



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 750 657

51 Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01) C08K 5/3435 (2006.01) C08K 5/3492 (2006.01) C08K 5/5357 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 15.07.2016 PCT/EP2016/066941

(87) Fecha y número de publicación internacional: 26.01.2017 WO17013028

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 15.07.2016 E 16739463 (4)

(54) Título: Artículos de poliolefina retardadores de la llama

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea:

(30) Prioridad:

20.07.2015 US 201562194503 P 22.01.2016 EP 16152407

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 26.03.2020

(73) Titular/es:

10.07.2019

BASF SE (100.0%) Carl-Bosch-Strasse 38 67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

EP 3325547

(72) Inventor/es:

LIPS, GERARD; MUELLER, DANIEL; THOMPSON, THOMAS FRIEND y ANDREWS, STEPHEN MARK

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

DESCRIPCIÓN

Artículos de poliolefina retardadores de la llama

5

20

25

30

40

La presente invención se refiere a un artículo retardador de la llama que comprende un sustrato de poliolefina, un éster de fosfonato específico, un sinergista que comprende una N-alcoxiamina impedida y cianurato de melamina. Un aspecto adicional de la invención es la propia composición retardadora de la llama y el uso de la misma para aumentar la capacidad de retardo de la llama de las poliolefinas. La presente invención también se refiere a composiciones retardadoras de la llama que comprenden un éster de fosfonato específico y una N-alcoxiamina impedida específica que no contiene triazina.

Todavía existe la necesidad de sistemas retardadores de la llama con propiedades mejoradas que puedan usarse en poliolefinas. En especial, los reglamentos de seguridad y las actividades legislativas incrementados son el motivo por el que los sistemas retardadores de la llama ya no se ajustan a todos los requisitos necesarios. Se prefieren las formulaciones retardadoras de la llama libres de halógeno o con halógeno reducido por motivos medioambientales y también debido a su mejor rendimiento en lo que se refiere a densidad de humo y toxicidad asociada con el fuego. La estabilidad térmica y frente a la luz mejoradas y el comportamiento menos corrosivo son beneficios adicionales de las disoluciones retardadoras de la llama libres de halógeno o con halógeno reducido.

El documento US2011257310 se refiere a composiciones retardadoras de la llama que comprenden una mezcla sinérgica de un compuesto se fosfonato y un compuesto de 1,3,5-triazina.

Las mezclas sinérgicas retardadoras de la llama de la invención están libres de halógeno y logran la capacidad de retardo de la llama deseada (por ejemplo, ensayo de combustión vertical ("VB") según la norma UL-94) a niveles de carga bajos en comparación con sistemas convencionales tales como retardadores de la llama bromados en combinación con óxido de antimonio. Cuando la presente composición se usa o se añade a retardadores de la llama convencionales, la cantidad necesaria total para lograr un determinado nivel de capacidad de retardo de la llama puede disminuirse significativamente. Como resultado, aumentan las propiedades mecánicas y la estabilidad a largo plazo. Además, pueden cumplirse o superarse los niveles requeridos de estabilidad frente a la luz y estabilidad de procesamiento.

Las mezclas sinérgicas de la presente invención funcionan a concentraciones muy bajas y permiten reducir o eliminar el contenido de óxido de antimonio y de retardador de la llama bromado. Se logran poliolefinas con propiedades retardadoras de la llama excelentes cuando se usan las mezclas sinérgicas de la presente invención. Además, los tiempos de combustión y el goteo llameante durante la aplicación del fuego se reducen significativamente. Además, mediante el uso de las composiciones retardadoras de la llama de la invención, aparte de los retardadores de la llama que contienen halógeno y compuestos de antimonio, también pueden reducirse o reemplazarse en gran medida las cargas.

Un aspecto de la invención es un artículo retardador de la llama que comprende un sustrato de poliolefina que tiene aditivos incorporados en él, comprendiendo los aditivos

35 un éster de fosfonato de fórmula

(1),

en la que R₁ y R₂ se seleccionan independientemente de un grupo que consiste en alquilo, alquilo opcionalmente sustituido, bencilo, bencilo opcionalmente sustituido, fenilo, fenilo opcionalmente sustituido, naftilo y naftilo opcionalmente sustituido, un sinergista que comprende una N-alcoxiamina impedida tal como se define a continuación en el presente documento, y un cianurato de melamina.

 R_1 y R_2 como alquilo son preferiblemente un grupo alquilo C_1 - C_{10} de cadena lineal o ramificado, especialmente un grupo alquilo C_1 - C_4 de cadena lineal o ramificado.

Como sustituyentes de R₁ y R₂ como bencilo, fenilo y naftilo pueden mencionarse halógeno, nitro, ciano, hidroxilo, amino, carboxilo, alquilo C₁-C₄ y alcoxilo C₁-C₄. Se prefieren bencilo, fenilo y naftilo no sustituido.

45 Se prefiere enormemente que R₁ y R₂ sean metilo o bencilo, especialmente metilo.

La N-alcoxiamina impedida es un compuesto de fórmula

en la que E_1 es alcoxilo $C_1\text{-}C_{18}$ o alcoxilo $C_1\text{-}C_{18}$ hidroxi-sustituido, o un compuesto de fórmula

5 en la que E_2 y E_3 son alcoxilo C_1 - C_{30} , o

un compuesto de fórmula

en la que E_4 y E_5 son alcoxilo $C_1\text{-}C_{30}$ o ciclohexiloxilo, o un compuesto de fórmula

en la que

10

R₅ es alquilo C₁-C₄₀,

n es un número desde 1 hasta 10, y

W es un residuo de cera que comprende entre 50 y 1000 átomos de carbono, o

15 un compuesto de fórmula

(7),

(9),

(10),

(8),

3

$$W = O \longrightarrow NH$$

$$O \longrightarrow NH$$

en la que n es un número desde 1 hasta 50, especialmente desde 1 hasta 10, y

W es un residuo de cera, especialmente un residuo de cera que comprende entre 50 y 1000 átomos de carbono.

E₁ es preferiblemente alcoxilo C₁-C₄ o alcoxilo C₁-C₄ hidroxi-sustituido, especialmente alcoxilo C₁-C₄ hidroxi-sustituido y más preferiblemente 2-hidroxi-2-metilpropoxilo. El compuesto de fórmula (7) es lo más preferiblemente 1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-4-octadecanoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

 E_2 y E_3 son preferiblemente alcoxilo C_1 - C_{20} , especialmente alcoxilo C_8 - C_{20} . Se prefieren enormemente deciloxilo, undeciloxilo y dodeciloxilo, especialmente undeciloxilo.

E₄ y E₅ son preferiblemente alcoxilo C₁-C₁₀ o ciclohexiloxilo, especialmente alcoxilo C₁-C₁₀ y más preferiblemente octiloxilo.

R₅ es preferiblemente alquilo C₁₁-C₂₀.

5

10

20

W en las fórmulas (10) y (10a) es preferiblemente una cera que comprende entre 50 y 800, especialmente entre 50 y 500, átomos de carbono.

Se da preferencia a N-alcoxiaminas impedidas de las fórmulas (7) a (10), preferiblemente las de las fórmulas (7) y (9) y más preferiblemente a las de la fórmula (7).

La N-alcoxiamina impedida también engloba N-alcoxiaminas impedidas que contienen un resto de fórmula

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\$$

El cianurato de melamina es la sal formada a partir de melamina y ácido cianúrico, y puede obtenerse, por ejemplo, mediante la reacción de cantidades preferiblemente equimolares de melamina y ácido cianúrico. El cianurato de melamina adecuado está disponible comercialmente, por ejemplo, como Melapur® MC (disponible de BASF SE). El tamaño medio de partícula del cianurato de melamina es generalmente menor de 50 micrómetros, preferiblemente menor de 35 micrómetros; y más preferido 25 micrómetros o menos. Puede usarse cualquier tamaño de partícula del cianurato de melamina, pero preferiblemente se usa un tamaño de partícula pequeño para conferir una superficie más lisa a las partes terminadas.

En determinadas realizaciones, el sustrato de poliolefina incluye, por ejemplo, polipropileno (PP), polietileno (PE) y copolímeros de los mismos. El sustrato de poliolefina puede tener otros polímeros incorporados en el mismo, incluyendo poliestireno, poliamida, poliéster, policarbonato, resinas epoxídicas, poliuretano, y copolímeros (por ejemplo, copolímeros al azar o de bloque) o mezclas de los mismos. En determinadas realizaciones, el sustrato de poliolefina incluye polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de densidad media (MDPE) o polietileno de alta densidad (HDPE). Determinadas realizaciones de mezclas de polímeros incluyen, por ejemplo, PP/HDPE, PP/LLDPE y LLDPE/HDPE así como mezclas ternarias tales como PP/HDPE/LLDPE. En determinadas realizaciones, los polímeros pueden ser lineales o ramificados y pueden formularse con o sin reticulación (por ejemplo, reticulación química).

En determinadas realizaciones, las combinaciones de PP y PE pueden combinarse opcionalmente con un tercer polímero adecuado para facilitar un nivel de compatibilidad, miscibilidad parcial o miscibilidad de componentes en la combinación. Tales materiales se denominan "agentes reductores de la tensión interfacial" o "compatibilizadores".

En determinadas realizaciones, los polímeros pueden reticularse para introducir ramificaciones de cadena larga (LCB) de una cadena principal de polipropileno, dando como resultado una mayor capacidad de extensión y resistencia en estado fundido y un menor flujo del fundido que el que está disponible comercialmente en la actualidad en calidades de polipropileno.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

En determinadas realizaciones que utilizan polipropileno, las composiciones pueden contener un aditivo que promueve que se forme un mayor nivel de cristalinidad en el polímero que el que existe de otro modo tras la conversión en estado fundido para dar artículos conformados. Tales aditivos se denominan "agentes de nucleación".

Ejemplos de tales agentes de nucleación son los siguientes: sustancias inorgánicas, tales como talco, óxidos metálicos, tales como dióxido de titanio u óxido de magnesio, fosfatos, carbonatos o sulfatos de, preferiblemente, metales alcalinotérreos; compuestos orgánicos, tales como bis-acetales aromáticos, por ejemplo 1,3:2,4bis(benciliden)sorbitol, disponible comercialmente como Irgaclear D (RTM), Millad 3905 (RTM) y Gel All D (RTM), 1,3:2,4-bis(4-metilbenciliden)sorbitol, disponible comercialmente como Irgaclear DM (RTM), Millad 3940 (RTM), NC-6 (Mitsui (RTM)) y Gel All MD (RTM), 1,3:2,4-bis(3,4-dimetilbenciliden)sorbitol, disponible comercialmente como Millad 3988 (RTM), 1.3;2.4-bis(4-etilbenciliden)sorbitol, disponible comercialmente como NC-4 (Mitsui (RTM)), 1.2.3tridesoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen]-nonitol, disponible comercialmente como Millad NX 8000 (RTM), o agentes de nucleación basados en sales de ácido carboxílico, por ejemplo, benzoato de sodio, o agentes de nucleación a base de hidróxido de carboxialuminio, por ejemplo, hidroxi-bis[4-(terc-butil)benzoato] de aluminio, disponible comercialmente como Sandostab 4030 (RTM), o agentes de nucleación a base de sales de colofonia, respectivamente ácido abiético, por ejemplo Pinecrystal KM-1300 (RTM) o Pinecrystal KM-1600 (RTM), o la sal disódica del ácido cis-endo-biciclo(2.2.1)heptano-2,3-dicarboxílico (= n.º de registro de Chemical Abstracts 351870-33-2), disponible comercialmente como Hyperform HPN-68 (RTM) y sal de calcio del ácido hexahidroftálico, disponible comercialmente como Hyperform HPN-20 E (RTM), o glicerolato de Zn (n.º de registro CAS 87189-25-1; por ejemplo disponible comercialmente como Prifer 3881 (RTM) o Prifer 3888 (RTM)), o 1,3,5-tris[2,2dimetilpropionilamino]benceno.

Las poliolefinas pueden prepararse mediante diversos métodos incluyendo, por ejemplo, polimerización por radicales (normalmente a alta presión y a temperatura elevada) y polimerización catalítica (por ejemplo, usando un catalizador que normalmente contiene uno o más de un metal de los grupos IVb, Vb, Vlb o VIII). Dichos metales pueden formar complejos metálicos que habitualmente tienen uno o más de un ligando, normalmente óxidos, haluros, alcoholatos, ésteres, éteres, aminas, alquilos, alquenilos y/o arilos que pueden estar coordinados en π o σ . Tales complejos metálicos pueden estar en forma libre o fijados sobre sustratos, normalmente sobre cloruro de magnesio activado, cloruro de titanio (III), alúmina u óxido de silicio. Los catalizadores pueden ser solubles o insolubles en el medio de polimerización. Los catalizadores pueden usarse por sí solos en la polimerización o pueden usarse activadores adicionales, normalmente alquilos metálicos, hidruros metálicos, haluros de alquilo metálicos, óxidos de alquilo metálicos o alquiloxanos metálicos, siendo los metales elementos de los grupos la, Ila y/o Illa. Los activadores pueden modificarse convenientemente con grupos éster, éter, amina o silil éter adicionales. Estos sistemas catalíticos se denominan habitualmente "Phillips", "Standard Oil Indiana", "Ziegler(-Natta)", "TNZ", "metaloceno" o "catalizadores de sitio único".

