



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 276 075**

(51) Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)

C08L 23/02 (2006.01)

C08K 5/04 (2006.01)

C08K 5/57 (2006.01)

C08K 5/3462 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **03734687 .1**

(86) Fecha de presentación : **23.01.2003**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1470183**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **27.10.2004**

(54) Título: **Estabilización de poliolefina en contacto permanente con agua clorada.**

(30) Prioridad: **31.01.2002 EP 02405059**

(73) Titular/es: **Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
Klybeckstrasse 141
4057 Basel, CH**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.06.2007

(72) Inventor/es: **Kramer, Erich;
Oertli, Alfred, Georges y
Grob, Markus**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.06.2007

(74) Agente: **Isern Jara, Jorge**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Estabilización de poliolefina en contacto permanente con agua clorada.

5 El presente invento se refiere a composiciones que comprenden una poliolefina, especialmente un conducto poliolefínico, que está en contacto permanente con agua clorada, y un estabilizador seleccionado del grupo constituido por un ácido graso epoxidado o su éster y/o un compuesto de organoestaño.

10 En los cincuenta se utilizaron calidades de polietileno de forma global para empleo en aplicaciones de conducciones. Este evento de éxito todavía se comenta en la industria y los consumidores siguen disfrutando de los beneficios de esta tecnología. Si bien la vida garantizada de conductos de presión en uso es sobre 50 años, se acepta comúnmente que un conducto de presión de HDPE/MDPE bien diseñado y fabricado debería durar tanto como 100 años sin fallo. Con poblaciones del mundo cada vez mas crecientes y con contaminación intensificada se ha vuelto cada vez mas difícil suministrar a la gente con su demanda diaria de agua de bebida adecuadamente pura. Depuradoras de agua en 15 muchas regiones del mundo no pueden depender de métodos de filtración solo para la preparación de una calidad de agua perfecta sino que deben añadir cloración para tratar gérmenes y microorganismos.

20 Estudios de laboratorio prolongados relativos a la influencia del agua clorada sobre la expectativa de vida de conductos a presión llevados a cabo durante los últimos siete años ha evidenciado que aún una concentración muy pequeña de cloro en el agua puede tener un efecto perjudicial sobre la expectativa de vida de los conductos de presión. El conducto expuesto en agua no clorada muestra vidas mas prolongadas como de 10-30 veces mas duraderas que los mismos conductos expuestos a agua clorada. Este hallazgo ha llevado a ciertas preocupaciones a los productores de resina y conductos, así como a los gestores del suministro de agua.

25 La GB-A-2 305 180 describe una composición de moldeo de poliolefina que tiene estabilidad particularmente buena en contacto permanente con el agua. Las mezclas estabilizadores utilizadas son una mezcla seleccionada que comprende un fosfito o fosfonito orgánico y un grupo especialmente seleccionado de fenoles estéricamente impedidos o un cierto grupo de aminas estéricamente impedidas. En adición una mezcla de seleccionada de tres componentes que comprende un fosfito o fosfonito, un antioxidante fenólico y cierto grupo de aminas estéricamente impedidas es particularmente apropiado como estabilizadores para moldes de poliolefina que están en contacto permanente con el agua.

30 Se ha encontrado que un grupo específico de compuestos elegidos del grupo constituido por un ácido graso epoxidado o su éster y/o un compuesto de organoestaño es particularmente apropiado como estabilizador para moldes de poliolefina que están en contacto permanente con agua clorada.

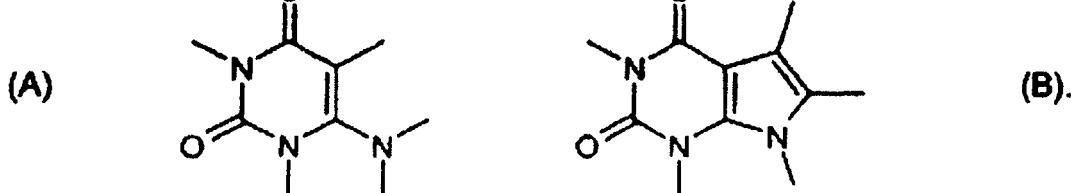
35 Por consiguiente el presente invento proporciona composiciones que comprenden

