

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 744 278**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)

C08J 3/22 (2006.01)

C08J 5/00 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.11.2013 PCT/EP2013/074058**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2014 WO14076273**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.11.2013 E 13791836 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2019 EP 2920236**

54 Título: **Composición polimérica con estabilidad a largo plazo mejorada, piezas moldeadas producidas a partir de la misma y usos previstos**

30 Prioridad:

19.11.2012 DE 102012022482

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

24.02.2020

73 Titular/es:

**FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V. (100.0%)
Hansastraße 27c
80636 München, DE**

72 Inventor/es:

**PFAENDNER, RUDOLF y
METZSCH-ZILLINGEN, ELKE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 744 278 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 polimérica con estabilidad a largo plazo mejorada, piezas moldeadas producidas a partir de la misma y usos previstos

5 La presente invención se refiere a una composición polimérica con una estabilidad a largo plazo mejorada, que contiene o consiste en al menos un polímero termoplástico, nanotubos de carbono, al menos un antioxidante y al menos otro aditivo. Además, la presente invención se refiere a piezas moldeadas que se pueden producir a partir de las composiciones poliméricas según la invención. La invención también indica posibilidades de uso de la composición polimérica o de las piezas moldeadas.

10 Los nanotubos de carbono (*Carbon Nanotubes*, CNT) son una clase de aditivos que se utilizan cada vez más en plásticos (y revestimientos) para mejorar las propiedades mecánicas y eléctricas. Por ejemplo, con la adición de un 1% de CNT, la resistencia a la tracción del plástico se puede aumentar en un 50% o más. De este modo también aumenta la conductividad eléctrica de un plástico en varios órdenes de magnitud (véase, por ejemplo, Z. Spitalsky et al., *Progr. Pol. Sci.*, 2010, 35, 357-401).

15 Los compuestos plásticos, denominados materiales compuestos, que contienen nanotubos de carbono se usan preferiblemente en aplicaciones a largo plazo debido a la excelente combinación de propiedades, pero también debido a los costos asociados con los mismos. Por lo tanto, es necesario que el perfil de propiedades de estos compuestos de CNT se mantenga durante el período de uso. La estabilidad a largo plazo de los plásticos se asegura normalmente mediante la adición de estabilizadores, como por ejemplo antioxidantes (véase, por ejemplo, *Plastics Additives Handbook*, editor H. Zweifel, 5ª edición, Munich 2001). Sin embargo, si las formulaciones contienen CNT, se constata que la adición de antioxidantes usuales no proporciona suficiente estabilidad a largo plazo del material compuesto de CNT.

25 Los nanotubos de carbono, al igual que otros compuestos de carbono clásicos como el negro de humo, tienen un efecto antioxidante en plásticos (véase, por ejemplo, P. C. P. Watts et al., *J. Mater. Sci.* 2003, 13, 491-495, X. Shi et al., *Carbon* 2012, 50, 1005-1013), que sin embargo se ha de clasificar como muy débil en comparación con los antioxidantes fenólicos convencionales. Además, el efecto (menor) se puede mejorar mediante modificación superficial. Sin embargo, estas conclusiones se obtuvieron con productos de CNT de alta pureza, que no se utilizan en aplicaciones comerciales por razones de costo. Por lo tanto, en los nanotubos de carbono comerciales se constata una pérdida de propiedad antioxidante (E. B. Zeynalov et al. *The open Materials Science J.* 2008, 2, 28-34). Por consiguiente, el uso de antioxidantes comerciales en formulaciones de plástico que contienen CNT se menciona en patentes/solicitudes de patente (por ejemplo, CN 102585429, WO 2012089998, CN 102342869, CN 102344598, CN 102250400, CN 102115558, CN 102382453, CN 102115530).

30 Partiendo de esta base, la presente invención tiene por objetivo indicar una composición polimérica con contenido de nanotubos de carbono que presente una estabilidad a largo plazo mejorada en comparación con las composiciones poliméricas que contienen nanotubos de carbono conocidas del estado anterior de la técnica. Otro objetivo de la presente invención consiste en describir piezas moldeadas a partir de composiciones poliméricas correspondientes, o usos previstos correspondientes.

35 El objetivo se resuelve, en lo que respecta a la composición polimérica, con las características indicadas en la reivindicación 1 y, en lo que respecta al procesamiento posterior de esta composición, con las características indicadas en la reivindicación 10, así como, en lo que respecta a una pieza moldeada, con las características indicadas en la reivindicación 14. Las reivindicaciones subordinadas representan perfeccionamientos ventajosos.

Por lo tanto, de acuerdo con la invención se proporciona una composición polimérica según la reivindicación 1, que contiene o consiste en

- a) al menos un polímero termoplástico o una mezcla de al menos dos polímeros termoplásticos,
- b) nanotubos de carbono,
- 45 c) al menos un antioxidante seleccionado entre el grupo que consiste en fenoles, fosfitos y/o fosfonitos, aminos o mezclas o combinaciones de los mismos, así como
- d) al menos un desactivador de metales y/o al menos un compuesto de epóxido mono- o polifuncional.

50 Sorprendentemente se ha comprobado que las composiciones poliméricas correspondientes presentan una elevada resistencia al envejecimiento, lo que permite nuevas posibilidades de uso y campos de aplicación. Debido a su alta resistencia al envejecimiento, las composiciones poliméricas según la invención son de particular importancia para aplicaciones a largo plazo.

Algunos polímeros termoplásticos adecuados son:

- a) polímeros de olefinas o diolefinas, como por ejemplo polietileno (LDPE, LLDPE, VLDPE, MDPE, HDPE, mPE), polipropileno, poliisobutileno, poli-4-metil-penteno-1, polibutadieno, poliisopreno, policicloocteno, así como

copolímeros a base de poliolefinas en forma de estructuras estadísticas o de bloques, como por ejemplo polipropileno-polietileno (EP), EPM o EPDM, etileno-acetato de vinilo (EVA), etileno-éster acrílico,

5 b) poliestireno, polimetilestireno, estireno-butadieno, poli(estireno-butadieno-estireno) (SBS), poli(estireno-isopreno), poli(estireno-isopreno-estireno) (SIS), poli(estireno-butadieno-acrilonitrilo) (ABS), poli(estireno-acrilonitrilo-acrilato) (ASA), poli(metacrilato-butadieno-estireno) (MBS), polímeros de estireno-anhídrido maleico incluyendo copolímeros de injerto correspondientes, como por ejemplo estireno sobre polibutadieno o anhídrido maleico sobre SBS, y los polímeros hidrogenados que se pueden obtener a partir de ellos, como por ejemplo poli(estireno-etileno-butileno-estireno),

10 c) polímeros que contienen halógenos, como por ejemplo cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno y/o polietileno clorado,

d) polímeros de ésteres insaturados, como por ejemplo poliacrilatos y polimetacrilatos, como PMMA, poliacrilonitrilo y/o poliacrilamida,

e) polímeros de alcoholes insaturados y derivados, como por ejemplo alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, polivinilbutiral,