En determinadas realizaciones que utilizan polipropileno, el polipropileno es un copolímero al azar, un copolímero alternante o segmentado, o un copolímero de bloque de polipropileno que contiene uno o más comonómeros seleccionados de etileno, 1-propeno, α -olefina C_4 - C_{20} , vinilciclohexano, vinilciclohexeno, alcanodieno C_4 - C_{20} , cicloalcanodieno C_5 - C_{12} y derivados de norborneno, siendo la cantidad molar total de propileno y el/los comonómero(s) del 100%. Los ejemplos de α -olefinas C_4 - C_{20} adecuadas incluyen, pero no se limitan a, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno y 4-metil-1-penteno. Los ejemplos de alcanodienos C_4 - C_{20} adecuados incluyen, pero no se limitan a, hexadieno y octadieno. Los ejemplos de cicloalcanodienos C_5 - C_{12} adecuados incluyen, pero no se limitan a, ciclopentadieno, ciclohexadieno y ciclooctadieno. Los ejemplos de derivados de norborneno adecuados incluyen, pero no se limitan a, 5-etiliden-2-norborneno, diciclopentadieno y metilen-dimetilen-hexahidronaftaleno.

Los copolímeros de polipropileno también incluyen copolímero de polipropileno ramificado de cadena larga. En algunas realizaciones, un copolímero de propileno/etileno contiene, por ejemplo, del 50% en peso al 99,9% en peso, del 80% en peso al 99,9% en peso, o del 90% en peso al 99,9% en peso de propileno.

En determinadas realizaciones, el polímero de poliolefina que forma el sustrato se selecciona de polipropileno, polietileno, y copolímeros o mezclas de los mismos. El sustrato puede incluir polímeros adicionales incorporados en el mismo, incluyendo, pero sin limitarse a, poliestireno, poliamida, poliéster, policarbonato, resinas epoxídicas, poliuretano, o copolímeros o mezclas de los mismos. En determinadas realizaciones, la cantidad total de los otros polímeros incorporados en el sustrato de poliolefina es menor del 15% en peso, menor del 20% en peso, menor del 30% en peso, menor del 35% en peso, menor del 40% en peso, menor del 45% en peso,

menor del 50% en peso, menor del 55% en peso, menor del 60% en peso, menor del 65% en peso, menor del 70% en peso, menor del 85% en peso, menor del 85% en peso del peso total del sustrato de poliolefina.

En determinadas realizaciones, un copolímero de propileno en el que el comonómero es una α -olefina C_9 - C_{20} (por ejemplo, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno o 1-eicoseno), un alcanodieno C_9 - C_{20} , un cicloalcanodieno C_9 - C_{12} , o un derivado de norborneno (por ejemplo, 5-etiliden-2-norborneno o metilen-dimetilen-hexahidronaftaleno) puede contener al menos el 90% en moles, del 90% en moles al 99,9% en moles, o del 90% en moles al 99% en moles de propileno.

En determinadas realizaciones, un copolímero de propileno en el que el comonómero es una α-olefina C₄-C (por ejemplo, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno o 4-metil-1-penteno), vinilciclohexano, vinilciclohexeno, alcanodieno C₄-C₈, o cicloalcanodieno C₅-C₈ puede contener al menos el 80% en moles, del 80% en moles al 99,9% en moles al 99,9% en moles al 99% en moles de propileno.

Realizaciones adicionales del sustrato de poliolefina incluyen copolímero de propileno/isobutileno, copolímero de propileno/butadieno, copolímero de propileno/cicloolefina, terpolímeros de propileno con etileno y un dieno (por ejemplo, hexadieno, diciclopentadieno o etiliden-norborneno), copolímeros de propileno/1-olefina (por ejemplo, donde la 1-olefina se genera *in situ*), y copolímeros de propileno/monóxido de carbono.

Se prefieren polipropileno y polietileno, especialmente polietileno.

15

20

25

30

35

40

45

En determinadas realizaciones, pueden incorporarse uno o más compuestos retardadores de la llama, además del éster de fosfonato de fórmula (1), la N-alcoxiamina impedida y el cianurato de melamina, como aditivos en el sustrato de poliolefina.

Los retardadores de la llama que contienen fósforo pueden incluir retardadores de la llama de fosfazeno, que se dan a conocer por ejemplo en los documentos EP1104766, JP07292233, DE19828541, DE1988536, JP11263885, las patentes estadounidenses n.ºs 4.079.035, 4.107.108, 4.108.805 y 6.265.599. Los retardadores de la llama a base de fósforo no halogenado son compuestos que incluyen fósforo, tales como fosfatos de trifenilo, ésteres de fosfato, derivados de fosfonio, fosfonatos, ésteres de ácido fosfórico y ésteres de fosfato, y los descritos en la patente estadounidense n.º 7.786.199. Los retardadores de la llama a base de fósforo (de oganofósforo) habitualmente están compuestos por un núcleo de fosfato al que se unen grupos alquilo (generalmente de cadena lineal) o arilo (anillo aromático). Los ejemplos incluyen fósforo rojo, fosfatos inorgánicos, fosfato de amonio insoluble, polifosfato de amonio, polifosfato de amonio y urea, ortofosfato de amonio, fosfato de carbonato de amonio, fosfato de amonio y urea, fosfato de diamonio, fosfato de amonio y melamina, polifosfato de dimetilendiamina, polifosfato de diciandiamida, polifosfato, fosfato de urea, pirofosfato de melamina, ortofosfato de melamina, sal de melamina de metilfosfonato de dimetilo, sal de melamina de hidrogenofosfito de dimetilo, sal de amonio de polifosfato de boro, sal de urea de metilfosfonato de dimetilo, organofosfatos, fosfonatos y óxido de fosfina. Los ésteres de fosfato incluyen, por ejemplo, derivados de trialquilo, tales como fosfato de trietilo, fosfato de tris(2-etilhexilo), fosfato de trioctilo, derivados de triarilo, tales como fosfato de trifenilo, fosfato de cresildifenilo y fosfato de tricresilo y derivados de arilalquilo, tales como fosfato de 2-etilhexil-difenilo y fosfatos de dimetil-arilo y fosfato de octilfenilo, y fosfatos de etilendiamina.

Otros ejemplos de retardadores de la llama a base de fósforo incluyen fosfato de metilamina y boro, fosfato cianuramida, fosfato de magnesio, dimetilfosfato de etanolamina, éster de fosfonato cíclico, fosfonatos de trialquilo, fosfato de potasio y amonio, fosfato de cianuramida, fosfato de anilina, trimetilfosforamida, óxido de tris(1-aziridinil)fosfina, óxido de bis(5,5-dimetil-2-tiono-1,3,2-dioxafosforinamilo), dimetilfosfono-N-hidroximetil-3-propionamida, fosfato de tris(2-butoxietilo), sales de tetrakis(hidroximetil)fosfonio, tales como cloruro de tetrakis(hidroximetil)fosfonio y sulfato de tetrakis(hidroximetil)fosfonio, n-hidroximetil-3-(dimetilfosfono)-propionamida, una sal de melamina de polifosfato de boro, una sal de amonio de polifosfato de boro, fosfito de trifenilo, dimetilfosfato de amonio, ortofosfato de melamina, fosfato de amonio y urea, fosfato de amonio y melamina, una sal de melamina de metilfosfonato de dimetilo, una sal de melamina de hidrogenofosfito de dimetilo.

Los retardadores de la llama de hidróxido metálico incluyen hidróxidos orgánicos, tales como hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, trihidrato de alúmina (ATH) e hidroxicarbonato.

Los retardadores de la llama a base de melamina son una familia de retardadores de la llama no halogenados que incluyen gres grupos químicos: (a) melamina (2,4,6-triamino-1,3,5 triazina); (b) derivados de melamina (incluyendo sales con ácidos orgánicos o inorgánicos, tales como ácido bórico, ácido cianúrico, ácido fosfórico o ácido piro/polifosfórico); y (c) homólogos de melamina. Los derivados de melamina incluyen, por ejemplo, monofosfato de melamina (una sal de melamina y ácido fosfórico), pirofosfato de melamina y polifosfato de melamina. Los homólogos de melamina incluyen melam (1,3,5-triazin-2,4,6-triaminen-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-il), melem (2,5,8-triamino-1,3,4,6,7,9,9b-heptaazafenaleno) y melon (poli[8-amino-1,3,4,6,7,9,9b-heptaazafenalene-2,5-diílo).

Los retardadores de la llama a base de melamina también incluyen condensados de compuesto de melamina/poliol. Por ejemplo, tal como se da a conocer en la solicitud de patente estadounidense n.º 10/539.097 (publicada como documento WO 2004/055029) y en la publicación de patente estadounidense n.º 2010/152376, donde el poliol es un

alcohol trihidroxilado, tetrahidroxilado, pentahidroxilado o hexahidroxilado lineal, ramificado o cíclico, o una aldosa C_4 - C_6 o cetosa C_4 - C_6 lineal o cíclica y donde el compuesto de melamina es fosfato de melamina, pirofosfato de melamina o polifosfato de melamina. En algunas realizaciones, el poliol es pentaeritritol o dipentaeritritol. En algunas realizaciones, el compuesto de melamina es fosfato de melamina. La razón molar de compuesto de melamina con respecto a poliol es, en algunas realizaciones, de desde aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 4:1. El condensado puede tener además incorporado en el mismo un polímero dendrítico sustituido por grupos hidroxilo, por ejemplo, un poliéster dendrítico o una poliamida dendrítica. Un poliéster dendrítico puede ser un producto de un compuesto iniciador seleccionado entre trimetilolpropano, pentaeritritol, pentaeritritol etoxilado y ácido dimetilpropiónico de extensión de cadena. Una poliamida dendrítica es, en algunas realizaciones, un policondensado de un anhídrido de ácido carboxílico cíclico y diisopropanolamina.

5

10

15

20

25

Los compuestos retardadores de la llama de borato pueden incluir, por ejemplo, borato de cinc, bórax (borato de sodio), borato de amonio y borato de calcio. El borato de cinc es un retardador de la llama a base de boro que tiene la composición química xZnO_yB₂O₃·zH₂O. El borato de cinc puede usarse solo, o conjuntamente con otros compuestos químicos, tales como trihidrato de alúmina, hidróxido de magnesio o fósforo rojo. Actúa a través de haluro de cinc u oxihaluro de cinc, que aceleran la descomposición de fuentes de halógeno y promueven la formación de material carbonizado.

Los ejemplos de otras sustancias retardadoras de la llama que contienen metal, que pueden emplearse solas o en combinación con otras sustancias retardadoras de la llama, incluyen, pero no se limitan a, óxido de magnesio, cloruro de magnesio, talco, hidrato de alúmina, óxido de cinc, trihidrato de alúmina, alúmina magnesio, silicato de calcio, silicato de sodio, zeolita, carbonato de sodio, carbonato de calcio, molibdato de amonio, óxido de hierro, óxido de cobre, fosfato de cinc, cloruro de cinc, arcilla, dihidrogenofosfato de sodio, estaño, molibdeno y cinc.

En determinadas realizaciones, el compuesto de organofósforo es un éster de fosfato que tiene una fórmula de:

En determinadas realizaciones, el compuesto de organofósforo es un éster de fosfonato que tiene una fórmula de:

$$O = P O O O P = O$$

En determinadas realizaciones, el compuesto de organofósforo es un éster de fosfonato que tiene una fórmula de:

$$-0$$

$$0$$

$$0$$

$$0$$

$$0$$

$$0$$

$$0$$

$$0$$

En determinadas realizaciones, el compuesto de organofósforo es un éster de fosfato que tiene una fórmula de:

$$\begin{array}{c|c}
 & O \\
 & O \\$$

donde n es un número entero desde 1 hasta 7.

En determinadas realizaciones, el compuesto de organofósforo es un éster de fosfato que tiene una fórmula de:

5 donde n es 1 o 2.

En determinadas realizaciones, el compuesto de organofósforo es un éster de fosfato que tiene una fórmula de:

donde X es arileno divalente, y n es 1 o 2.