40 a) una poliolefina que está en contacto permanente con agua clorada, y

45 b) como estabilizador por lo menos un compuesto elegido del grupo constituido por

i) un ácido graso epoxidado que tiene 3 a 22 átomos de carbono o un alquil éster respectivo que tiene 1 a 18 átomos de carbono; y/o

50 ii) un compuesto que contiene por lo menos un radical de la fórmula A o B



60 Los ácidos grasos epoxidados y alquil ésteres de ácido graso como componente (b)(i) comprenden, por ejemplo, ácido oleico epoxidado, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido eurácico, ácido ricinolélico o ácido brasídico, que se están libres o esterificados con alcoholes monohidráticos o polihidráticos, tal como metanol, butanol, alcohol laurílico, alcohol octílico así como pentaeritritol, glicerol, etilen glicol, propilenglicol, butilen glicol, neopentil glicol, manitol o sorbitol. Dichos alcoholes polihidráticos pueden esterificarse de forma completa o parcial. El componente (b)(i) comprende también mezclas de ésteres de ácido graso superiores epoxidados, tal como aceite de semilla de algodón epoxidado, aceite de ricino, aceite de soja o aceite de oliva, sebo epoxidado o en particular aceite de soja epoxidado o aceite de linaza.

Estos compuestos se encuentran en el comercio, por ejemplo están disponibles varios aceites de soja con la marca Paraplex G-60 (RTM), Paraplex G-61 (RTM), Paraplex G-62 (RTM), Flexol (RTM), EPO (RTM) o Reoplast 392 (RTM). El octril estearato epoxidado (CAS: 106-84-3) se encuentra con la marca Drapex (RTM) (Crompton Vinyl Additives GmbH, Lampertheim, Alemania).

5 El componente (b)(i) es, de preferencia, una mezcla de ésteres de ácido graso epoxidado, por ejemplo aceite de ricino epoxidado o aceite de soja y en particular aceite de soja epoxidado o aceite de linaza.

10 El componente (b)(i) es mas preferentemente un éster de un ácido graso epoxidado que tiene 16 a 22 átomos de carbono o un alquil éster respectivo que tiene 6 a 10 átomos de carbono. Es de especial interés octil estearato epoxidado.

El componente (b)(ii) es de preferencia un compuesto de la fórmula A1 o B1

15



20

25 en donde
R₁₀, R₁₁, R₁₂ y R₁₃, independientemente uno de otro, son hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀, alquilo C₂-C₁₂ que está interrumpido por oxígeno; alquilo C₁-C₁₀ hidroxi sustituido; alquenilo C₃-C₆, cicloalquilo C₅-C₈, fenilo o fenilalquilo C₇-C₉,

30

R₁₄ es hidrógeno alquilo C₁-C₁₀ o fenilo, y

35

R₁₅ y R₁₆, independientemente uno de otro, son hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀, fenilo o fenil-alquilo C₇-C₉.

40

Alquilo con hasta 10 átomos de carbono es un radical de cadena ramificada o lineal tal como metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, ter-butilo, 2-etylbutilo, n-pentilo, isopentilo, 1-metilpentilo, 1,3-dimetilbutilo, n-hexilo, 1-metilhexilo, n-heptilo, isoheptilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo (ter-octilo), 1-metilheptilo, 3-metilheptilo, n-octilo, 2-etylhexilo, 1,1,3-trimetilhexilo, 1,1,3,3-tetrametilpentilo, nonilo o decilo. Uno de los significados preferidos de R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅ y R₁₆ es alquilo C₁-C₄.

45

Alquilo que tiene 2 a 12 átomos de carbono que está interrumpido por oxígeno puede estar mono- o polinterrumpido y es, por ejemplo, CH₃CH₂-O-CH₂CH₂- , CH₃CH₂-(O-CH₂CH₂-)₂O-CH₂CH₂- o CH₃CH₂-(O-CH₂CH₂-)₃O-CH₂CH₂-.