15 f) poliacetales, como por ejemplo polioximetileno,

g) óxidos de polifenileno y mezclas con poliestireno y/o poliamidas,

h) poliuretanos, en particular poliuretanos lineales,

i) poliamidas, como por ejemplo poliamida-6, 6.6., 6.10. 4.6, 6.12, 12.12., poliamida 11, poliamida 12 y poliamidas (parcialmente) aromáticas, como por ejemplo polifalamicas,

20 j) poliiimidias, poliamidimidias, polieterimidias, policetonas, polisulfonas, polietersulfonas, sulfuro de polifenileno, polibencimidazol,

k) poliésteres, como por ejemplo tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polipropileno, tereftalato de polibutileno (PBT) y ácido poliláctico (PLA),

l) policarbonato,

25 m) derivados de celulosa, como por ejemplo nitrato de celulosa, acetato de celulosa, propionato de celulosa,

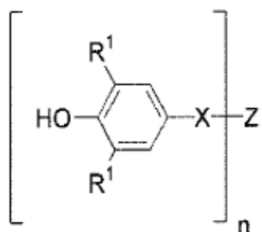
n) y mezclas, combinaciones o mixturas de dos o más de los polímeros anteriormente mencionados.

En este contexto, algunos polímeros termoplásticos especialmente preferentes son polipropileno, polietileno y sus copolímeros, poliestirenos y copolímeros de los mismos, por ejemplo poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno) (ABS), poli(estireno-butadieno) (SB) y poli(estireno-butadieno-estireno) (SBS), poliamidas, poliésteres, policarbonatos y mezclas o combinaciones de los mismos.

30

Los nanotubos de carbono se seleccionan preferiblemente entre el grupo que consiste en nanotubos de carbono de múltiples paredes.

Los fenoles contenidos según la invención en la composición polimérica se seleccionan preferiblemente entre el grupo que consiste en compuestos de la fórmula reproducida a continuación



35 en donde

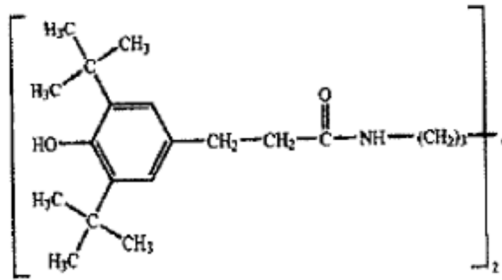
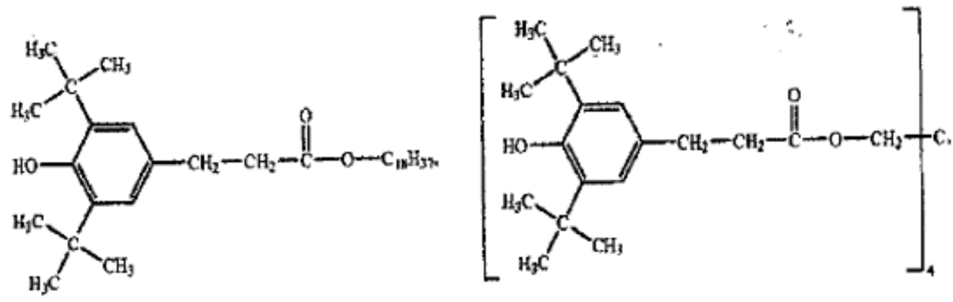
R¹ es igual o diferente en cada aparición y se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno, radicales alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, en particular terc-butilo o metilo,

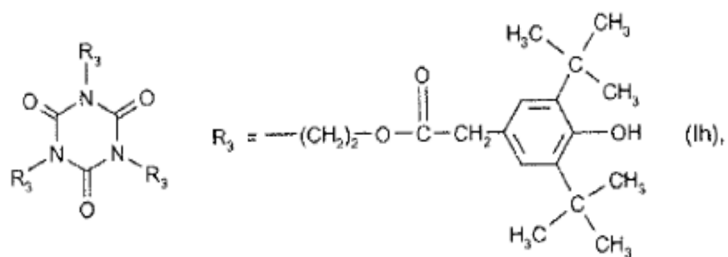
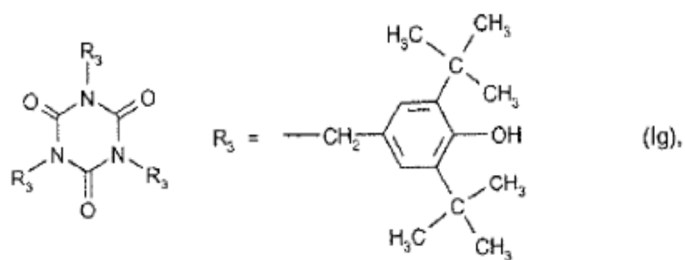
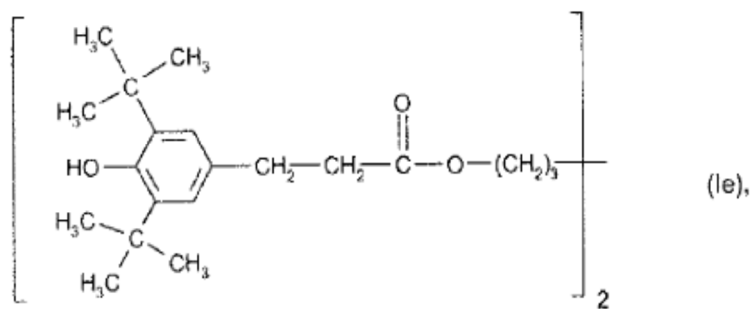
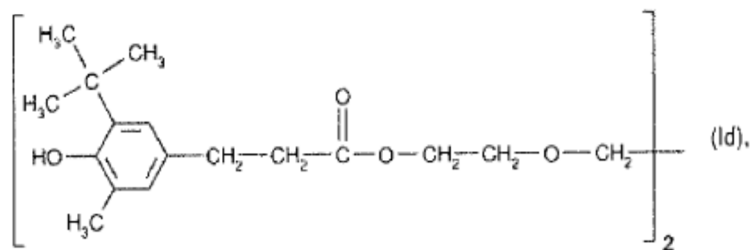
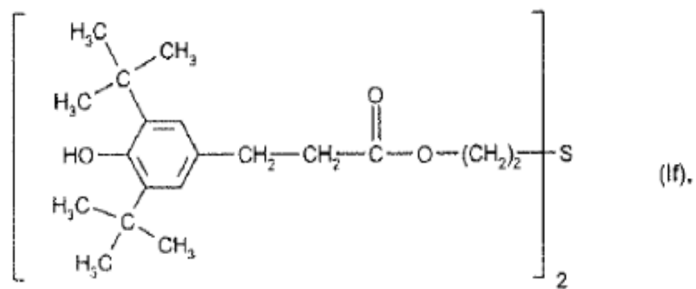
40 X se selecciona entre el grupo que consiste en radicales alquilenos, radicales alquilenos-carbonilo, radicales alquilenos-amida,