En determinadas realizaciones, el compuesto de organofósforo es un éster de fosfato que tiene una fórmula de:

10

15

En determinadas realizaciones, pueden usarse otros compuestos de organofósforo adecuados.

En determinadas realizaciones, el uno o más compuestos retardadores de la llama (por ejemplo, compuestos de organofósforo) están presentes en una cantidad de desde el 1% en peso hasta el 70% en peso, del 1% en peso al 60% en peso, del 1% en peso al 50% en peso, del 1% en peso al 40% en peso, del 1% en peso al 30% en peso, del 1% en peso al 20% en peso, del 1% en peso al 10% en peso, del 2% en peso, del 3% en peso al 6% en peso, del 2% en peso al 5% en peso, o del 1% en peso al 4% en peso basado en el peso del sustrato de poliolefina o el artículo del mismo.

En determinadas realizaciones, pueden incluirse retardadores de la llama de organohalógeno, por ejemplo:

Óxido de difenilo polibromado (DE-60F, Chemtura Corp.), óxido de decabromodifenilo (DBDPO; Saytex® 102E), fosfato de tris[3-bromo-2,2-bis(bromometil)propilo] (PB 370®, FMC Corp.), fosfato de tris(2,3-dibromopropilo), ácido cloréndico, ácido tetracloroftálico, ácido tetrabromoftálico, mezcla de poli(trifosfonato de cloroetilo), bis(2,3-dibromopropil éter) de tetrabromobisfenol A (PE68), resina epoxídica bromada, etilenbis(tetrabromoftalimida) (Saytex® BT-93), bis(hexaclorociclopentadien)ciclooctano (Declorane Plus®), parafinas cloradas, octabromodifenil éter, 1,2-bis(tribromofenoxi)etano (FF680), tetrabromobisfenol A (Sayb® RB100), etilenbis-(dibromo-norbornanodicarboximida) (Saytex® BN-451), poliacrilato bromado (FR-1025, ICL Industrial), bis-(hexaclorociclopentadien)ciclooctano, PTFE, isocianurato de tris-(2,3-dibromopropilo), etilen-bis-tetrabromoftalimida y polibutadieno-poliestireno bromado.

Los retardadores de la llama de organohalógeno mencionados anteriormente se combinan de manera rutinaria con un sinergista de óxido inorgánico. Los más comunes para este uso son óxidos de cinc o antimonio, por ejemplo Sb₂O₃ o Sb₂O₅. También son adecuados compuestos de boro.

Las clases de retardadores de la llama adicionales mencionadas anteriormente están contenidas ventajosamente en la composición de la invención en una cantidad de desde aproximadamente el 0,5% hasta aproximadamente el 75,0% en peso del sustrato de polímero orgánico; por ejemplo de aproximadamente el 10,0% a aproximadamente el 70,0%; por ejemplo de aproximadamente el 25,0% a aproximadamente el 65,0% en peso, basado en el peso total de la composición.

15

20

35

40

55

En determinadas realizaciones, pueden incluirse agentes antigoteo. Estos agentes antigoteo reducen el flujo del fundido del polímero termoplástico e inhiben la formación de gotas a altas temperaturas. Diversas referencias, tales como la memoria descriptiva de la patente estadounidense n.º 4.263.201, describen la adición de agentes antigoteo a composiciones retardadoras de la llama. Los aditivos adecuados que inhiben la formación de gotas a altas temperaturas incluyen fibras de vidrio, politetrafluoroetileno (PTFE), elastómeros de alta temperatura, fibras de carbono, esferas de vidrio y similares.

El éster de fosfonato de fórmula (1) está presente preferiblemente en los sustratos de poliolefina, especialmente en artículos correspondientes de los mismos, en una cantidad de desde el 0,02 hasta el 20%, especialmente del 0,1 al 10%, y más preferiblemente del 1 al 10% en peso.

La N-alcoxiamina impedida está presente preferiblemente en los sustratos de poliolefina, especialmente en artículos correspondientes de los mismos, en una cantidad de desde el 0,02 hasta el 20%, especialmente del 0,02 al 10%, y más preferiblemente del 0,1 al 5% en peso.

30 El cianurato de melamina está presente preferiblemente en los sustratos de poliolefina, especialmente en artículos correspondientes de los mismos, en una cantidad de desde el 0,02 hasta el 20%, especialmente del 0,1 al 10%, y más preferiblemente del 1 al 10% en peso.

Se prefieren sustratos de poliolefina, especialmente artículos correspondientes de los mismos, en los que el éster de fosfonato de fórmula (1) está presente en una cantidad de desde el 0,02 hasta el 20% en peso, la N-alcoxiamina impedida está presente en una cantidad de desde el 0,02 hasta el 20% en peso, y el cianurato de melamina está presente en una cantidad de desde el 0,02 hasta el 20% en peso.

Se prefieren más sustratos de poliolefina, especialmente artículos correspondientes de los mismos, en los que el éster de fosfonato de fórmula (1) está presente en una cantidad de desde el 0,1 hasta el 10% en peso, la Nalcoxiamina impedida está presente en una cantidad de desde el 0,02 hasta el 10% en peso, y el cianurato de melamina está presente en una cantidad de desde el 0,1 hasta el 10% en peso.

Se prefieren enormemente sustratos de poliolefina, especialmente artículos correspondientes de los mismos, en los que el éster de fosfonato de fórmula (1) está presente en una cantidad de desde el 1 hasta el 10% en peso, la Nalcoxiamina impedida está presente en una cantidad de desde el 0,1 hasta el 5% en peso, y el cianurato de melamina está presente en una cantidad de desde el 1 hasta el 10% en peso.

El peso total de los retardadores de la llama (incluyendo el éster de fosfonato de fórmula (1), la N-alcoxiamina impedida y el cianurato de melamina) en el sustrato de poliolefina, o en artículos correspondientes de los mismos, puede ser del 1% en peso al 70% en peso, del 1% en peso al 60% en peso, del 1% en peso al 50% en peso, del 1% en peso al 50% en peso, del 1% en peso al 10% en peso, del 2% en peso al 9% en peso, del 3% en peso, del 2% en peso al 5% en peso, o del 1% en peso al 4% en peso.

Los pesos anteriores en los sustratos de poliolefina, o artículos correspondientes de los mismos, están basados en cada case en el peso total del sustrato de poliolefina o, respectivamente, del artículo correspondiente.

En determinadas realizaciones, pueden incorporarse uno o más sinergistas (por ejemplo, absorbentes de luz) como aditivos adicionales en el sustrato de poliolefina. Los sinergistas también pueden denominarse "estabilizadores". También pueden utilizarse determinados compuestos sinergistas descritos en el presente documento, además del uso como estabilizador, como compuestos retardadores de la llama.

En determinadas realizaciones, los absorbentes de luz ultravioleta (UV) incluyen, por ejemplo, absorbentes de luz ultravioleta (UVA) de hidroxifenilbenzotriazol, tris-aril-s-triazina, hidroxi-benzoato y 2-hidroxibenzofenona, así como cianoacrilatos tales como los conocidos por los nombres comerciales Uvinul® 3030, 3035, 3039 y oxanilida tal como Tinuvin® 312.

5 Se dan a conocer UVA de hidroxífenilbenzotriazol adecuados, por ejemplo, en las patentes estadounidenses n.ºs 3.004.896, 3.055.896, 3.072.585, 3.074.910, 3.189.615, 3.218.332, 3.230.194, 4.127.586, 4.226.763, 4.275.004, 4.278.589, 4.315.848, 4.347.180, 4.383.863, 4.675.352, 4.681.905, 4.853.471, 5.268.450, 5.278.314, 5.280.124, 5.319.091, 5.410.071, 5.436.349, 5.516.914, 5.554.760, 5.563.242, 5.574.166, 5.607.987, 5.977.219 y 6.166.218, e incluyen, por ejemplo, 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)-2H-benzotriazol; 2-(3,5-di-t-butil-2-hidroxifenil)-2H-benzotriazol; 2-(2-hidroxifenil)-2H-benzotriazol; 2-(3,5-di-t-butil-2-hidroxifenil)-2H-benzotriazol; 2-(2-hidroxifenil)-2H-benzotriazol; 2-(3,5-di-t-butil-2-hidroxifenil)-2H-benzotriazol; 2-(2-hidroxifenil)-2H-benzotriazol; 2-(3,5-di-t-butil-2-hidroxifenil)-2H-benzotriazol; 2-(2-hidroxifenil)-2H-benzotriazol; 2-(2-hidroxifenil)-2H-benzotriazol; 2-(3,5-di-t-butil-2-hidroxifenil)-2H-benzotriazol; 2-(2-hidroxifenil)-2H-benzotriazol; 2-(2-hidroxifenil)-2H-benzotriaz 10 hidroxi-5-t-butilfenil)-2H-benzotriazol; 2-(2-hidroxi-5-t-octilfenil)-2H-benzotriazol; 5-cloro-2-(3,5-di-tbutil-2-hidroxifenil)-2H-benzotriazol; 2H-benzotriazol: 5-cloro-2-(3-t-butil-2-hidroxi-5-metilfenil)-2H-benzotriazol: 2-(3-sec-butil-5-t-butil-2-hidroxifenil)-2Hbenzotriazol: 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-2H-benzotriazol: 2-(3,5-di-t-amil-2-hidroxifenil)-2H-benzotriazol: 2-(3,5-bis-αcumil-2-hidroxifenil)-2H-benzotriazol; 2-(3-t-butil-2-hidroxi-5-(2-(ω-hidroxi-octa-(etilenoxi)carbonil-etil)-fenil)-2Hbenzotriazol; 2-(3-dodecil-2-hidroxi-5-metilfenil)-2H-benzotriazol; 2-(3-t-butil-2-hidroxi-5-(2-octiloxicarbonil)etilfenil)-15 2H-benzotriazol: 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)-2H-benzotriazol dodecilado; 2-(3-t-butil-2-hidroxi-5-(2octiloxicarboniletil)fenil)-5-cloro-2H-benzotriazol: 2-(3-terc-butil-5-(2-(2-etilhexiloxi)-carboniletil)-2-hidroxifenil)-5-cloro-2H-benzotriazol; 2-(3-t-butil-2-hidroxi-5-(2-metoxicarboniletil)fenil)-5-cloro-2H-benzotriazol; 2-(3-t-butil-2-hidroxi-5-(2-metoxicarboniletil)fenil) metoxicarboniletil)fenil)-2H-benzotriazol; 2-(3-t-butil-5-(2-(2-etilhexiloxi)carboniletil)-2-hidroxifenil)-2H-benzotriazol; 2-(3-t-butil-2-hidroxi-5-(2-isooctiloxicarboniletil)fenil-2H-benzotriazol; 2,2'-metilen-bis(4-t-octil-(6-2H-benzotriazol-2-20 il)fenol); 2-(2-hidroxi-3-α-cumil-5-t-octilfenil)-2H-benzotriazol; 2-(2-hidroxi-3-t-octil-5-α-cumilfenil)-2H-benzotriazol; 5fluoro-2-(2-hidroxi-3,5-di- α -cumilfenil)-2H-benzotriazol; 5-cloro-2-(2-hidroxi-3,5-di- α -cumilfenil)-2H-benzotriazol; 5-cloro-2-(2-hidroxi-3,5-di- α -cumilfenil)-2H-benzotriazol; cloro-2-(2-hidroxi-3- α -cumil-5-t-octilfenil)-2H-benzotriazol; 2-(3-t-butil-2-hidroxi-5-(2-isooctiloxicarboniletil)fenil)-5cloro-2H-benzotriazol; 5-trifluorometil-2-(2-hidroxi-3-α-cumil-5-t-octilfenil)-2H-benzotriazol; 5-trifluorometil-2-(2hidroxi-5-t-octilfenil)-2H-benzotriazol; 5-trifluorometil-2-(2-hidroxi-3,5-di-t-octilfenil)-2H-benzotriazol; 3-(5-trifluorometil-25 2H-benzotriazol-2-il)-5-t-butil-4-hidroxihidrocinamato de metilo; 5-butilsulfonil-2-(2-hidroxi-3-α-cumil-5-t-octilfenil)-2H-

benzotriazol; 5-trifluorometil-2-(2-hidroxi-3-α-cumil-5-t-butilfenil)-2H-benzotriazol; 5-trifluorometil-2-(2-hidroxi-3,5-di-t-butilfenil)-2H-benzotriazol; 5-trifluorometil-2-(2-hidroxi-3.5-di-α-cumilfenil)-2H-benzotriazol; 5-butilsulfonil-2-(2-hidroxi-3.5-di-α-cumilfenil)-2H-benzotriazol; 5-butilsulfonil-2-(2-hidroxi-3.5-di-α-cumilfenil)-2-(3-hidroxi-3.5-di-α-cumilfenil)-2-(3-hidroxi-3.5-di-α-cumilfenil)-2-(3-hidroxi-3.5-di-α-cumilfenil)-2-(3-hidroxi-3.5-di-α-cumilfenil)-2-(3-hidroxi-3.5-di-α-cumilfenil)-2-(3-hidroxi-3.5-di-α-cumilfenil)-2-(3-hidroxi-3.5-di-α-cumilfenil)-2-(3-hidroxi-3.5-di-α-cumilfenil)-2-(3-hidroxi-3.5-di-α-cumilfenil)-2-(3-hidroxi-3.5-di-α-cumilfenil)-2-(3-hidroxi-3.5-di-α-cumilfenil)-2-(3-hidroxi-3.5-di-α-cumilfenil)-2-(3-hidroxi-3.5-di-α-cumilfenil)-2-(3-hidroxi-3.5-di-α-cumilfenil)-2-(3-hidroxi-3.5-di-α-cumilfenil)-2-(3-hidroxi-3.5-di-α-cumilfenil)-2-(3-hidroxi-3.5-di-α-cumilfenil)-2-(3-hidroxi-3.5-di-α-cumilfenil)-2-(3-hidroxi-3.5-di-α-cumilfenil)-2-(3-hidroxi-3.5-di-α-cumilfenil)-2-(3-hidroxi-3.5-di-α-cumilfenil)-2-(3-hidroxi-3.5-di-α-cumilfenil)-2-(3-hidroxi-3.5-di-α-cumilfenil)-2-(3-hidroxi-3.5-di-α-cumilfenil)-2-(3-hidroxi-3.5-d

3,5-di-t-butilfenil)-2H-benzotriazol; y 5-fenilsulfonil-2-(2-hidroxi-3,5-di-t-butilfenil)-2H-benzotriazol.