50

Alquilo hidroxil-sustituido con hasta 10 átomos de carbono que contiene, de preferencia, 1 a 3, en particular 1 o 2, grupos hidroxilo, es un radical ramificado o no ramificado, por ejemplo 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, 3-hidroxipropilo, 2,3-dihidroxipropilo, 2-hidroxibutilo, 2-hidroxifenilo, 2-hidroxipentilo, 2-hidroxihexilo, 2-hidroxihexilo, 2-hidroxiocitilo o 2,5,6-trihidroxihexilo. Se da preferencia a 2-hidroxietilo.

55

Cicloalquilo C₅-C₈ es, por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o ciclooctilo. Se da preferencia a ciclohexilo.

60

Fenilalquilo C₇-C₉ es, por ejemplo, bencilo, alfa-metil-bencilo, α,α -dimetilbencilo, 2-feniletilo, 2-metilbencilo, 3-metilbencilo, 4-metilbencilo, 2,4-dimetilbencilo o 2,6-dimetilbencilo.

Se prefieren también composiciones que comprenden como componente (b)(iii) un compuesto de la fórmula A1 o B1, en donde

65

R₁₀, R₁₁, R₁₂ y R₁₃ son, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquil-fenilo C₁-C₄ o bencilo,

R₁₄ es hidrógeno, metilo o etilo, y

R₁₅ y R₁₆ son, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo C₁-C₄, fenilo o bencilo.

65

Los compuestos que contienen por lo menos un radical de la fórmula A o B son conocidos y pueden prepararse con métodos conocidos como se describe, por ejemplo, en U.S. 5.770.643.

ES 2 276 075 T3

El componente (b) es apropiado para estabilizar poliolefinas que están en contacto permanente con agua clorada.

Ejemplos de poliolefinas son:

- 5 1. Polímeros de monoolefinas y diolefinas, por ejemplo polipropileno, poliisobutileno, polibut-1-eno, poli-4-metilpent-1-eno, polivinilciclohexano, polisopreno o polibutadieno, así como polímeros de cicloolefinas, por ejemplo de ciclopenteno o norborneno, polietileno (que opcionalmente puede reticularse), por ejemplo polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de alta densidad y alto peso molecular (HDPE-HMW), polietileno de alta densidad y ultra-alto peso molecular (HDPE-UHMW), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), (VLDPE) y (ULDPE).

Las poliolefinas, o sea los polímeros de monoolefinas ejemplificados en el párrafo precedente, de preferencia polietileno y polipropileno, pueden prepararse con métodos diferentes y especialmente los siguientes:

- 15 a) polimerización radicálica (normalmente bajo alta presión y a temperatura elevada).
- 20 b) polimerización catalítica utilizando un catalizador que contiene, normalmente, uno o mas de un metal de los grupos IVb, Vb, VIb o VIII de la Tabla Periódica. Estos metales tienen usualmente uno o mas de un ligando, típicamente óxidos, haluros, alcoholatos, ésteres, éteres, aminas, alquilos, alquenilos y/o arilos que pueden ser π - o σ -coordinados. Estos complejos metálicos pueden estar en la forma libre o fijados sobre sustratos, típicamente sobre cloruro de magnesio activado, cloruro de titanio (III), alúmina u óxido de silicio. Estos catalizadores pueden ser solubles o insolubles en el medio de polimerización. Los catalizadores pueden utilizarse de por sí en la polimerización o pueden utilizarse otros activadores, típicamente metal alquilos, metal hidruros, metil alquil haluros, metal alquil óxidos o metal alquil-oxanos, siendo dichos metales elementos de los grupos Ia, IIa y/o IIIa de la Tabla Periódica. Los activadores pueden modificarse convenientemente con otros grupos de éster, éter, amina o silil éter. Estos sistemas catalíticos se denominan usualmente, Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler(-Natta), TNZ (DuPont), metaloceno o catalizadores de un solo sitio (SSC).

- 30 2. Mezclas de los polímeros citados bajo 1), por ejemplo mezclas de polipropileno con poliisobutileno, polipropileno con polietileno (por ejemplo PP/HDPE, PP/LDPE) y mezclas de diferentes tipos de polietileno (por ejemplo LDPE/HDPE).