n es de 1 a 4, y

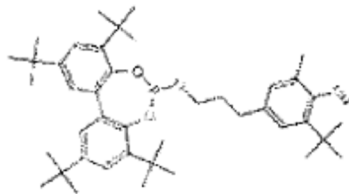
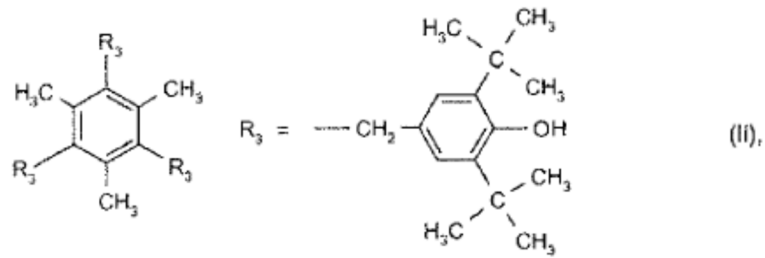
Z en caso de $n = 1$, es hidrógeno; en caso de $n = 2$, es un enlace químico o un alquileo; en caso de $n = 3$, es alquilo; o, en caso de $n = 4$, es un átomo de carbono.

En este contexto, algunos compuestos particularmente adecuados que se pueden usar como antioxidantes fenólicos son los siguientes:



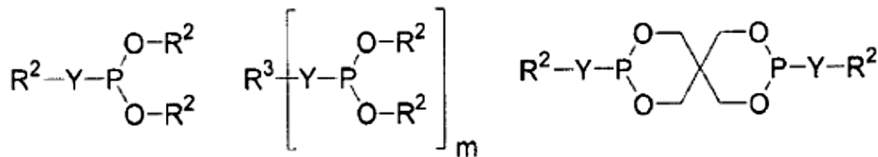


5 nox 3125.



Los antioxidantes mencionados se pueden adquirir en el mercado, por ejemplo bajo los nombres comerciales Irganox (BASF SE), Songnox (Songwon), ADKstab (Adeka) o Hostanox (Clariant).

5 Los fosfitos o fosfonitos que pueden estar contenidos en la composición según la invención se seleccionan preferiblemente entre compuestos de las fórmulas reproducidas a continuación



en donde en cada caso

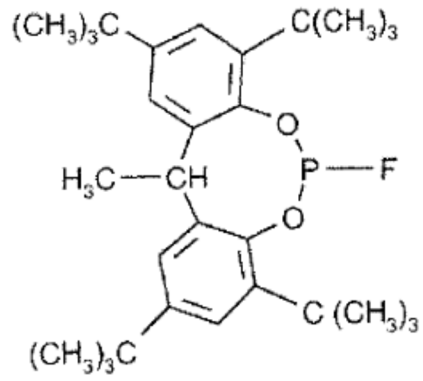
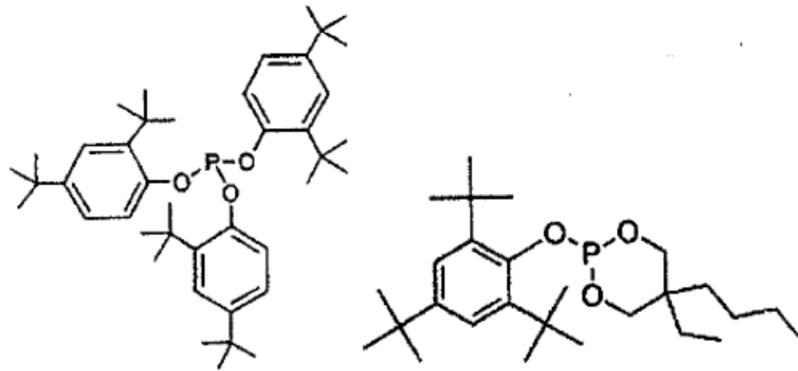
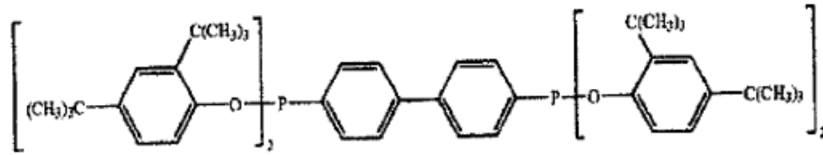
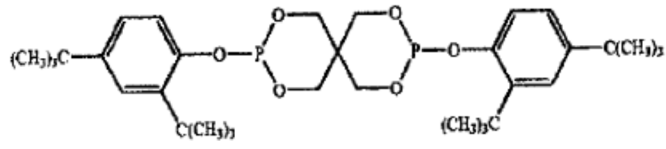
10 R^2 es igual o diferente en cada aparición y se selecciona entre el grupo que consiste en sustituyentes de alquilo, arilo o arilo alquilado, en donde, en caso de que haya dos sustituyentes $-O-R^2$ unidos a un átomo de fósforo, dos radicales R^2 también pueden estar unidos entre sí en un sistema de anillo,

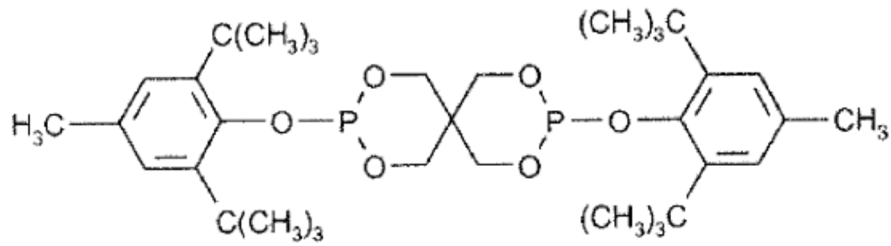
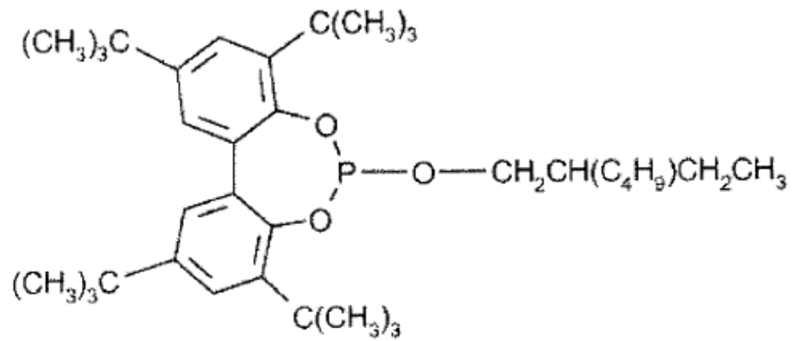
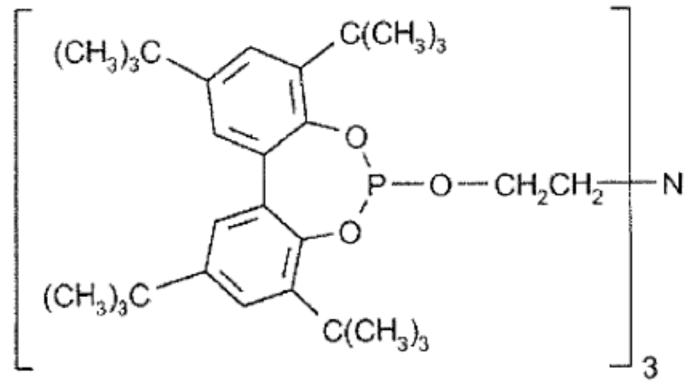
Y es hidrógeno o un enlace químico,