- Se dan a conocer UVA de tris-aril-s-triazina adecuados, por ejemplo, en las patentes estadounidenses n.ºs 3.843.371, 4.619.956, 4.740.542, 5.096.489, 5.106.891, 5.298.067, 5.300.414, 5.354.794, 5.461.151, 5.476.937, 5.489.503, 5.543.518, 5.556.973, 5.597.854, 5.681.955, 5.726.309; 5.736.597, 5.942.626, 5.959.008, 5.998.116, 30 6.013.704, 6.060.543, 6.242.598 y 6.255.483, e incluyen, por ejemplo, 4,6-bis-(2,4-dimetilfenil)-2-(2-hidroxi-4-dihidroxifenil)-6-(4-clorofenil)-s-triazina; 2.4-bis[2-hidroxi-4-(2-hidroxietoxi)fenil]-6-(4-clorofenil)-s-triazina; 2.4-bis[2-hidroxietoxi)fenil]-6-(4-clorofenil)-s-triazina; 2.4-bis[2-hidroxietoxi] 35 bromofenil)-s-triazina; 2,4-bis[2-hidroxi-4-(2-acetoxietoxi)fenil]-6-(4-clorofenil)-s-triazina; 2,4-bis[2,4-dihidroxifenil)-6-(2,4-dimetilfenil)-s-triazina: 2.4-bis(4-bifenilil)-6-(2-hidroxi-4-octiloxicarboniletilidenoxifenil)-s-triazina: hidroxi-4-(3-sec-butiloxi-2-hidroxipropiloxi)fenil]-6-[2-hidroxi-4-(3-sec-amiloxi-2-hidroxipropiloxi)fenil]-s-triazina; bis(2,4-dimetilfenil)-6-[2-hidroxi-4-(3-benciloxi-2-hidroxipropiloxi)fenil]-s-triazina; 2,4-bis(2-hidroxi-4-n-butiloxifenil)-6-40 (2,4-di-n-butiloxifenil)-s-triazina; 2,4-bis(2,4-dimetilfenil)-6-[2-hidroxi-4-(3-noniloxi*-2-hidroxipropiloxi)-5-α-cumilfenil]s-triazina (donde * indica una mezcla de grupos octiloxilo, noniloxilo y deciloxilo); metilenbis-{2,4-bis(2,4-dimetilfenil)-6-[2-hidroxi-4-(3-butiloxi-2-hidroxipropoxi)fenil]-s-triazina}; mezcla de dímeros unidos en puente en las posiciones 3:5', 5:5' y 3:3' en una razón de 5:4:1; 2,4,6-tris(2-hidroxi-4-isooctiloxicarbonilisopropilidenoxifenil)-s-triazina; 2,4bis(2,4-dimetilfenil)-6-(2-hidroxi-4-hexiloxi-5- α -cumilfenil)-s-triazina; 2-(2,4,6-trimetilfenil)-4,6-bis[2-hidroxi-4-(3-45 butiloxi-2-hidroxipropiloxi)fenil]-s-triazina; 2.4.6-tris[2-hidroxi-4-(3-sec-butiloxi-2-hidroxipropiloxi)fenil]-s-triazina; mezcla de 4,6-bis-(2,4-dimetilfenil)-2-(2-hidroxi-4-(3-dodeciloxi-2-hidroxipropoxi)-fenil)-s-triazina y 4,6-bis-(2,4-dimetilfenil) hidroxi-4-(3-(2-etilhexiloxi)-2-hidroxipropoxi)-fenil)-s-triazina; y 4,6-difenil-2-(4-hexiloxi-2-hidroxifenil)-s-triazina.
- Absorbentes de UV de hidroxibenzoato adecuados incluyen, por ejemplo, ésteres de ácidos benzoicos sustituidos y no sustituidos, tales como salicilato de 4-terc-butilfenilo, salicilato de fenilo, salicilato de octilfenilo, dibenzoilresorcinol, bis(4-terc-butilbenzoil)resorcinol, benzoilresorcinol, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de 2,4-di-terc-butilfenilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de octadecilo y 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de 2-metil-4,6-di-terc-butilfenilo.
- Absorbentes de UV de 2-hidroxibenzofenona incluyen, por ejemplo, derivados de 4-hidroxilo, 4-metoxilo, 4-octiloxilo, 4-deciloxilo, 4-deciloxilo, 4-benciloxilo, 4,2',4'-trihidroxilo y 2'-hidroxi-4,4'-dimetoxilo.

60

En determinadas realizaciones, se incluye un UVA como aditivo. El UVA puede incluir uno o más de 5-cloro-2-(3-t-butil-2-hidroxi-5-metilfenil)-2H-benzotriazol, 2-(3,5-bis-α-cumil-2-hidroxifenil)-2H-benzotriazol, 4,6-difenil-2-(4-hexiloxi-2-hidroxifenil)-s-triazina, 4,6-bis-(2,4-dimetilfenil)-2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-s-triazina, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de 2,4-Di-terc-butilfenilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de hexadecilo o 4-octiloxi-2-hidroxibenzoato.

Determinados UVA son formulaciones comerciales, incluyendo, por ejemplo TINUVIN 326, TINUVIN 234, TINUVIN 1577, TINUVIN 1600, CYASORB UV 1164, CYASORB THT, CYASORB UV 2908, ADK STAB LA-F70 y CHIMASSORB 81.

- En determinadas realizaciones, uno o más UVA están presentes en una cantidad de desde el 0,01% en peso hasta el 2,5% en peso, o del 0,10% en peso al 1,5% en peso basado en el peso del sustrato de poliolefina, o el artículo. En determinadas realizaciones, el uno o más UVA están presentes en una cantidad de desde el 0,10% en peso hasta el 0,95% en peso. Por ejemplo, el uno o más UVA pueden estar presentes en una cantidad de aproximadamente el 0,20% en peso, aproximadamente el 0,25% en peso, aproximadamente el 0,30% en peso, aproximadamente el 0,35% en peso, aproximadamente el 0,45% en peso, aproximadamente el 0,50% en peso, aproximadamente el 0,65% en peso, aproximadamente el 0,75% en peso, aproximadamente el 0,85% en peso, aproximadamente el 0,80% en peso, aproximadamente el 0,85% en peso, o aproximadamente el 0,90% en peso basado en el peso del sustrato de poliolefina o el artículo, así como cantidades entre medias de las cantidades mencionadas anteriormente.
- En determinadas realizaciones, pueden incorporarse uno o más estabilizadores de luz de amina impedida (HALS) como aditivos adicionales en el sustrato de poliolefina. Se dan a conocer HALS adecuados, por ejemplo, en las patentes estadounidenses n.ºs 5.004.770, 5.204.473, 5.096.950, 5.300.544, 5.112.890, 5.124.378, 5.145.893, 5.216.156, 5.844.026, 5.980.783, 6.046.304, 6.117.995, 6.271.377, 6.297.299, 6.392.041, 6.376.584 y 6.472.456.
- Los HALS adecuados, por ejemplo, incluyen 1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-octadecilaminopiperidina; sebacato 20 de bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo); sebacato de bis(1-acetoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo); sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-ilo); sebacato de bis(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo); sebacato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo); sebacato de bis(1-acil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo); n-butil-3,5-diterc-butil-4-hidroxibencilmalonato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo); 2,4-bis[(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6tetrametilpiperidin-4-il)butilaminol-6-(2-hidroxietilamino-s-triazina; adipato bis(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-25 2,4-bis[(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-piperidin-4-il)butilamino]-6-cloro-s-triazina; tetrametilpiperidin-4-ilo); metilpropoxi)-4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina; 1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-4-oxo-2,2,6,6-tetrametilpiperidina; 1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-4-octadecanoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina; sebacato de bis(1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo); adipato de bis(1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo); 2,4bis{N-[1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il]-N-butilamino}-6-(2-hidroxietilamino)-s-triazina; p-metoxibencilidenmalonato 30 benzoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina; di-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-ilo); de octadecanoato de 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo; succinato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidilo); 1,2,2,6,6pentametil-4-aminopiperidina; 2-undecil-7,7,9,9-tetrametil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-espiro[4,5]decano; nitrilotriacetato tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo); nitrilotriacetato de tris(2-hidroxi-3-(amino-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4il)propilo); 1,2,3,4-butano-tetracarboxilato de tetrakis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo); 1,2,3,4-butano-tetracarboxilato 35 de tetrakis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo), 1,1'-(1,2-etanodiil)-bis(3,3,5,5-tetrametilpiperazinona); 3-n-octil-7,7,9,9tetrametil-1,3,8-triazaespiro[4,5]decano-2,4-diona; 8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaespiro[4,5]decano-3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)pirrolidin-2,5-diona; 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametil-4piperidil)pirrolidin-2,5-diona; N,N'-bis-formil-N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina; producto de 2,4-bis[(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-piperidin-4-il)butilamino]-6-cloro-s-triazina reacción aminopropil)etilendiamina); condensado de 1-(2-hidroxietil)-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico; 40 condensado de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-hexametilendiamina y 4-terc-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5triazina; condensado de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-hexametilendiamina y 4-ciclohexilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina; condensado de N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina (CYASORB UV-3346), CYASORB UV-3529 (un análogo N-metilado de CYASORB UV-3346); 45 condensado de N,N'-bis-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina; 2-cloro-4,6-bis(4-n-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-1,3,5-triazina aminopropilamino)etano; condensado de 2-cloro-4,6-di-(4-n-butilamino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis-(3-aminopropilamino)etano; producto de reacción de 7,7,9,9-tetrametil-2-cicloundecil-1-oxa-3,8-diaza-4oxoespiro[4,5]decano y epiclorohidrina; poli[metil(3-oxi-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)propil)]siloxano; producto de 50 reacción de copolímero de anhídrido de ácido maleico-α-olefina C₁₈-C₂₂ con 2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiperidina; condensado oligomérico de 4,4'-hexametilenbis(amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina) y 2,4-dicloro-6-[(2,2,6,6tetrametilpiperidin-4-il)butilamino]-s-triazina con extremos protegidos con 2-cloro-4,6-bis(dibutilamino)-s-triazina; condensado oligomérico de 4,4'-hexametilenbis(amino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidina) y 2,4-dicloro-6-[(1,2,2,6,6-pentametilpiperidina)] pentametilpiperidin-4-il)butilamino]-s-triazina con extremos protegidos con 2-cloro-4,6-bis(dibutilamino)-s-triazina; 55 condensado oligomérico de 4,4'-hexametilenbis(amino-1-propoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina) y 2,4-dicloro-6-[(1propoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)butilamino]-s-triazina protegidos con extremos con bis(dibutilamino)-s-triazina; condensado oligomérico de 4,4'-hexametilenbis(amino-1-aciloxi-2,2,6,6tetrametilpiperidina) y 2,4-dicloro-6-[(1-aciloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)butilamino]-s-triazina con extremos protegidos con 2-cloro-4,6-bis(dibutilamino)-s-triazina; producto de reacción obtenido haciendo reaccionar (2,2,6,6tetrametilpiperidin-4-il)butilamina con producto de reacción de 1.2-bis(3-aminopropilamino)etano con cloruro 60 cianúrico; y combinaciones binarias o ternarias de los mismos.

