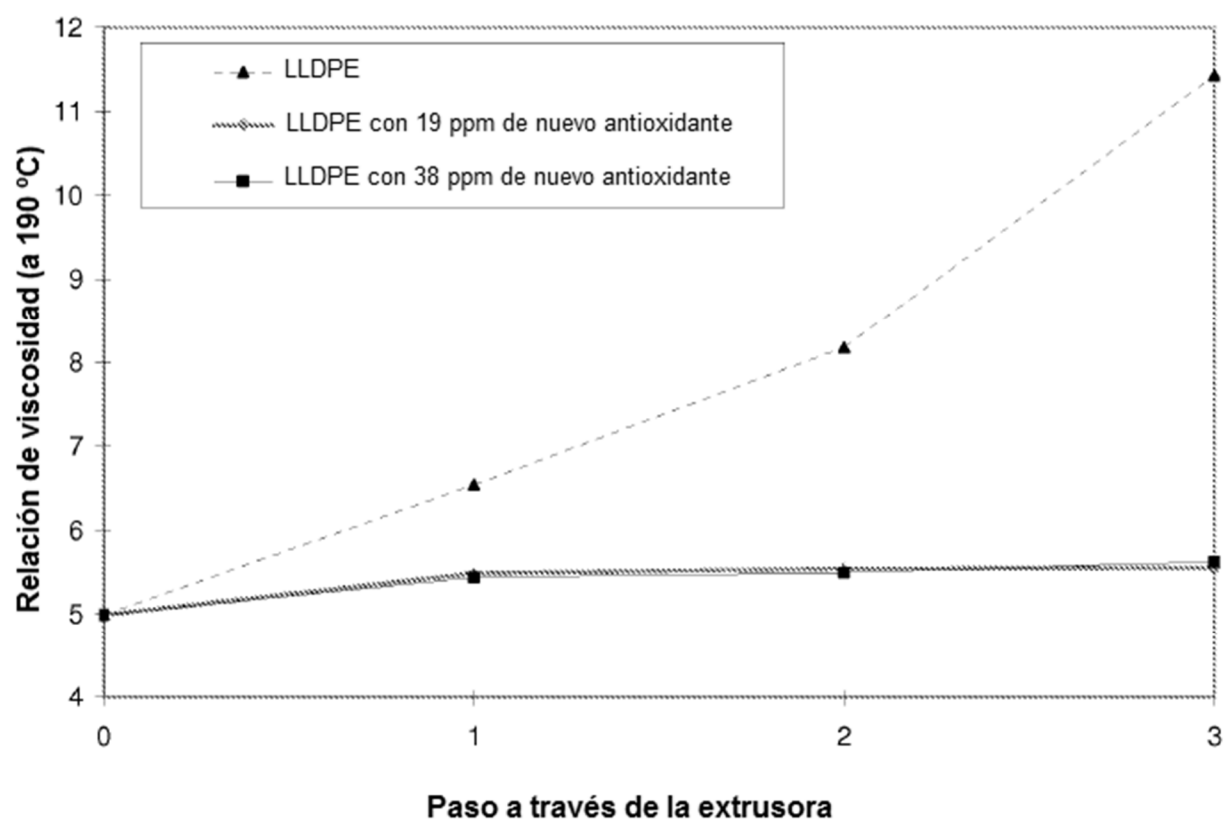


Figura 4

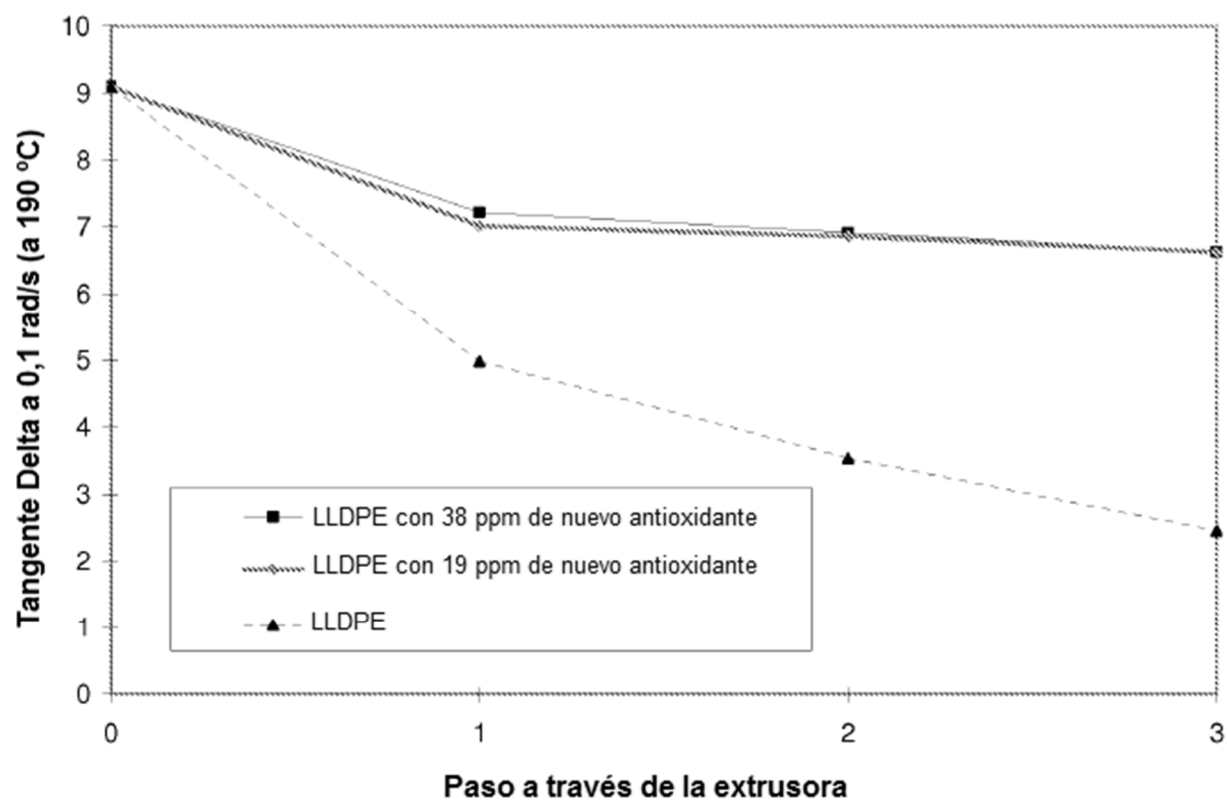


Figura 5