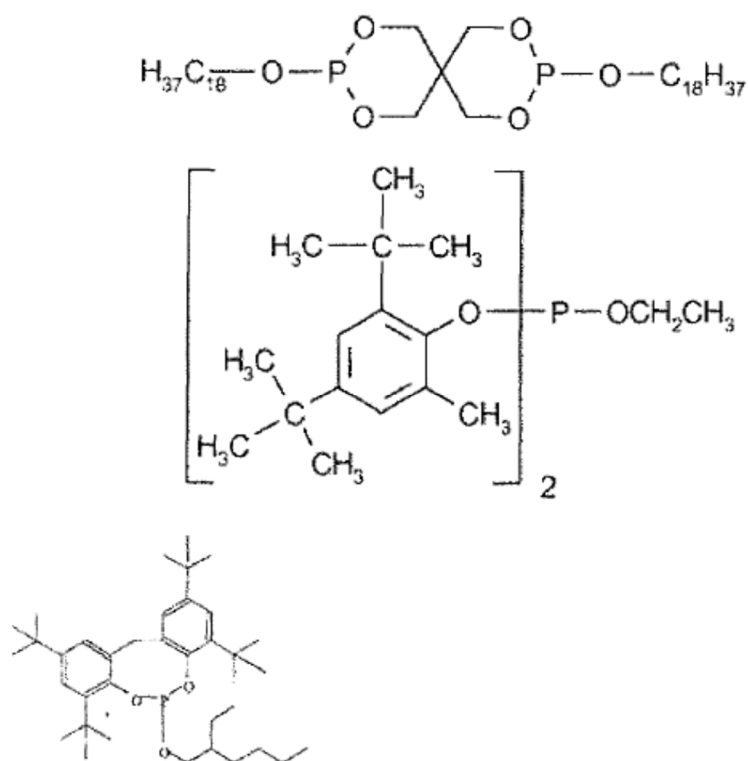
m es 1 o 2,

R^3 en caso de $m = 1$, es un radical alquilo o un radical arilo; o, en caso de $m = 2$, es un radical alquileno o arileno.

Algunos ejemplos típicos de compuestos de este tipo son los compuestos reproducidos a continuación:



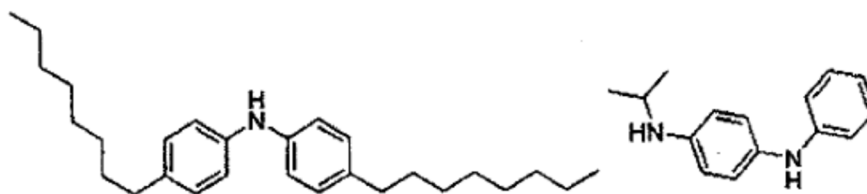




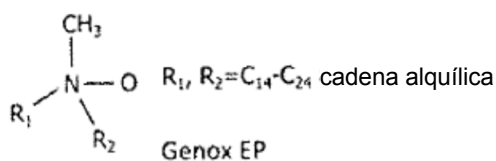
Los fosfitos/fosfonitos mencionados se pueden adquirir, por ejemplo, bajo los nombres comerciales Irgafos (BASF SE), Songnox (Songwon), ADK stab (Adeka), Hostanox (Clariant), Sandostab (Clariant).

- Las aminas contenidas como antioxidantes en la composición polimérica según la invención se seleccionan entre el grupo que consiste en N,N'-di-isopropil-p-fenilendiamina, N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-etil-3-metilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-metilheptil)-p-fenilendiamina, N,N'-dicrolohexil-p-fenilendiamina, N,N'-difenil-p-fenilendiamina, N,N'-bis(2-naftil)-p-fenilendiamina, N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1-metilheptil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-ciclohexil-N'-fenil-p-fenilendiamina, 4-(p-toluenosulfamoil)difenilamina, N,N'-dimetil-N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, difenilamina, N-alildifenilamina, 4-isopropoxidifenilamina, N-fenil-1-naftilamina, N-(4-terc-octilfenil)-1-naftilamina, N-fenil-2-naftilamina, difenilamina octilada, por ejemplo p,p'-di-terc-octildifenilamina, 4-n-butilaminofenol, 4-butirilaminofenol, 4-nonanoilaminofenol, 4-dodecanoilaminofenol, 4-octadecanoilaminofenol, bis(4-metoxifenil)amina, 2,6-di-terc-butil-4-dimetilaminometil-fenol, 2,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilmetano, N,N,N',N'-tetra-metil-4,4'-diaminodifenilmetano, 1,2-bis[(2-metilfenil)amino]etano, 1,2-bis(fenilamino)propano, (o-tolil)biguanida, bis[4-(1',3'-dimetilbutil)fenil]amina, N-fenil-1-naftilamina terc-octilada, una mezcla de terc-butil/terc-octildifenilamina mono- y dialquilada, una mezcla de nonildifenilamina mono- y dialquilada, una mezcla de dodecildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de isopropil/isohexil-difenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de terc-butildifenilaminas mono- y dialquiladas, 2,3-dihidro-3,3-dimetil-4H-1,4-benzotiazina, fenotiazina, una mezcla de terc-butil/terc-octilfenotiazinas mono- y dialquiladas, una mezcla de terc-octilfenotiazinas mono- y dialquiladas, N-alilfenotiazina, N,N,N',N'-tetrafenil-1,4-diaminobut-2-eno y mezclas o combinaciones de los mismos.