Otros HALS adecuados incluyen, por ejemplo, análogos impedidos estéricamente de N-H, N-metilo, N-metoxilo, N-propoxilo, N-octiloxilo, N-ciclohexiloxilo, N-aciloxilo y N-(2-hidroxi-2-metilpropoxilo) de cualquiera de los compuestos de HALS mencionados anteriormente. Por ejemplo, reemplazar una amina impedida de N-H con una amina impedida de N-metilo sería empleando el análogo de N-metilo en lugar de N-H.

5 Con fines ilustrativos, a continuación se muestran algunas de las estructuras de los compuestos de HALS mencionados anteriormente.

Sebacato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo):

$$H_{17}C_{8}O-N$$
 $H_{17}C_{8}O-N$
 $H_{3}C$
 CH_{3}
 CH_{3}
 CH_{3}
 CH_{3}
 CH_{3}
 CH_{3}
 CH_{3}
 CH_{3}
 CH_{3}

n-butil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilmalonato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo):

$$(CH_3)_3C$$

$$HO \longrightarrow CH_2$$

$$(CH_3)_3C$$

$$(CH_$$

10

2,4-bis[(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)butilamino]-6-(2-hidroxietilamino-s-triazina:

 $1\hbox{-}(2\hbox{-hidroxi-}2\hbox{-metilpropoxi})\hbox{-}4\hbox{-hidroxi-}2,2,6,6\hbox{-tetrametilpiperidina}:$

$$\begin{array}{c|c} & H_3C \\ \hline \\ H_3C \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \begin{array}{c} O-N \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \begin{array}{c} O+N \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array}$$

15

p-metoxibencilidenmalonato de di-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-ilo):

$$CH_3O \longrightarrow CH_3$$

$$CH_3C \longrightarrow CH_3$$

$$CH_3C \longrightarrow CH_3$$

$$CH_3 \longrightarrow CH_3$$

$$O \longrightarrow CH_3$$

2-undecil-7,7,9,9-tetrametil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-espiro[4,5]decano:

nitrilotriacetato de tris(2-hidroxi-3-(amino-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)propilo):

1,2,3,4-butano-tetracarboxilato de tetrakis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo):

1,1'-(1,2-etanodiil)-bis(3,3,5,5-tetrametilpiperazinona):

 $10 \qquad 3\text{-n-octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaespiro[4,5]} decano-2,4\text{-diona:}$

5

3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)pyrrolidin-2,5-diona:

N,N'-bis-formil-N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina:

$$\begin{array}{c|c} & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\$$

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

condensado de 1-(2-hidroxietil)-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico:

$$\left\{ \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\}_{n}$$

condensado de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-hexametilendiamina y 4-terc-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina:

5

10

condensado de N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina:

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

producto de reacción de 7,7,9,9-tetrametil-2-cicloundecil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxoespiro[4,5]decano y epiclorohidrina:

poli[metil(3-oxi-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)propil)] siloxano:

producto de reacción de copolímero de anhídrido de ácido maleico- α -olefina C_{18} - C_{22} con 2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiperidina

5 condensado oligomérico de 4,4'-hexametilenbis(amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina) y 2,4-dicloro-6-[(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)butilamino]-s-triazina con extremos protegidos con 2-cloro-4,6-bis(dibutilamino)-s-triazina:

y producto de reacción obtenido haciendo reaccionar (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)butilamina con producto de reacción de 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano con cloruro cianúrico:

donde R' = R" o H

y donde R" =

25

30

35

En determinadas realizaciones, pueden incluirse combinaciones binarias de HALS como aditivos. Tales combinaciones binarias incluyen, por ejemplo, sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo) y condensado de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-hexametilendiamina y 4-terc-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina; sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo) y condensado de compuesto oligomérico de 4,4'-hexametilenbis(amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina) y 2,4-dicloro-6-[(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo) butilamino]-s-triazina con extremos protegidos con 2-cloro-4,6-bis(dibutilamino)-s-triazina; y sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo) y condensado oligomérico de 4,4'-hexametilenbis(amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina) y 2,4-dicloro-6-[(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo) butilamino]-s-triazina con extremos protegidos con 2-cloro-4,6-bis(dibutilamino)-s-triazina; y sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo)

En determinadas realizaciones, pueden incluirse combinaciones ternarias de HALS como aditivos. Tales combinaciones ternarias incluyen, por ejemplo sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), 1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-4-octadecanoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina y condensado oligomérico de 4,4'-hexametilenbis(amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina) y 2,4-dicloro-6-[(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)butilamino]-s-triazina con extremos protegidos con 2-cloro-4,6-bis(dibutilamino)-s-triazina; 1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-4-octadecanoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, octadecanoato de 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo, y condensado oligomérico de 4,4'-hexametilenbis(amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina) y 2,4-dicloro-6-[(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)butilamino]-s-triazina con extremos protegidos con 2-cloro-4,6-bis(dibutilamino)-s-triazina; y sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), 1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-4-octadecanoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, y condensado de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-hexametilendiamina y 4-terc-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina.

En determinadas realizaciones, pueden utilizarse otras combinaciones binarias o ternarias de cualquiera de los compuestos de HALS de la presente divulgación.

En determinadas realizaciones, el uno o más compuestos de amina impedida que están presente adicionalmente están presentes en una cantidad de desde el 0,1% en peso hasta el 3% en peso, del 0,1% en peso al 1,9% en peso, del 0,15% en peso al 1,5% en peso, del 0,2% en peso al 1% en peso, o del 0,2 al 0,5% en peso basado en el peso del sustrato de poliolefina, o el artículo del mismo. Por ejemplo, el uno o más compuestos de amina impedida pueden estar presentes en una cantidad de aproximadamente el 0,10% en peso, aproximadamente el 0,20% en peso, aproximadamente el 0,30% en peso, aproximadamente el 0,40% en peso, aproximadamente el 0,50% en peso, aproximadamente el 0,60% en peso, aproximadamente el 0,70% en peso, aproximadamente el 0,80% en peso, aproximadamente el 1,00% en peso, aproximadamente el 1,10% en peso, aproximadamente el 1,20% en peso, aproximadamente el 1,30% en peso o aproximadamente el 1,40% en peso basado en el peso del sustrato de poliolefina o el artículo del mismo.

En determinadas realizaciones, pueden incorporarse uno o más antioxidantes como aditivos en el sustrato de poliolefina. Los antioxidantes pueden incluir, pero sin limitarse a, estabilizadores de hidroxilamina (por ejemplo, estabilizador de dialquilhidroxilamina), una combinación de un estabilizador de fósforo orgánico y un antioxidante fenólico impedido, una combinación de un estabilizador de fósforo orgánico y un estabilizador de dialquilhidroxilamina, un estabilizador de óxido de amina, o una combinación de un estabilizador de fósforo orgánico y un estabilizador de óxido de amina.

Los estabilizadores de fósforo orgánico incluyen, por ejemplo, estabilizadores de fosfito y fosfonito tales como fosfito de trifenilo, fosfitos de difenilalquilo, fosfitos de fenildialquilo, fosfito de tris(nonilfenilo), fosfito de triaurilo, fosfito de trioctadecilo, difosfito de diestearilpentaeritritol, fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo), difosfito de bis(2,4-di- α -cumilfenil)pentaeritritol, difosfito de diisodecil-pentaeritritol, difosfito de bis(2,4-di-terc-butilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)pentaeritritol, trifosfito de triestearil-sorbitol, difosfonito de tetrakis(2,4-di-terc-butilfenil)4,4'-bifenileno, 6-isooctiloxi-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12H-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxafosfepina, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12-metil-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, metilfosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenilo), fosfito de 2,2',2"-nitrilo[trietiltris(3,3'5,5'-tetra-terc-butil-1,1'-bifenil-2,2'-dii(lo)], octilfosfito de bis(2,4-di-t-butilfenilo), poli(octilfosfito de 4,4'-{2,2'-dimetil-5,5'-di-t-butilfenilsulfuro}), poli(octilfosfito de 4,4'-{2,2'-dimetil-5,5'-di-t-butilfenilsulfuro}), poli(octilfosfito de 4,4'-{2,2'-dimetil-5,5'-di-t-butilfenilsulfuro})-pentaeritritol).

Para fines ilustrativos, a continuación se muestran algunas de las estructuras de los antioxidantes mencionados anteriormente.

6-Fluoro-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12-metil-dibenzo[d,g][1,3,2]dioxafosfocina:

5

10

15

20

fosfito de 2,2',2"-nitrilo[trietiltris(3,3'5,5'-tetra-terc-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diílo)]:

$$(CH_3)_3C$$
 $(CH_3)_3C$
 $(CH_2)_3C$
 $(CH_3)_3C$
 $(CH_3)_3C$
 $(CH_3)_3C$
 $(CH_3)_3C$
 $(CH_3)_3C$
 $(CH_3)_3C$
 $(CH_3)_3C$
 $(CH_3)_3C$

25 6-isooctiloxi-2,4,8,10-tetra-terc-butil-dibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepina:

$$(CH_3)_3C$$
 $C(CH_3)_3$
 $C(CH_3)_3$
 $C(CH_3)_3C$
 $C(CH_3)_3$
 $C(CH_3)_3C$
 $C(CH_3)_3$

difosfito de bis(2,4-di-terc-butilfenil)pentaeritritol:

difosfito de bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)pentaeritritol:

$$H_{3}C - C(CH_{3})_{3} C - C$$

etilfosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenilo):

у

5

difosfonito de tetrakis-(2,4-di-terc-butilfenil)4,4'-bifenileno:

$$\begin{bmatrix} C(CH_3)_3 \\ C(CH_3)_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C(CH_3)_3 \\ C(CH_3)_3 \end{bmatrix} =$$

Otros antioxidantes adecuados pueden tener las estructuras siguientes:

10

$$\begin{array}{c} H_{37}C_{\overline{18}}O-P & P-O-C_{18}H_{37} \\ O & C(CH_3)_3 & C(CH_2)_3CH_3 \\ C(CH_3)_3 & C(CH_3)_3 & C(CH_2)_3CH_3 \\ C(CH_3)_3 & C(CH_2)_3CH_3 \\ C(CH_3)_3 & C(CH_3)_3 & C(CH_3)_3 & C(CH_3)_3 & C(CH_3)_3 \\ \end{array}$$

у

$$(CH_3)_3C$$
 $C(CH_3)_3$
 CH_2
 $C(CH_3)_3$
 $C(CH_3)_3$
 $C(CH_3)_3$
 $C(CH_3)_3$

Los antioxidantes fenólicos impedidos incluyen, por ejemplo, isocianurato de tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo), 1,3,5-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno, sal de calcio del éster monoetílico del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfónico, tetrakis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionato] de pentaeritritol, y 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo. También pueden usarse antioxidantes de vitamina E y acetato de vitamina E solos o en combinación con otros antioxidantes.

En determinadas realizaciones, la combinación de un estabilizador de fósforo orgánico y un antioxidante fenólico impedido es fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo) y tetrakis [3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de pentaeritritol] o 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo.

En determinadas realizaciones, la razón en peso:peso de estabilizador de fósforo orgánico con respecto a antioxidante fenólico impedido es de desde aproximadamente 9:1 hasta aproximadamente 1:9, así como con razones de en entre, por ejemplo aproximadamente 8:1, aproximadamente 7:1, aproximadamente 6:1, aproximadamente 5:1, aproximadamente 4:1, aproximadamente 3:1, aproximadamente 2:1, aproximadamente 1:1, aproximadamente 1:2, aproximadamente 1:3, aproximadamente 1:4, aproximadamente 1:5, aproximadamente 1:6, aproximadamente 1:7 o aproximadamente 1:8 con ratios entre medias de las razones mencionadas anteriormente.

Los estabilizadores de hidroxilamina pueden incluir, por ejemplo, N,N-dibencilhidroxilamina, N,N-dietilhidroxilamina, N,N-dioctilhidroxilamina, N,N-dioctilhidroxilamina, N,N-dioctilhidroxilamina, N,N-dioctilhidroxilamina, N,N-dihexadecilhidroxilamina, N,N-dioctadecilhidroxilamina, N-hexadecil-N-tetradecilhidroxilamina, N-hexadecil-N-petadecilhidroxilamina, N-hexadecil-N-octadecilhidroxilamina, N-hexadecil-N-octadecilhidroxilamina, N-metil-N-octadecilhidroxilamina y N,N-di(alquil C₁₆-C₁₈)hidroxilamina.