- 35 3. Copolímeros de monoolefinas y diolefinas entre sí o con otros monómeros vinílicos, por ejemplo copolímeros de etileno/propileno, polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) y sus mezclas con polietileno de baja densidad (LDPE), copolímeros de propileno/but-1-eno, copolímeros de propileno/isobutileno, copolímeros de etileno/but-1-eno, copolímeros de etileno/hexeno, copolímeros de etileno/metilpenteno, copolímeros de etileno/hepteno, copolímeros de etileno/octeno, copolímeros de etileno/vinilciclohexano, copolímeros de etileno/cicloolefina (por ejemplo etileno/norborneno como COC), copolímeros de etileno/1-olefinas, en donde la 1-olefina se genera *in-situ*; copolímeros de propileno/butadieno, copolímeros de isobutileno/isopreno, copolímeros de etileno/vinilciclohexeno, copolímeros de etileno/alquil acrilato, copolímeros de etileno/alquil metacrilato, copolímeros de etileno/vinil/acetato copolímeros de ácido etílico/acrílico y sus sales (ionómeros) así como terpolímeros de etileno con propileno y un dieno tal como hexadieno, diciclopentadieno o etiliden-norborneno; y mezclas de estos copolímeros entre sí y con polímeros citados en 1) antes, por ejemplo copolímeros de polipro-pileno/etileno-propileno, copolímeros de LDPE/etileno-vinilo (EVA), copolímeros de LDPE/etileno-ácido acrílico (EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA y copolímeros de polialquilenos/monóxido de carbono alternantes o aleatorios y sus mezclas con otros polímeros, por ejemplo poliamidas.

- 40 4. Resinas hidrocarbúricas (por ejemplo C₅-C₉) incluyendo sus modificaciones hidrogenadas (por ejemplo espesantes) y mezclas de polialquilenos y almidón.

50 Los homopolímeros y copolímeros de 1.)-4.) pueden tener cualquier estereoestructura incluyendo sindiotáctica, isotáctica, hemi-isotáctica o atáctica; en donde se prefieren los polímeros atácticos. Se incluyen también los polímeros de estereobloque.

55 Las poliolefinas preferidas son polietileno, polipropileno o polibutileno o sus copolímeros con una monoolefina o diolefina.

60 Debe hacerse particular mención de la acción del componente (b) frente a oxidación y degradación térmica de poliolefinas, como sucede durante el procesado de termoplastos. Las poliolefinas estabilizadas de este modo se distinguen en adición por excelente resistencia química al agua clorada con la que están en contacto permanente.

65 El componente (b) se adiciona, de preferencia, a la poliolefina que ha de estabilizadores en una cantidad entre 0,02 y 5%, en particular entre 0,05 y 1%, por ejemplo entre 0,05 y 0,6%, b asado en el peso del componente (a).

65 En adición a los componentes (a) y (b) las nuevas composiciones pueden comprender otros coestabilizadores (aditivos) tal como, por ejemplo, los siguientes:

1. Antioxidantes

- 1.1. *Monofenoles alquilados*, por ejemplo 2,6-di-ter-butil-4-metilfenol, 2-ter-butil-4,6-dimetilfenol, 2,6-di-ter-butil-4-etylfenol, 2,6-di-ter-butil-4-n-butilfenol, 2,6-di-ter-butil-4-isobutilfenol, 2,6-diciclopentil-4-metilfenol, 2-(alfa-metil-ciclohexil)-4,6-dimetilfenol, 2,6-dioctadecil-4-metilfenol, 2,4,6-triciclohexilfenol, 2,6-di-ter-butil-4-metoximetilfenol, nonilfenoles que son lineales o ramificados en las cadenas laterales, por ejemplo 2,6-di-nonil-4-metilfenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metilundec-1'-il)fenol, 2,4-di-metil-6-(1'-metilheptadec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metiltridec-1'-il)fenol y sus mezclas.
- 1.2. *Alquitiometilfenoles*, por ejemplo 2,4-dioctiltiometil-6-ter-butilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-metilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-etylfenol, 2,6-di-dode-ciltiometil-4-nonilfenol.
- 1.3. *Hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas*, por ejemplo 2,6-di-ter-butil-4-metoxifenol, 2,5-di-ter-butil-hidroquinona, 2,5-di-ter-amilhidroquinona, 2,6-difenil-4-octadecicloxfenol, 2,6-di-ter-butilhidroquinona, 2,5-di-terbutil-4-hidroxianisol, 3,5-di-terbutil-4-hidroxianisol, 3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil es-tearato, bis-(3,5-di-terbutil-4-hidroxifenil)adipato.
- 1.4. *Tocoferoles*, por ejemplo alfa-tocoferol, beta-tocoferol, gamma-tocoferol, delta-tocoferol y sus mezclas (Vitamina E).
- 1.5. *Tiodifenil éteres hidroxilados*, por ejemplo 2,2'-tiobis(6-ter-butil-4-metilfenol), 2,2'-tiobis(4-octilfenol), 4,4'-tiobis-(6-ter-butil-3-metilfenol), 4,4'-tiobis-(6-ter-butil-2-metilfenol), 4,4'-tiobis-(3,6-di-sec-amilfenol), 4,4'-bis(2,6-dimetil-4-hidroxifenil)disulfuro.
- 1.6. *Alquildenbisfenoles*, por ejemplo 2,2'-metilenbis(6-ter-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilenbis(6-ter-butil-4-etylfenol), 2,2'-metilenbis[4-metil-6-(alfa-metilciclohexil)fenol], 2,2'-metilenbis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metilenbis(6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metilenbis(4,6-di-ter-butilfenol), 2,2'-etildenbis(4,6-di-ter-butilfenol), 2,2'-etildenbis(6-ter-bu-til-4-isobutilfenol), 2,2'-metilenbis[6-(alfa-metilbencil)-4-nonilfenol], 2,2'-metilenbis[6-(alfa,alfa-dimetilbencil)-4-nonil-fenol], 4,4'-metilenbis(2,6-di-ter-butilfenol), 4,4'-metilen-bis(6-terbutil-2-metilfenol), 1,1-bis(5-ter-butil-4-hidroxi-2-metil-fenil))butano, 2,6-bis(3-ter-butil-5-metil-2-hidroxibencil)-4-metilfenol, 1,1,3-tris(5-ter-butilo-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 1,1-bis(5-ter-butil-4-hidroxi-2-metil-fenil)-3-n-dodecilmercaptopbutano, bis[3,3-bis(3'-terbutil-4'-hidroxifenil)-butirato] de etilenglicol, bis(3-ter-butil-4-hidroxi-5-metil-fenil)diclopentadieno, bis[2-(3'-tri-butil-2'-hidroxi-5'-metilbencil)-6-ter-butil-4-metil-fenil]tereftalato, 1,1-bis-(3,5-dimetil-2-hidroxifenil)butano, 2,2-bis-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(5-ter-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-4-n-dodecil-mercaptopbutano, 1,1,5,5-tetra-(5-ter-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)pentano.
- 1.7. *Compuestos O-, N- y S-bencilo*, por ejemplo 3,5,3',5'-tetra-ter-butil-4,4'-dihidroxidibencil éter, octadecil-4-hidroxi-3,5-dimetilbencilmercaptoacetato, tridecil-4-hidroxi-3,5-di-ter-butilbencilmercaptoacetato, tris(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)amina, bis(4-ter-butil-3-hidroxi-2, 6-dimetilbencil)ditiotereftalato, bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxiben-cil) sulfuro, iso-octil-3, 5-di-ter-butil-4-hidroxibencilmercaptoacetato.
- 1.8. *Malonatos hidroxibencilados*, por ejemplo dioctadecil-2,2-bis-(3,5-di-ter-butil-2-hidroxibencil)-malonato, di-octadecil-2-(3-ter-butil-4-hidroxi-5-metilbencil)-malonato, di-dodecilmercaptopoetil-2,2-bis-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)malonato, di[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]-2,2-bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)malonato.
- 1.9. *Compuestos hidroxibencilacos aromáticos*, por ejemplo 2,3,5-tris-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-tri-metil-benceno, 1,4-bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)-2,3,5,6-tetrametilbenceno, 2,4,6-tris(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)-fenol.
- 1.10. *Compuestos triazinicos*, por ejemplo 2,4-bis(octil-mercuento)-6-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-tria-zina, 2-octil-mercuento-4,6-bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercuento-4,6-bis(3,5-di-ter-bu-til-4-hidroxifenoxi)-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenoxi)-1,2,3-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-ter-bu-til-4-hidroxibencil)-isocianurato, 1,3,5-tris(4-ter-butil-3-hidroxi-2,6-dimetil-bencil)isocianurato, 2,4,-6-tris(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifeniletil)-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hexa-hidro-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris-(3,5-di-ciclohexil-4-hidroxibencil)isocianuarato.
- 1.11. *Bencilosfonatos*, por ejemplo dimetil-2,5-di-ter-butil-4-hidroxibencilosfonato, dietil-3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil-fosfonato, dioctadecil-3, 5-di-ter-butil-4-hidroxibencilosfona-to, dioctadecil-5-ter-butil-4-hidroxi-3-me-tilbencilosfonato, la sal cálctica del éster mono-etílico de ácido 3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencilosfónico.
- 1.12. *Acilaminofenoles*, por ejemplo 4-hidroxilauranilida, 4-hidroxiestearanilida, octil N-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxi-fenil)carbamato.
- 1.13. *Ésteres de ácido beta-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxi-fenil)propiónico* con alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexandiol, 1,9-nonandiol, etilenglicol, 1,2-propandiol, neopentilglicol, tioldietilenglicol, dietilenglicol, trietilen-glicol, pentaeritritol, tris(hidroxietil)isocianuarato,