Los compuestos reproducidos a continuación son ejemplos típicos de aminas de este tipo y son especialmente preferibles según la invención:

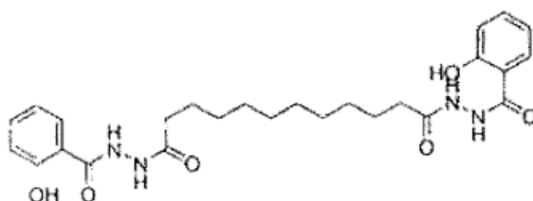
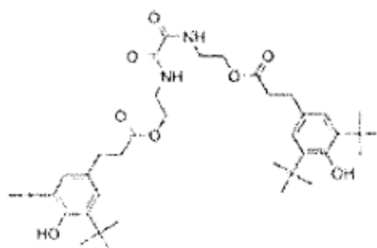
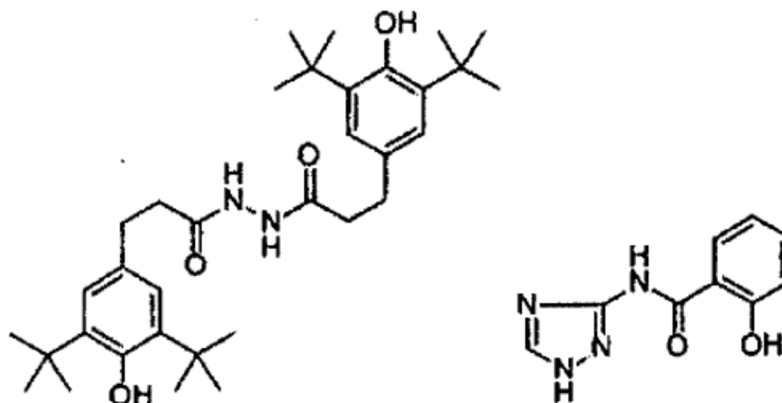


- Otro grupo de antioxidantes amínicos consiste en hidroxilaminas o N-óxidos (nitronas), como por ejemplo N,N-dialquildihidroxilaminas, N,N-dibencilhidroxilamina, N,N-dilaurilhidroxilamina, N,N-diesterailhidroxilamina, N-bencil-alfa-fenilnitrona, N-octadecil-alfa-hexadecilnitrona, así como Genox EP (Chemtura) de la fórmula:

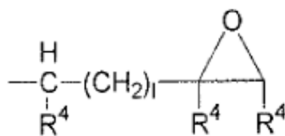


5 En este contexto, los desactivadores de metales que se pueden utilizar en las composiciones poliméricas según la invención se seleccionan preferiblemente entre el grupo que consiste en N,N'-difeniloxamida, N-salicilal-N'-saliciloilhidrazina, N,N'-bis(saliciloil)hidrazina, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenipropionil)hidrazina, 3-saliciloilamino-1,2,4-triazol, bis(bencilideno)oxalildihidrazida, oxanilida, isoftaloildihidrazida, sebacoilbisfenilhidrazida, N,N'-diacetiladipoildihidrazida, N,N'-bis(saliciloil)oxalildihidrazida, N,N'-bis(saliciloil)tiopropionildihidrazida, así como mezclas o combinaciones.

Los compuestos reproducidos a continuación son ejemplos típicos de desactivadores de metales:



10 En este contexto, algunos compuestos de epóxido mono- o polifuncionales preferibles que pueden ser utilizados según la invención en la composición polimérica contienen una agrupación reproducida a continuación de acuerdo con la siguiente fórmula



en donde

R⁴ es igual o diferente en cada aparición y se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno o radicales alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, y

5 l es 0 o 1.

Los compuestos adecuados son, por ejemplo, éter diglicídico de bisfenol A, éter diglicídico de bisfenol F, éteres glicídicos de alcoholes cicloalifáticos, ésteres glicídicos de ácidos carboxílicos, éteres poliglicídicos de tetrafeniletano, de novolacas de fenol-formaldehído y de novolacas de cresol-formaldehído, éteres poliglicídicos de aminas, como por ejemplo N,N,N',N'-tetraglicidildiamino-difenilmetano.

10 En este contexto es preferible en particular que, en los sistemas de epóxido de este tipo, la agrupación anteriormente descrita esté unida a un polímero o copolímero, en particular que el compuesto de epóxido mono- o polifuncional consista en un derivado de ácido poli(met)acrílico funcionalizado con la agrupación, por ejemplo en forma de un éter glicídico o un copolímero de injerto derivado del mismo o un copolímero del mismo, preferiblemente un copolímero con estireno o compuestos de ácido (met)acrílico.

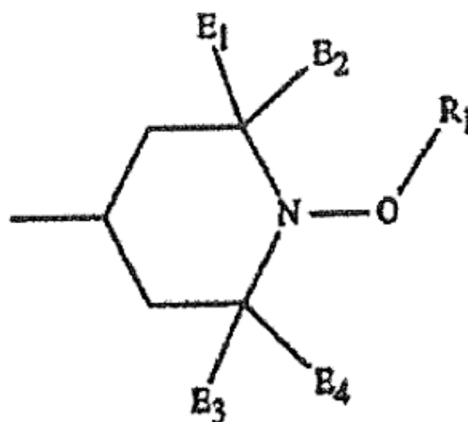
15 Son preferibles los compuestos de epóxido sólidos, en particular copolímeros con unidades de derivados de ácido metacrílico funcionalizados con epóxido con derivados de estireno no funcionalizados o con derivados de ácido (met)acrílico no funcionalizados.

En el mercado se pueden adquirir polímeros que contienen glicidilo de este tipo, que se ofrecen por ejemplo bajo el nombre comercial Joncryl de la firma BASF SE o MacroGran de la firma Macro-M.

20 Además, en la composición se pueden utilizar otros aditivos del grupo de los absorbentes de UV, los estabilizadores de luz, las benzofuranonas, los estabilizadores de poliamida, los agentes de nucleación, los agentes de carga y de refuerzo, mejoradores de la resistencia al choque, plastificantes, lubricantes, modificadores de la reología, auxiliares de procesamiento, pigmentos, tintes, blanqueantes ópticos, productos de apresto ignífugo, principios activos antimicrobianos, agentes antiestáticos, agentes de deslizamiento, agentes antibloqueo, agentes de acoplamiento, dispersantes, compatibilizadores, eliminadores de oxígeno, eliminadores de ácidos, marcadores, agentes antivaho.

25 En una forma de realización preferente, las composiciones contienen, en particular en el grupo de los polímeros preferentes, aditivos del grupo de los agentes de nucleación, como por ejemplo derivados de sorbitol o trisamidas, del grupo de los productos de apresto ignífugo, como por ejemplo productos de apresto ignífugo sin halógenos basados en compuestos de fósforo y nitrógeno y/o eliminadores de ácidos, por ejemplo a base de sales de ácidos de cadena larga, como por ejemplo estearato de calcio, estearato de magnesio, estearato de zinc o lactato de calcio o de hidrotalcitas y/o estabilizadores del grupo de las aminas impedidas, preferiblemente N-alcoxiaminas de la estructura general que se indica a continuación.

30



En este contexto

35 E1, E2, E3 y E4 significan en cada aparición, independientemente entre sí, hidrógeno o un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 8 átomos de carbono y

R1 significa un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 8 átomos de carbono.