Los estabilizadores de óxido de amina pueden incluir, por ejemplo, óxido de dialquil $(C_{16}-C_{18})$ metilamina, siendo un ejemplo representativo Genox $(C_{16}-C_{18})$ EP (Addivant).

En determinadas realizaciones, una combinación de un estabilizador de fósforo orgánico y una dialquilhidroxilamina es fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo) y N,N-di(alquil C₁₆-C₁₈)hidroxilamina. En determinadas realizaciones, una combinación de un estabilizador de fósforo orgánico y un estabilizador de óxido de amina es fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo) y óxido de di(alquil C₁₆-C₁₈)metilamina. Las razones en peso:peso de estas dos combinaciones pueden ser como anteriormente para la combinación de fósforo orgánico/antioxidante fenólico impedido.

En determinadas realizaciones, los aditivos pueden incluir uno o más antioxidantes. En determinadas realizaciones, el uno o más antioxidantes incluyen una combinación de un primer compuesto que tiene una fórmula de:

y un segundo compuesto que tiene una fórmula de:

5

20

25

En algunas realizaciones, el antioxidante puede ser una combinación de los compuestos primero y segundo, disponible comercialmente como IRGANOX® B 225.

En determinadas realizaciones, el uno o más antioxidantes están presentes en una cantidad de desde el 0,01% en peso hasta el 1% en peso, del 0,01% en peso al 0,75% en peso, del 0,01% en peso al 0,2% en peso o del 0,05% en peso al 1% en peso basado en el peso del sustrato de poliolefina o el artículo del mismo. Por ejemplo, el uno o más antioxidantes pueden estar presentes en una cantidad de aproximadamente el 0,01% en peso, aproximadamente el 0,10% en peso, aproximadamente el 0,15% en peso, aproximadamente el 0,20% en peso, aproximadamente el 0,30% en peso, aproximadamente el 0,40% en peso, aproximadamente el 0,50% en peso, aproximadamente el 0,60% en peso, aproximadamente el 0,70% en peso, aproximadamente el 0,80% en peso, aproximadamente el 0,90% en peso, o aproximadamente el 1,00% en peso basado en el peso del sustrato de poliolefina o el artículo del mismo.

En determinadas realizaciones, pueden incorporarse uno o más colorantes como aditivos en el sustrato de poliolefina. Los colorantes pueden incluir, por ejemplo, pigmentos orgánicos, pigmentos inorgánicos y mezclas de los mismos. Algunos ejemplos de colorantes pueden encontrarse en Pigment Handbook, T. C. Patton, Ed., Wiley-Interscience, Nueva York, 1973. En las presentes composiciones puede utilizarse cualquiera de los pigmentos comerciales usados en productos a base de polímeros, tales como óxidos metálicos (por ejemplo, dióxido de titanio, óxido de cinc, óxido de aluminio y óxido de hierro), hidróxidos metálicos, escamas metálicas (por ejemplo, escamas de aluminio), cromatos (por ejemplo, cromato de plomo), sulfuros, sulfatos, carbonatos, negro de carbono, vanadato de bismuto, sílice, talco, arcilla china, azules y verdes de ftalocianina, rojos orgánicos, granates orgánicos, pigmentos nacarados y otros pigmentos orgánicos. También pueden usarse pigmentos libres de cromato, tales como metaborato de bario, fosfato de cinc, trifosfato de aluminio y mezclas de los mismos.

15

20

25

30

35

40

Otros pigmentos adecuados incluyen Pigmentos C.I., tales como Negro 12, Negro 26, Negro 28, Negro 30, Azul 15,0, Azul 15,3 (G), Azul 15,3 (R), Azul 28, Azul 36, Azul 385, Marrón 24, Marrón 29, Marrón 33, Marrón 10P850, Verde 7 (Y), Verde 7 (B), Verde 17, Verde 26, Verde 50, Violeta 14, Violeta 16, Amarillo 1, Amarillo 3, Amarillo 12, Amarillo 13, Amarillo 14, Amarillo 17, Amarillo 62, Amarillo 74, Amarillo 83, Amarillo 164, Amarillo 53, Rojo 2, Rojo 3 (Y), Rojo 3 (B), Rojo 4, Rojo 48,1, Rojo 48,2, Rojo 48,3, Rojo 48,4, Rojo 52,2, Rojo 49,1, Rojo 53,1, Rojo 57,1 (Y), Rojo 57,1 (B), Rojo 112, Rojo 146, Rojo 170 (tipo F5RK) más Azul, Pigmento C.I. Naranja 5, Pigmento Naranja 13, Pigmento Naranja 34, Pigmento Naranja 23 (R) y Pigmento Naranja 23 (B). Los pigmentos orgánicos adecuados incluyen Pigmento Amarillo 151, Pigmento Amarillo 154, Pigmento Amarillo 155, Pigmento Rojo 8, Pigmento Rojo 49,2, Pigmento Rojo 81, Pigmento Rojo 169, Pigmento Azul 1, Pigmento Violeta 1, Pigmento Violeta 3, Pigmento Violeta 27, Pigmento Rojo 122 y Pigmento Violeta 19. Los pigmentos inorgánicos adecuados incluyen Cromo Medio, Cromo Limón, Cromo de Onagra, Cromo Escarlata y cromato de cinc

Los pigmentos orgánicos adecuados pueden incluir, por ejemplo, ftalocianinas, perilenos, compuestos azoicos, isoindolinas, quinoftalonas, dicetopirrolopirroles, quinacridonas, dioxazinas e indantronas. Los pigmentos azules pueden incluir, por ejemplo, pigmentos de las clases de ftalocianina de cobre e indantrona, por ejemplo Pigmento Azul 60, Pigmento Azul 15:1, Pigmento Azul 15:3, Pigmento Azul 15:4 y Pigmento Azul 15:6. Los pigmentos verdes pueden incluir, por ejemplo, pigmentos de la clase de ftalocianina de cobre, por ejemplo Pigmento Verde 7 y Pigmento Verde 36. Los pigmentos magenta pueden incluir, por ejemplo, pigmentos de la clase quinacridona, por ejemplo 2,9-dicloro-quinacridona y Pigmento Rojo 202. Los pigmentos rojos pueden incluir, por ejemplo, pigmentos de la clase de perileno, por ejemplo Pigmento Rojo 149, Pigmento Rojo 178 y Pigmento Rojo 179, o pigmentos de clase de dicetopirrolopirrol, por ejemplo Pigmento Rojo 254 y Pigmento Rojo 264. Los pigmentos amarillos pueden incluir, por ejemplo, pigmentos de las clases de pteridina, isoindolinona e isoindolina, por ejemplo Pigmento Amarillo 215,

Pigmento Amarillo 110 y Pigmento Amarillo 139. Los pigmentos naranja pueden incluir, por ejemplo, pigmentos de las clases de isoindolinona o dicetopirrolopirrol, por ejemplo Pigmento Naranja 61, Pigmento Naranja 71 y Pigmento Naranja 73. Los pigmentos violeta pueden incluir, por ejemplo, pigmentos de la clase quinacridona, por ejemplo Pigmento Violeta 19, o pigmentos de la clase dioxazina, por ejemplo Pigmento Violeta 23 y Pigmento Violeta 37. En determinadas realizaciones, pueden utilizarse mezclas de pigmentos.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

55

60

En determinadas realizaciones, el uno o más colorantes pueden estar presentes, en total, en una cantidad de desde el 0,10% en peso hasta el 3,0% en peso, o del 0,20% en peso al 1,0% en peso basado en el peso del sustrato de poliolefina o el artículo del mismo. Por ejemplo, el uno o más colorantes pueden estar presentes en una cantidad de aproximadamente el 0,3% en peso, aproximadamente el 0,4% en peso, aproximadamente el 0,5% en peso, aproximadamente el 0,6% en peso, aproximadamente el 0,7% en peso, aproximadamente el 0,8% en peso, o aproximadamente el 0,9% en peso basado en el peso del sustrato de poliolefina o el artículo del mismo, así como en cantidades entre medias de las cantidades mencionadas anteriormente.

En determinadas realizaciones, pueden incorporarse una o más cargas como aditivos en el sustrato de poliolefina. Las cargas actúan para mejorar las propiedades mecánicas del polímero, tales como la resistencia al impacto o a la tracción. Los ejemplos de cargas incluyen, pero no se limitan a, hidrato de metal tal como trihidrato de aluminio (ATH), óxido de metal tal como dihidróxido de magnesio (MDH) y carbonato de metal tal como carbonato de calcio. Otras cargas útiles para composiciones de poliolefina incluyen virutas de madera, harina de madera, copos de madera, fibras de madera, serrín, lino, yute, cáñamo, kenaf, cascarillas de arroz, abacá, fibras celulósicas naturales y combinaciones de los mismos. Las cargas pueden ser inorgánicas e incluyen estearatos o sulfatos de carboxilatos de metales alcalinos o alcalinotérreos. Por ejemplo, las cargas inorgánicas incluyen talcos (silicatos de magnesio), mica, vermiculita, diatomita, perlita, carbonato de calcio, dolomita, sílice, hidróxido de magnesio, borato de cinc, wollastonita, cenizas volantes, arcilla de caolín, mica o diversos dióxidos de titanio incluyendo dióxido de titanio tratado en superficie. Las cargas también pueden incluir fibras orgánicas o inorgánicas, tales como fibras de vidrio, poliéster, poliamida o poliaramida. Las cargas adecuadas para plásticos se describen en Wiley Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Volumen 10, "Fillers", por A.H. Tsou, W.H. Waddell.

Los niveles de carga de las cargas pueden oscilar, en determinadas realizaciones, desde el 5% en peso hasta el 70% en peso, del 5% en peso al 60% en peso, del 10% en peso al 50% en peso, o del 15% en peso al 40% en peso basado en el peso del sustrato de poliolefina o el artículo del mismo. Por ejemplo, las cargas pueden estar presentes en aproximadamente el 20% en peso, aproximadamente el 25% en peso, aproximadamente el 30% en peso o aproximadamente el 35% en peso basado en el peso del sustrato de poliolefina o el artículo del mismo, así como cantidades entre medias de las cantidades mencionadas anteriormente.

También pueden estar presentes aditivos adicionales en las composiciones dadas a conocer en el presente documento, tales como, agentes antiestáticos, agentes antiarañazos, agentes de deslizamiento, adyuvantes del procesamiento de polímeros, etc. (véase Plastic Additives Handbook; 6ª Edición). Los aditivos adicionales incluyen sales de metal de ácidos grasos, por ejemplo, estearato de calcio, magnesio, cinc o aluminio. Los aditivos adicionales también incluyen tiosinergistas, por ejemplo tiodipropionato de dilaurilo o tiodipropionato de diestearilo. Los aditivos adicionales también incluyen estabilizadores de benzofuranona, por ejemplo los dados a conocer en las patentes estadounidenses n.ºs 4.325.863, 4.338.244, 5.175.312, 5.216.052, 5.252.643, 5.369.159, 5.356.966, 5.367.008, 5.428.177 o 5.428.162 o la publicación de solicitud de patente estadounidense n.º 2012/0238677, 3-[4-(2-acetoxietoxi)fenil]-5,7-di-terc-butil-benzofuran-2-ona, 5,7-di-terc-butil-3-[4-(2estearoiloxietoxi)fenil]benzofuran-2-ona, 3,3'-bis[5,7-di-terc-butil-3-(4-[2-hidroxietoxi]fenil)benzofuran-2-ona], 5,7-diterc-butil-3-(4-etoxifenil)benzofuran-2-ona, 3-(4-acetoxi-3,5-dimetilfenil)-5,7-di-terc-butil-benzofuran-2-ona, (2-acetil-5-isooctilfenil)-5-isooctilbenzofuran-2-ona y 3-(2,3-dimetilfenil)-5,7-di-terc-butil-benzofuran-2-ona. aditivos adicionales también incluyen compatibilizadores o adyuvantes de dispersión, por ejemplo, PE o PP injertado con anhídrido maleico, poli(etileno-co-acetato de vinilo), poli(etileno-ácido acrílico), etc. Los aditivos adicionales pueden estar presentes en desde el 0,1% en peso hasta el 10% en peso, o del 0,2% en peso al 5% en peso basado en el peso del sustrato de poliolefina o el artículo del mismo.

En determinadas realizaciones, los aditivos pueden incluir uno o más aditivos adicionales, tales como un eliminador de ácido. En determinadas realizaciones, el eliminador de ácido es estearato de cinc. En determinadas realizaciones, el eliminador de ácido puede estar presente, en total, en una cantidad de desde el 0,1% en peso hasta el 3,0% en peso, o del 0,10% en peso al 2,0% en peso basado en el peso del sustrato de poliolefina o el artículo del mismo.