Las aminas impedidas adecuadas son, por ejemplo, sebacato de 1,1-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), succinato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo), sebacato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), malonato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-n-butil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencilo, el producto de condensación de 1-(2-hidroxietil)-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico, productos de condensación lineales o cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametildiamina y 4-terc-octilamino-2,6-di-cloro-1,3,5-triazina, triacetato de tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)nitrilo, tetracarboxilato de tetrakis(2,2,6,6-tetra-metil-4-piperidil)-1,2,3,4-butano, 1,1'-(1,2-etanodil)-bis(3,3,5,5-tetrametilpiperazina), 4-benzoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, productos de condensación lineales o cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametildiamina y 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, el producto de reacción de 7,7,9,9-tetrametil-2-cicoundecil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxoespiro-[4,5]decano y epiclorhidrina.

La composición polimérica según la invención contiene o consiste en los constituyentes descritos preferiblemente en los intervalos de peso indicados a continuación:

- a) de un 85 a un 99,7% en peso del al menos un polímero termoplástico o de la mezcla de al menos dos polímeros termoplásticos,
- b) de un 0,2 a un 11% en peso de nanotubos de carbono,
- c) de un 0,05 a un 1,0% en peso del al menos un antioxidante, así como
- d) de un 0,05 a un 3% en peso del al menos un desactivador de metales y/o del al menos un compuesto de epóxido mono- o polifuncional, y
- e) de un 0 a un 3% en peso del al menos un aditivo.

Otro aspecto de la invención consiste en un procedimiento para estabilizar un polímero termoplástico contra la degradación oxidativa, térmica o inducida por la luz, que comprende la incorporación o el uso de los componentes a, b, c, d y en caso dado e, tal como se han descrito. Por lo tanto, la composición según la invención constituye una mezcla maestra o concentrado que se puede incorporar en otro polímero.

La introducción de los componentes a, b, c, d según la invención, y en caso dado de los aditivos adicionales e), en el polímero de elección tiene lugar mediante métodos conocidos, como por ejemplo un proceso que se lleva a cabo en la masa fundida o también mediante componentes disueltos o dispersados en un disolvente y evaporación del disolvente. Los aditivos se introducen preferiblemente en la masa fundida en una extrusora. Las máquinas de procesamiento adecuadas son extrusoras de un solo husillo, extrusoras de doble husillo, extrusoras con cilindros planetarios, extrusoras anulares o coamasadoras.

Si se añaden varios componentes, éstos se pueden mezclar previamente o se pueden añadir individualmente.

Además, los componentes a, b, c, d, y en caso dado los aditivos adicionales e), se pueden añadir al polímero en forma de un concentrado o mezcla maestra que contiene una mezcla en una concentración de un 5-75%, es decir, por cada 100 partes en peso del polímero se añaden o se añaden por mezcla de 5 a 300 partes en peso de la composición polimérica anteriormente descrita. Esto resulta ventajoso, dado que ya existe una forma previamente dispersada de los aditivos y en la siguiente etapa se obtiene un producto más homogéneo.

Las composiciones según la invención se utilizan preferiblemente para la producción de piezas moldeadas, por ejemplo mediante moldeo por inyección, moldeo por rotación, moldeo por soplado, métodos de prensado, y para la extrusión de, por ejemplo, perfiles, láminas, películas, bandas, revestimientos, cables y tubos, fibras o espumas. Otro campo de aplicación consiste en lacas, pinturas y revestimientos (*coatings*).

La invención se refiere además a la utilización de la composición polimérica anteriormente descrita en forma de piezas moldeadas por inyección, láminas, películas, revestimientos, espumas, fibras, cables y tubos en la industria eléctrica/electrónica, en el transporte y la construcción, en la industria del embalaje, en electrodomésticos, artículos de consumo, muebles, equipamiento deportivo, aplicaciones textiles, lacas y pinturas.

La presente invención se describe más detalladamente mediante la siguiente exposición, sin limitar la invención a los ejemplos ilustrados.

Ejemplos de realización

Las extrusiones de polipropileno (Moplen HP 500N, fabricante: Lyondell-Basell) con una mezcla maestra de nanotubos de carbono (CPM200GPP001, fabricante: C-Polymers GmbH) con los aditivos indicados en la tabla se realizaron a una temperatura máxima de 200 °C y una velocidad de husillo de 500 rpm en una extrusora de doble husillo ZSK 18 del fabricante Coperion. Los gránulos resultantes se procesaron como probetas (barra de tracción según DIN/ISO 527-1) mediante moldeo por inyección (Arburg Allrounder 320 A-600-170). Las probetas se introdujeron después en un

armario de secado con circulación de aire a 150 °C y se determinó el tiempo hasta el fallo mecánico de las probetas (horas hasta la fragilización).

Tabla 1: Composiciones en polipropileno y resultados de la prueba de envejecimiento

Ejemplo	Concentración: nanotubos de carbono [%]	Composición y concentración de aditivos	Horas hasta la fragilización
Ejemplo comparativo 1	0	0,1% AO-1 + 0,1% P-1	672
Ejemplo comparativo 2	0	0,25% AO-1 + 0,25% P-1	> 1.000
Ejemplo comparativo 3	1	0,1% AO-1 + 0,1% P-1	326
Ejemplo comparativo 4	5	0,1% AO-1 + 0,1% P-1	305
Ejemplo comparativo 5	5	0,25% AO-1 + 0,25% P-1	305
Ejemplo según la invención 1	1	0,1% AO-1 + 0,1% P-1 + 1% copolímero de epóxido	542
Ejemplo según la invención 2	1	0,1% AO-1 + 0,1% P-1 + 0,3% MD	624
Ejemplo según la invención 3	5	0,1% AO-1 + 0,1% P-1 + 0,3% MD + 1% copolímero de epóxido	398
Ejemplo según la invención 4	1	0,1% AO-1 + 0,1% P-1 + 1% resina de éter diglicidílico de bisfenol A	446

AO-1 = tetrakis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato de pentaeritritol,
P-1 = fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo),
MD = ácido bencenopropanoico, 3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxi-, 2-[3-[3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil]-1-oxopropil]hidrazida,
copolímero de epóxido = Joncryl AD 4368 CS (fabricante: BASF SE),
resina de éter diglicidílico de bisfenol A = Araldite GT 7072 (fabricante: Huntsman).

- 5 Mediante la adición de nanotubos de carbono se reduce significativamente la resistencia al envejecimiento del plástico (ejemplos comparativos). Un aumento en la concentración de antioxidantes (ejemplos comparativos 4 y 5) no mejora la resistencia al envejecimiento. Sorprendentemente, las composiciones según la invención, que contienen bien un desactivador de metales (ejemplos según la invención 2 y 3), bien un compuesto de epóxido mono- o polifuncional (ejemplos según la invención 1, 3 y 4), muestran una mayor resistencia al envejecimiento.
- 10 En otros ejemplos se produjeron composiciones de forma análoga a los ejemplos 1-5 y se analizaron las propiedades mecánicas en función del tiempo de almacenamiento en el armario de secado con circulación de aire a 150 °C (tabla 2).