En la preparación de un sustrato de poliolefina que tiene aditivos incorporados en él, cualquiera de los componentes descritos en el presente documento y aditivos adicionales opcionales puede premezclarse o añadirse individualmente. En determinadas realizaciones, pueden añadirse aditivos antes, durante o después de la polimerización de olefinas. En determinadas realizaciones, los aditivos pueden incorporarse en el sustrato en forma pura o encapsulados en ceras, aceites o polímeros. En determinadas realizaciones, se pulverizan uno o más aditivos sobre un sustrato de poliolefina, y puede usarse para diluir otros aditivos o sus masas fundidas de modo que también puedan pulverizarse juntos otros aditivos sobre el sustrato de poliolefina. En determinadas realizaciones,

puede realizarse adición mediante pulverización durante la desactivación de los catalizadores de polimerización. En determinadas realizaciones, puede usarse vapor para la desactivación.

La adición de los aditivos de la invención y de aditivos adicionales a la poliolefina puede llevarse a cabo en todas las máquinas de mezclado habituales en las que la poliolefina se funde y se mezcla con los aditivos. Los expertos en la técnica conocen máquinas adecuadas. Son predominantemente mezcladoras, amasadoras y extrusoras.

5

10

20

25

30

El procedimiento de mezclado se lleva a cabo preferiblemente en una prensa extrusora introduciendo el aditivo durante el procesamiento.

Máquinas de procesamiento particularmente preferidas son prensas extrusoras de un solo husillo, prensas extrusoras de doble husillo contrarrotatorias y corrotatorias, prensas extrusoras de engranaje planetario, prensas extrusoras de anillo o coamasadoras. También es posible usar máquinas de procesamiento dotadas de al menos un compartimento de extracción de gas al que puede aplicarse vacío.

Prensas extrusoras y amasadoras adecuadas se describen, por ejemplo, en Handbuch der Kunststoffextrusion, vol. 1 Grundlagen, Editores F. Hensen, W. Knappe, H. Potente, 1989, págs 3-7, ISBN: 3-446-14339-4 (Vol. 2 Extrusionsanlagen 1986, ISBN 3-446-14329-7).

Por ejemplo, la longitud del husillo es de 1 - 60 diámetros de husillo, preferiblemente de 35 - 48 diámetros de husillo. La velocidad de rotación del husillo es preferiblemente de 10 - 600 rotaciones por minuto (rpm), de manera muy particular preferiblemente de 25 - 300 rpm.

El rendimiento máximo depende del diámetro del husillo, la velocidad de rotación y la fuerza de accionamiento. El procedimiento de mezclado e incorporación de la invención también puede llevarse a cabo a un nivel inferior al rendimiento máximo variando los parámetros mencionados o empleando básculas que suministran cantidades de dosificación.

Si se añade una pluralidad de componentes, estos pueden premezclarse o añadirse individualmente.

Los materiales que contienen los aditivos de la invención descritos en el presente documento se usan preferiblemente para la producción de artículos moldeados, por ejemplo artículos rotomoldeados, artículos moldeados por inyección, perfiles y similares, y especialmente una fibra, espuma, cinta o película no tejida hilada por fusión. Se prefieren como artículos fibras, cintas y películas no tejidas hiladas por fusión, especialmente cintas o películas y más preferiblemente películas. Se prefieren especialmente las películas transparentes.

Los artículos pueden prepararse de manera conocida. Por ejemplo, los artículos poliméricos pueden fabricarse mediante cualquier procedimiento disponible para los expertos habituales en la técnica, incluyendo, pero no se limitan a, extrusión, coextrusión, recubrimiento por extrusión sobre diversos sustratos, soplado por extrusión, hilatura en seco y/o hilatura en húmedo y/o hilatura en estado fundido de un solo componente o de múltiples componentes, colada de película, soplado de película, calandrado, moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo por compresión, termoconformación, hilatura, extrusión por soplado o colada rotacional.

Pueden usarse películas o artículos de grosor fino correspondientes para fabricar películas poliméricas, láminas, bolsas, botellas, vasos de Styrofoam, platos, utensilios, paquetes de blíster, cajas, embalajes de paquetes, envolturas elásticas y retráctiles, fibras de plástico, fibras bicomponentes que comprenden dos o más polímeros, cintas, rafia, sacos tipo big-bag, artículos agrícolas tales como hilos de bramante agrícolas, películas de envoltura de fardos, películas de ensilaje, películas de mantillo, películas para pequeños invernaderos tipo túnel, bolsas para infusión intravenosa, cubiertas directas, cubiertas de invernadero, material no tejido, macetas para uso agrícola, geotextiles, cubiertas de vertedero, cubiertas industriales, cubiertas para desechos, bolsas para desechos, vertederos, laminado, cubiertas para piscinas, papel pintado, láminas de andamios temporales, películas de construcción, películas para tejados, películas de desalinización, baterías, conectores, vallas contra la erosión, cortinas para aves de corral, películas para erigir construcciones de refugios temporales, estructuras multicapa y/o multicomponente o similares.

45 Se prefiere un artículo de poliolefina para uso agrícola, preferiblemente una película, obtenida normalmente con la tecnología de extrusión por soplado. Es de particular interés una película monocapa o una película multicapa de tres, cinco o siete capas. La aplicación más importante de las películas de poliolefina en agricultura es como cubiertas para invernaderos y túneles para cultivar en un entorno protegido.

En determinadas realizaciones, una dimensión física del artículo es menor de 1 mm, especialmente menor de 0,8 mm y más preferiblemente menor de 0,6 mm. Esto se refiere a la dimensión física exterior más pequeña de un objeto sólido o una parte sólida de un objeto, que en el caso de una película sería el grosor. Esto también puede denominarse "dimensión física mínima". Las películas con tales dimensiones son altamente preferidas, especialmente películas con una dimensión física menor de 0,8 mm, preferiblemente menor de 0,6 mm. Además, para artículos multicapa, se prefiere que estos tengan una dimensión física mínima global (como el grosor de las películas multicapa) menor de 1 mm, especialmente menor de 0,8 mm y más preferiblemente menor de 0,6 mm (por ejemplo, varios artículos de película fina estratificados uno sobre otro o laminados juntos). Intervalos interesantes

son los de 20 a 1000 micrómetros, especialmente de 20 a 800 micrómetros y más preferiblemente de 20 a 600 micrómetros.

Para los artículos de la invención, se prefiere que pasen el ensayo de la norma DIN4102-Parte 1 (mayo de 1998)

Además, para el artículo de la invención se prefiere que el índice de rendimiento del artículo a partir de un ensayo de combustión vertical (VB) según la norma UL-94 sea V-0 cuando el artículo está en una forma de una barra moldeada por inyección de 125 mil.

Un aspecto adicional de la invención es una composición retardadora de la llama que comprende un éster de fosfonato de fórmula (1), tal como se definió anteriormente en el presente documento, una N-alcoxiamina impedida, tal como se definió anteriormente en el presente documento, y un cianurato de melamina.

- Tales composiciones pueden estar, por ejemplo, en forma de una mezcla madre. Tales mezclas madre pueden comprender el éster de fosfonato de fórmula (1) en una cantidad del 10% al 80%, especialmente del 20% al 70% y más preferiblemente del 30% al 60% en peso, el cianurato de melamina en una cantidad del 10% al 80%, especialmente del 20% al 70% y más preferiblemente del 30% al 60% en peso, y la N-alcoxiamina impedida en una cantidad del 1% al 50%, especialmente del 1% al 30% y más preferiblemente del 2% al 20% en peso.
- Tales mezclas madre pueden comprender opcionalmente además un agente de unión, como monoestearato de glicerol.

Tales composiciones de mezcla madre pueden comprender opcionalmente además una poliolefina. Tales composiciones de mezcla madre pueden comprender del 0% al 50%, especialmente del 0% al 30% y más preferiblemente del 0% al 20% en peso de poliolefina. Se da preferencia a mezclas madre que contienen poliolefina, que comprenden del 1% al 50%, especialmente del 1% al 30% y más preferiblemente del 1% al 20% en peso de poliolefina.

Además, las composiciones retardadoras de la llama anteriores también pueden comprender cantidades superiores de poliolefinas, de modo que es posible usar tales composiciones directamente para las preparaciones de artículos. Para tales composiciones retardadoras de la llama, las cantidades de los retardadores de la llama son tal como se facilitaron anteriormente para los sustratos de poliolefina.

En cuanto a las composiciones retardadoras de la llama, especialmente el éster de fosfonato de fórmula (1), la Nalcoxiamina impedida, el cianurato de melamina y la poliolefina, se aplican las definiciones y preferencias facilitadas anteriormente en el presente documento.

Un aspecto adicional de la invención es el uso de una composición que comprende un éster de fosfonato de fórmula (1) tal como se definió anteriormente en el presente documento, una N-alcoxiamina impedida, tal como se definió anteriormente en el presente documento, y un cianurato de melamina para aumentar la capacidad de retardo de la llama de las poliolefinas.

En cuanto a tales composiciones, especialmente el éster de fosfonato de fórmula (1), la N-alcoxiamina impedida, el cianurato de melamina y la poliolefina, se aplican las definiciones y preferencias facilitadas anteriormente en el presente documento.

Un aspecto adicional de la invención es una composición retardadora de la llama que comprende

un éster de fosfonato de fórmula (1) tal como se definió anteriormente en el presente documento, y

una N-alcoxiamina impedida de fórmula

20

25

35

(7),

40 en la que E₁ es alcoxilo C₁-C₁₈ o alcoxilo C₁-C₁₈ hidroxi-sustituido.

Se prefiere que la composición retardadora de la llama comprenda además de los compuestos de las fórmulas (1) y (7) una poliolefina. Tal composición que contiene poliolefina puede estar en forma de una mezcla madre, que

comprende los compuestos de las fórmulas (1) y (7) en la cantidad total de desde el 10% hasta el 90% en peso, basado en el peso total de la mezcla madre.

En cuanto a tales composiciones, especialmente el éster de fosfonato de fórmula (1), la N-alcoxiamina impedida de fórmula (7) y la poliolefina, se aplican las definiciones y preferencias facilitadas anteriormente en el presente documento. El compuesto de fórmula (7) es lo más preferiblemente 1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-4-octadecanoiloxi-2.2.6.6-tetrametilpropoxida.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención en mayor detalle. Todos los porcentajes y partes son en peso, a menos que se indique otra cosa.

Ejemplo 1: Rendimiento de capacidad de retardo de la llama de películas de polietileno que contienen diferentes combinaciones de retardadores de la llama.

a) Componente polimérico y estabilizador frente a la luz

Componente polimérico (LLDPE): LLDPE, DOWLEX™ SC 2108G, fabricante Dow

Estabilizador frente a la luz (LS): Chimassorb® 2020, fabricante BASF SE

b) Componentes retardadores de la llama

5

15

30

- FR-1: 1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-4-octadecanoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina
 - FR-2: Di-metil-difosfonato de pentaeritritol (disponible como AFLAMMIT® PCO 900 de THOR GROUP LIMITED)
 - FR-3: Cianurato de melamina (disponible como Melapur® MC de BASF SE)
 - c) Fabricación de la película de LLDPE
- A menos que se indique otra cosa, LLDPE, LS y los componentes retardadores de la llama correspondientes FR-1, FR-2 y FR- 3 se combinan en seco en las cantidades indicadas y luego se mezclan en estado fundido para dar lugar a gránulos en una prensa extrusora de doble husillo corrotatoria Berstorff 46D (prensa extrusora de doble husillo de tamaño de laboratorio, diámetro de husillo de 25 mm) a una temperatura máxima T_{máx} de 230ºC.
- Entonces se cuela la resina formulada completamente en forma de gránulos a una temperatura máxima $T_{máx}$ de 220° C para dar películas de 250 μ m usando un equipo de película colada Collin CR-136/350 acoplado con una prensa extrusora Collin E 30 M.
 - d) Rendimiento de la formulación como retardador de la llama

Se evaluaron las películas producidas según la norma DIN4102-Parte 1 (mayo de 1998). DIN4102-Parte 1: Se coloca la muestra verticalmente y se aplica la llama de encendido en el borde inferior de la muestra (ensayo de encendido de borde). La clasificación se basa en el tiempo para que las llamas se extiendan 150 mm de la muestra. Si la llama no alcanza la marca de referencia de 150 mm en el plazo de 20 s, la película sometida a ensayo pasa el ensayo y se clasifica B2. Si la llama alcanza la marca de referencia de 150 mm en el plazo de 20 s, la película sometida a ensayo no se clasifica (n.c.)

En las tablas 1 y 2 se facilitan las concentraciones de aditivos y el rendimiento de la muestra de película.