	CNT [%]	Aditivos [%]	RT [MPa] 0 h	RT [MPa] 48 h	RT [MPa] 101 h	RT [MPa] 167 h	RT [MPa] 240 h	RT [MPa] 315 h
Ejemplo comparativo 6	0	0,1% AO-1 + 0,1% P-1	37,2	32,8		33,3		35,2
Ejemplo comparativo 7	1	0,1% AO-1 + 0,1% P-1	35,6	34,7	34,4	34,5	19	0
Ejemplo comparativo 8	5	0,25% AO-1 + 0,25% P-1	39,0	38,1	37	8,7	0	
Ejemplo comparativo 9	5	0,1% AO-1 + 0,1% P-1	38,7	37,1	23,9	0		

ES 2 744 278 T3

	CNT [%]	Aditivos [%]	RT [MPa] 0 h	RT [MPa] 48 h	RT [MPa] 101 h	RT [MPa] 167 h	RT [MPa] 240 h	RT [MPa] 315 h
Ejemplo según la invención 5	1	0,1% AO-1 + 0,1% P-1 + 1% copolímero de epóxido	35,5	35		34,4	36,1	35,8
Ejemplo según la invención 6	1	0,1% AO-1 + 0,1% P-1 + 0,3% MD	36,5	34,8		35,1	36,3	14,2
Ejemplo según la invención 7	5	0,1% AO-1 + 0,1% P-1 + 1% copolímero de epóxido	39,4	37,3	37,3	24,8	1,1	0
Ejemplo según la invención 8	5	0,1% AO-1 + 0,1% P-1 + 1% copolímero de epóxido + 0,3% MD	39,2	37,6		31,8	9,3	0
RT = resistencia a la tracción después de un tiempo prolongado en el horno con circulación de aire a 150 °C, determinada según ISO 527.								

5 Es evidente que los CNT reducen drásticamente la estabilidad de envejecimiento de plásticos (ejemplos comparativos 7-9 en comparación con el ejemplo comparativo 6 sin CNT), es decir, la reducción de las propiedades mecánicas, mostrada por medio de la resistencia a la tracción, se produce claramente antes. Mediante los aditivos según la invención (ejemplos según la invención 5-8) se pueden mantener las propiedades mecánicas durante un período más largo.

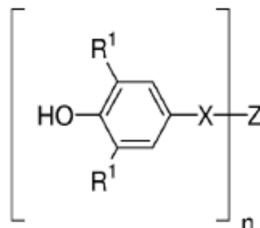
REIVINDICACIONES

1. Composición polimérica con estabilidad a largo plazo mejorada, que contiene o consiste en
- a) al menos un polímero termoplástico o una mezcla de al menos dos polímeros termoplásticos,
 - b) nanotubos de carbono,
 - 5 c) al menos un antioxidante seleccionado entre el grupo que consiste en fenoles, fosfitos y/o fosfonitos, aminas seleccionadas entre el grupo que consiste en N,N'-di-isopropil-p-fenilendiamina, N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, N,N'-bis-(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-etil-3-metilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-metilheptil)-p-fenilendiamina, N,N'-diciclohexil-p-fenilendiamina, N,N'-difenil-p-fenilendiamina, N,N'-bis(2-naftil)-p-fenilendiamina, N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1,3-dimetil-butil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1-metilheptil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-ciclohexil-N'-fenil-p-fenilendiamina, 4-(p-toluenosulfamoil)difenilamina, N,N'-dimetil-N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, difenilamina, N-alildifenilamina, 4-isopropoxidifenilamina, N-fenil-1-naftilamina, N-(4-terc-octilfenil)-1-naftilamina, N-fenil-2-naftilamina, difenilamina octilada, por ejemplo p,p'-di-terc-octildifenilamina, 4-n-butilamino-fenol, 4-butirilaminofenol, 4-nonanoilamino-fenol, 4-dodecanoilaminofenol, 4-octadecanoilamino-fenol, bis(4-metoxi-fenil)amina, 2,6-di-terc-butil-4-dimetil-aminometil-fenol, 2,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diamino-difenilmetano, N,N,N',N'-tetra-10 metil-4,4'-diaminodifenil-metano, 1,2-bis[(2-metilfenil)amino]etano, 1,2-bis(fenilamino)propano, (o-tolil)biguanida, bis[4-(1',3'-dimetilbutil)fenil]amina, N-fenil-1-naftilamina terc-octilada, una mezcla de terc-butil/terc-octildifenil-amina mono- y dialquilada, una mezcla de nonildifenil-amina mono- y dialquilada, una mezcla de dodecildifenil-aminas mono- y dialquiladas, una mezcla de isopropil/isohehexil-difenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de terc-butildifenilaminas mono- y dialquiladas, 2,3-dihidro-3,3-dimetil-4H-1,4-benzotiazina, fenotiazina, una mezcla de terc-butil/terc-octilfenotiazinas mono- y dialquiladas, una mezcla de terc-octilfenotiazinas mono- y dialquiladas, N-alilfenotiazina, N,N,N',N'-tetrafenil-1,4-diaminobut-2-eno y mezclas o combinaciones de los mismos; o mezclas o combinaciones de los mismos, así como
 - d) al menos un desactivador de metales y/o al menos un compuesto de epóxido mono- o polifuncional.
- 25 2. Composición polimérica según la reivindicación 1, caracterizada por que el al menos un polímero termoplástico se selecciona entre el grupo que consiste en
- a) polímeros de olefinas o diolefinas, en particular polietileno (LDPE, LLDPE, VLDPE, MDPE, HDPE, mPE), polipropileno, poliisobutileno, poli-4-metil-penteno-1, polibutadieno, poliisopreno, policicloocteno, así como copolímeros a base de poliolefinas en forma de estructuras estadísticas o de bloques, como por ejemplo polipropileno-polietileno (EP), EPM o EPDM, etileno-acetato de vinilo (EVA), etileno-éster acrílico,
 - 30 b) poliestireno, polimetilestireno, estireno-butadieno, poli(estireno-butadieno-estireno) (SBS), poli(estireno-isopreno), poli(estireno-isopreno-estireno) (SIS), poli(estireno-butadieno-acrilonitrilo) (ABS), poli(estireno-acrilonitrilo-acrilato) (ASA), poli(metacrilato-butadieno-estireno) (MBS), polímeros de estireno-anhídrido maleico, en particular copolímeros de injerto correspondientes, como por ejemplo estireno sobre butadieno o anhídrido maleico sobre SBS, y los polímeros hidrogenados que se pueden obtener a partir de ellos, como por ejemplo poli(estireno-etileno-butileno-estireno),
 - 35 c) polímeros que contienen halógenos, en particular cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno y/o polietileno clorado,
 - d) polímeros de ésteres insaturados, como por ejemplo poliacrilatos y polimetacrilatos, como PMMA, poliacrilonitrilo y/o poliacrilamida,
 - 40 e) polímeros de alcoholes insaturados y derivados, como por ejemplo alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, polivinilbutiral,
 - f) poliacetales, como por ejemplo polioximetileno,
 - g) óxidos de polifenileno y mezclas con poliestireno y/o poliamidas,
 - 45 h) poliuretanos, en particular poliuretanos lineales,
 - i) poliamidas, como por ejemplo poliamida-6, 6.6., 6.10. 4.6, 6.12, 12.12., poliamida 11, poliamida 12 y poliamidas (parcialmente) aromáticas, como por ejemplo polifaltamidas,
 - j) poliimididas, poliamidimididas, polieterimididas, policetonas, polisulfonas, polietersulfonas, sulfuro de polifenileno, polibencimidazol,
 - 50 k) poliésteres, como por ejemplo tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polipropileno, tereftalato de polibutileno (PBT) y ácido poliláctico (PLA),

- l) policarbonato,
- m) derivados de celulosa, como por ejemplo nitrato de celulosa, acetato de celulosa, propionato de celulosa,
- n) y mezclas, combinaciones o mixturas de dos o más de los polímeros anteriormente mencionados.

5 3. Composición polimérica según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que los nanotubos de carbono se seleccionan entre el grupo que consiste en nanotubos de carbono de múltiples paredes.

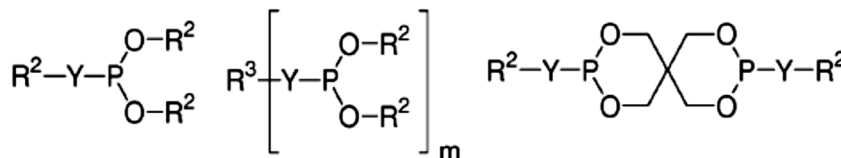
4. Composición polimérica según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que los fenoles se seleccionan entre el grupo que consiste en compuestos de la fórmula reproducida a continuación



en donde

- 10 R¹ es igual o diferente en cada aparición y se selecciona entre el grupo que consiste en radicales alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, en particular terc-butilo o metilo; o hidrógeno,
- X se selecciona entre el grupo que consiste en radicales alquileo, radicales alquileo-carbonilo, radicales alquileo-amida,
- n es de 1 a 4, y
- 15 Z en caso de n = 1, es hidrógeno; en caso de n = 2, es un enlace químico o un alquileo; en caso de n = 3, es alquínico; o, en caso de n = 4, es un átomo de carbono.

5. Composición polimérica según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que los fosfitos y/o fosfonitos se seleccionan entre compuestos de las fórmulas reproducidas a continuación

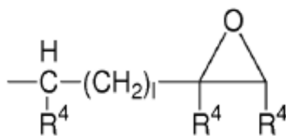


20 en donde en cada caso

- R² es igual o diferente en cada aparición y se selecciona entre el grupo que consiste en sustituyentes de alquilo, arilo o arilo alquilado, en donde, en caso de que haya dos sustituyentes -O-R² unidos a un átomo de fósforo, dos radicales R² también pueden estar unidos entre sí en un sistema de anillo,
- Y es hidrógeno o un enlace químico,
- 25 m es 1 o 2,
- R³ en caso de m = 1, es un radical alquilo o un radical arilo; o, en caso de m = 2, es un radical alquileo o arileno.

30 6. Composición polimérica según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que los desactivadores de metales se seleccionan preferiblemente entre el grupo que consiste en N,N'-difeniloxamida, N-salicilal-N'-saliciloilhidrazina, N,N'-bis(saliciloil)hidrazina, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidrazina, 3-saliciloilamino-1,2,4-triazol, bis(bencilideno)oxalildihidrazida, oxanilida, isoftaloildihidrazida, sebacoilbisfenilhidrazida, N,N'-diacetiladipoil-dihidrazida, N,N'-bis(saliciloil)oxilildihidrazida, N,N'-bis(saliciloil)tiopropionildihidrazida, así como mezclas o combinaciones de las mismas.

7. Composición polimérica según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que los compuestos de epóxido mono- o polifuncionales contienen una agrupación de la fórmula reproducida a continuación



en donde

R⁴ es igual o diferente en cada aparición y se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno o radicales alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, y

5 I es 0 o 1.

8. Composición polimérica según la reivindicación precedente, caracterizada por que la agrupación está unida a un polímero o copolímero, en particular por que el compuesto de epóxido mono- o polifuncional consiste en un derivado de ácido poli(met)acrílico funcionalizado con la agrupación o un copolímero del mismo, preferiblemente un copolímero con estireno o compuestos de ácido (met)acrílico.

10 9. Composición polimérica según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que contiene al menos un aditivo seleccionado entre el grupo que consiste en agentes de nucleación, en particular derivados de sorbitol y/o trisamidas; productos de apresto ignífugo, en particular productos de apresto ignífugo sin halógenos basados en compuestos de fósforo y nitrógeno; eliminadores de ácidos, en particular sales de ácidos grasos de cadena larga, en particular estearato de calcio o estearato de zinc o hidrotalcitas; y/o estabilizadores del grupo de las aminas impedidas, preferiblemente derivados de N-alcoxiaminas.

15 10. Composición polimérica según una de las reivindicaciones precedentes que, en relación con la composición total, contiene o consiste en

a) de un 82 a un 99,7% en peso del al menos un polímero termoplástico o de la mezcla de al menos dos polímeros termoplásticos,

20 b) de un 0,2 a un 11% en peso de nanotubos de carbono,

c) de un 0,05 a un 1,0% en peso del al menos un antioxidante, así como

d) de un 0,05 a un 3% en peso del al menos un desactivador de metales y/o del al menos un compuesto de epóxido mono- o polifuncional, y

e) de un 0 a un 3% en peso del al menos un aditivo.

25 11. Procedimiento para estabilizar polímeros, en el que una composición polimérica según una de las reivindicaciones 1 a 10 se añade por mezcla a un polímero.

30 12. Procedimiento según la reivindicación precedente, caracterizado por que los polímeros son polímeros termoplásticos y se seleccionan en particular entre el grupo que consiste en polipropileno, polietileno y sus copolímeros, poliestirenos y copolímeros como acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), estireno-butadieno (SB) y estireno-butadieno-estireno (SBS), poliuretanos, poliamidas, poliésteres, policarbonatos y/o mezclas o combinaciones de los mismos.

13. Procedimiento según una de las dos reivindicaciones precedentes, caracterizado por que por cada 100 partes en peso del polímero se añaden por mezcla de 5 a 300 partes en peso de la composición polimérica.

35 14. Pieza moldeada, que se puede producir a partir de una composición polimérica según una de las reivindicaciones 1 a 10 o un procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 13, en forma de piezas moldeadas por inyección, láminas, películas, revestimientos, espumas, fibras, cables y tubos en la industria eléctrica/electrónica, en el transporte y la construcción, en la industria del embalaje, en electrodomésticos, artículos de consumo, muebles, equipamiento deportivo, aplicaciones textiles, lacas y pinturas.