Tabla 1: Concentraciones de aditivos añadidos en la película colada de LLDPE

Composiciones comparativas (composiciones r	no según la presente invención): Ref. 1, 2, 3, 4, 5 y 6
Composiciones según la presente invención: In	ıv. 1 e Inv. 2
N.º de película	Aditivo*
Ref. 1	Sin FR
Ref. 2	2% de FR-1
Ref. 3	5% de FR-2
Ref. 4	5% de FR-3
Ref. 5	0,4% de FR-1 + 4,6% de FR-3
Ref. 6	2,5% de FR-2 + 2,5% de FR-3

Inv. 1	0,4% de FR-1 + 1,8% de FR-2 + 2% de FR-3				
Inv. 2	0,4% de FR-1 + 4,6% de FR-2				
* Estabilización de todas las películas con 0,2% de Chimassorb® 2020					

Tabla 2: Ensayo de llamas en películas de colada de LLDPE de 250 µm según la norma DIN 4102-Parte 1 modificada (encendido de borde)

	Ref. 1	Ref. 2	Ref. 3	Ref. 4	Ref. 5	Ref. 6	Inv.1	Inv. 2
LLDPE	100%	98%	95%	95%	95%	95%	95,8%	95%
FR-1		2%			0,4%		0,4%	0,4%
FR-2			5%			2,5%	1,8%	4,6%
FR-3				5%	4,6%	2,5%	2%	
Clasificación según la norma DIN4102-B2 con películas de 250 µm ^{a)}	no pasa	no pasa	pasa	no pasa	no pasa	no pasa	pasa	no pasa
Tiempo de combustión [s] ^{b)}	43	21	11	33	30	16	7	6
Longitud dañada [mm] ^{c)}	160	99	70	190	190	93	53	46
Encendido de papel por gotas de combustión ^{d)}	sí	sí	no	sí	sí	sí	no	no

a): Se clasifica "pasa" si las llamas no alcanzan la marca de medida de 150 mm en el plazo de 20 segundos tras la aplicación de la llama según la norma de ensayo DIN 4102-Parte 1.

Inv. 1 e Inv. 2 aumentan significativamente el rendimiento de FR de la composición en comparación con las composiciones comparativas Ref. 1, 2, 3, 4, 5 y 6. El tiempo de combustión y también la longitud dañada son considerablemente menores para Inv. 1 e Inv. 2, ambas pasan el ensayo según la norma DIN 4102-Parte 1, y ninguna gota de combustión enciende un papel colocado debajo de la muestra de ensayo.

Ejemplo 2: Rendimiento de capacidad de retardo de la llama de películas de polietileno que contienen diferentes combinaciones de retardadores de la llama.

5 a) Componente polimérico y estabilizador frente a la luz

Componente polimérico (LLDPE): LLDPE, DOWLEX™ SC 2108G, fabricante Dow

Estabilizador frente a la luz (LS): Chimassorb® 2020, fabricante BASF SE

- b) Componentes retardadores de la llama
 - FR-2: Di-metil-difosfonato de pentaeritritol (disponible como AFLAMMIT® PCO 900 de THOR GROUP LIMITED)
- 10 FR-3: Cianurato de melamina (disponible como Melapur® MC de BASF SE)
 - FR-4: Compuesto de fórmula (5) (disponible como Flamestab® NOR™ 116 FF de BASF SE)

b): El tiempo de combustión, en segundos, es la duración de las llamas tras la aplicación de la llama hasta la extinción de la llama.

c): La longitud dañada, en mm, es la parte vertical de la película que se quema tras la extinción de la llama.

d): Se clasifica "no" si las gotas fundidas y de combustión que han caído sobre el papel de filtro no encienden el papel colocado debajo de la muestra de ensayo según la norma de ensayo DIN 4102-Parte 1. "no" es la mejor calificación.

FR-5: Compuesto de fórmula (3) (disponible como Tinuvin® NOR™ 371 de BASF SE)

FR-6: Compuesto de fórmula (4)

c) Fabricación de la película de LLDPE

5

10

20

A menos que se indique otra cosa, LLDPE, LS y los componentes retardadores de la llama FR-2, FR-3, FR-4, FR-5 y FR-6 se combinan en seco en las cantidades indicadas y luego se mezclan en estado fundido para dar lugar a gránulos en una prensa extrusora de doble husillo corrotatoria Berstorff 46D (prensa extrusora de doble husillo de tamaño de laboratorio, diámetro de husillo de 25 mm) a una temperatura máxima T_{máx} de 230°C.

Entonces se cuela la resina formulada completamente en forma de gránulos a una temperatura máxima $T_{máx}$ de 220° C para dar películas de $250~\mu$ m usando un equipo de película colada Collin CR-136/350 acoplado con una prensa extrusora Collin E 30 M.

d) Rendimiento de la formulación como retardador de la llama

Se evaluaron las películas producidas según la norma DIN4102-Parte 1 (mayo de 1998). DIN4102-Parte 1: Se coloca la muestra verticalmente y se aplica la llama de encendido en el borde inferior de la muestra (ensayo de encendido de borde). La clasificación se basa en el tiempo para que las llamas se extiendan 150 mm de la muestra.

Si la llama no alcanza la marca de referencia de 150 mm en el plazo de 20 s, la película sometida a ensayo pasa el ensayo y se clasifica B2. Si la llama alcanza la marca de referencia de 150 mm en el plazo de 20 s, la película sometida a ensayo no se clasifica (n.c.)

En las tablas 3 y 4 se facilitan las concentraciones de aditivos y el rendimiento de la muestra de película

Tabla 3: Concentraciones de aditivos añadidos en la película colada de LLDPE

omposición inventiva: Inv. 3, Inv. 4 e Inv. 5	
N.º de película	Aditivo*
Ref. 1	Sin FR
Inv. 3	0,4% de FR-4 + 2% de FR-2 + 2% de FR-3
Inv. 4	0,4% de FR-5 + 2% de FR-2 + 2% de FR-3
Inv. 5	0,4% de FR-6 + 2% de FR-2 + 2% de FR-3

Tabla 4: Ensayo de llamas en películas de colada de LLDPE de 250 μm según la norma DIN 4102-Parte 1 modificada (encendido de borde)

	Ref. 1	Inv. 3	Inv. 4	Inv. 5
LLDPE	100%	95,6%	95,6%	95,6%
FR-2		2%	2%	2%
FR-3		2%	2%	2%
FR-4		0,4%		
FR-5			0,4%	
FR-6				0,4%
Clasificación según la norma DIN4102-B2 con películas de 250 μm ^{a)}	no pasa	pasa	pasa	pasa
Tiempo de combustión [s] ^{b)}	43	16	8	6
Longitud dañada [mm] ^{c)}	160	64	57	31

Encendido de papel por gotas de combustión ^{d)}	sí	no	no	no

- a): Se clasifica "pasa" si las llamas no alcanzan la marca de medida de 150 mm en el plazo de 20 segundos tras la aplicación de la llama según la norma de ensayo DIN 4102-Parte 1.
- b): El tiempo de combustión, en segundos, es la duración de las llamas tras la aplicación de la llama hasta la extinción de la llama.
- c): La longitud dañada, en mm, es la parte vertical de la película que se quema tras la extinción de la llama.
- d): Se clasifica "no" si las gotas fundidas y de combustión que han caído sobre el papel de filtro no encienden el papel colocado debajo de la muestra de ensayo según la norma de ensayo DIN 4102-Parte 1. "no" es la mejor calificación.

Las composiciones Inv. 3, 4 y 5, que no son según la invención y que son combinaciones de N-alcoxiaminas impedidas (FR-4 o FR-5 o FR-6) con di-metil-difosfonato de pentaeritritol (FR-2) y cianurato de melamina (FR-3), pasan el ensayo según la norma DIN 4102-Parte 1 y es eficaz para reducir el tiempo de combustión y la longitud dañada.

5

REIVINDICACIONES

1. Artículo retardador de la llama que comprende un sustrato de poliolefina que tiene aditivos incorporados en él, comprendiendo los aditivos:

un éster de fosfonato de fórmula

$$R_1$$
 O R_2 (1)

en la que R_1 y R_2 se seleccionan independientemente de un grupo que consiste en alquilo, alquilo opcionalmente sustituido, bencilo, bencilo opcionalmente sustituido, fenilo, fenilo opcionalmente sustituido, naftilo y naftilo opcionalmente sustituido,

un sinergista que comprende una N-alcoxiamina impedida, y

10 un cianurato de melamina,

5

15

en la que la N-alcoxiamina impedida es un compuesto de fórmula

(7),

en la que E1 es alcoxilo C1-C18 o alcoxilo C1-C18 hidroxi-sustituido, o

un compuesto de fórmula

(8),

en la que E_2 y E_3 son alcoxilo $C_1\text{-}C_{30}$, o un compuesto de fórmula

(9),

en la que E₄ y E₅ son alcoxilo C₁-C₃₀ o ciclohexiloxilo, o

un compuesto de fórmula

(10),

en la que

R₅ es alquilo C₁-C₄₀,

n es un número desde 1 hasta 10, y

W es un residuo de cera que comprende entre 50 y 1000 átomos de carbono, o un compuesto de fórmula

(10a)

en la que n es un número desde 1 hasta 50, y

W es un residuo de cera,

o en la que la N-alcoxiamina impedida contiene un resto de fórmula:

(11).

- 2. Artículo según la reivindicación 1, en la que el sustrato de poliolefina comprende un polímero seleccionado de un grupo que consiste en polipropileno, polietileno, y copolímeros o mezclas de los mismos.
- 3. Artículo según la reivindicación 2, en la que la poliolefina tiene uno o más polímeros adicionales incorporados en la misma, comprendiendo el uno o más polímeros adicionales poliestireno, poliamida, poliéster, policarbonato, resinas epoxídicas, poliuretano, o copolímeros o mezclas de los mismos.
 - 4. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que una dimensión física del artículo es menor de 1 mm.
 - 5. Artículo según la reivindicación 4, en el que el artículo es una película que tiene un grosor menor de 0,8 mm.
- $20 \hspace{0.5cm} \hbox{6. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que tanto R_1 como R_2 son metilo.}$

- 7. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la N-alcoxiamina impedida es un compuesto de fórmula (7).
- 8. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el éster de fosfonato de fórmula (1) está presente en una cantidad de desde el 0,02 hasta el 20% en peso, basado en el peso del artículo, la N-alcoxiamina impedida está presente en una cantidad de desde el 0,02 hasta el 20% en peso, basado en el peso del artículo, y el cianurato de melamina está presente en una cantidad de desde el 0,02 hasta el 20% en peso, basado en el peso del artículo.
- 9. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el índice de rendimiento del artículo a partir de un ensayo de combustión vertical (VB) según la norma UL-94 es V-0 cuando el artículo está en una forma de una barra moldeada por inyección de 3,175 mm.
- 10. Composición retardadora de la llama que comprende

un éster de fosfonato de fórmula

5

10

25

$$R_1$$
 O R_2 (1)

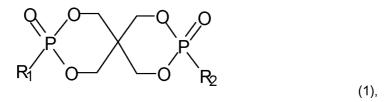
en la que R₁ y R₂ se seleccionan independientemente de un grupo que consiste en alquilo, alquilo opcionalmente sustituido, bencilo, bencilo opcionalmente sustituido, fenilo, fenilo opcionalmente sustituido, naftilo y naftilo opcionalmente sustituido,

una N-alcoxiamina impedida según la reivindicación 1, y

un cianurato de melamina.

- 11. Composición retardadora de la llama según la reivindicación 10, que comprende además una poliolefina.
- 20 12. Uso de una composición que comprende

un éster de fosfonato de fórmula



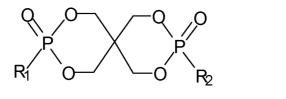
en la que R₁ y R₂ se seleccionan independientemente de un grupo que consiste en alquilo, alquilo opcionalmente sustituido, bencilo, bencilo opcionalmente sustituido, fenilo, fenilo opcionalmente sustituido, naftilo y naftilo opcionalmente sustituido,

una N-alcoxiamina impedida según la reivindicación 1, y

un cianurato de melamina

para aumentar la capacidad de retardo de la llama de las poliolefinas.

- 13. Composición retardadora de la llama que comprende
- 30 un éster de fosfonato de fórmula



(1),

en la que R_1 y R_2 se seleccionan independientemente de un grupo que consiste en alquilo, alquilo opcionalmente sustituido, bencilo, bencilo opcionalmente sustituido, fenilo, fenilo opcionalmente sustituido, naftilo y naftilo opcionalmente sustituido, y una N-alcoxiamina impedida de fórmula

$$H_3C$$
 CH_3
 CH_3

- 5 en la que E_1 es alcoxilo C_1 - C_{18} o alcoxilo C_1 - C_{18} hidroxi-sustituido.
 - 14. Composición retardadora de la llama según la reivindicación 13, que comprende además una poliolefina.