N,N'-bis(hidroxietil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexandiol, tri-metilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabiciclo-[2.2.2]octano.

5 1.14. *Ésteres de ácido beta-(5-ter-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propiónico* con alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexandiol, 1,9-nonandiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neo-pentil glicol, tioldietilenglicol, dietilenglicol, trietylenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxietil)-isocianuarato, diamida de ácido N,N'-bis(hidroxietil)oxálico, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexandiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabiciclo[2.2.2]octano; 3,9-bis[2-{3-(3-terbutil-4-hidroxi-5-metilfenil)propioniloxy}-1,1-dimetiletil]-2,4,8-tetraoxaspiro[5.5]-undecano.

10 1.15. *Ésteres de ácido β-(3,5-diciclohexil-4-hidroxi-fenilpropiónico* con alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexandiol, 1,9-nonandiol, etilenglicol, 1,2-propandiol, neopentil-glicol, tioldietilenglicol, dietilenglicol, trietylenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxietil)iso-cianurato, N,N'-bis(hidroxietil)-oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexandiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabiciclo-[2.2.2]-octano.

20 1.16. *Ésteres de ácido 3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenilacético* con alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexandiol, 1,9-nonandiol, etilenglicol, 1,2-propandiol, neopentil-glicol, tioldietilenglicol, dietilenglicol, trietylenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxietil)iso-cianurato, N,N'-bis(hidroxietil)-oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexandiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabiciclo-[2.2.2]-octano.

25 1.17. *Amidas de ácido beta-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil)propiónico* por ejemplo N,N'-bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenilpropionil)hexametilendiamida, N,N'-bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenilpropionil) trimetilendiamida, N,N'-bis-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidrazina, N,N'-bis[2-(3-[3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil]propioniloxy)-ethyl]oxamida (Naurgard^RXL-1 suministrado por Uniroyal).

30 1.18. *Ácido ascórbico* (vitamina C).

35 1.19. *Antioxidantes amínicos*, por ejemplo N,N'-di-isopropil-p-fenilendiamina, N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, N,N'-bis-(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-etil-3-metil-pentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-metilheptil)-p-fenilendiamina, N,N'-diciclohexil-p-fenilendiamina, N,N'-difenil-p-fenilendiamina, N,N'-bis(2-naftil)-p-fenilen-diamina, N-iso-propil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1-metilheptil)-N'-fenil-p-fenilen-diamina, N-ciclohexil-N'-fenil-p-fenilendiamina, 4-(p-toluensulfamoil)-difenilamina, N,N'-dimetil-N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, difenilamina, N-alildifenilamina, 4-isopropoxi-difenilamina, N-fenil-1-naftilamina, N-(4-ter-octilfenil)-1-naftilamina, N-fenil-2-naftilamina, difenilamina octilada, por ejemplo p,p'-di-ter-octildifenilamina, 4-n-butylaminofenol, 4-butirilaminofenol, 4-nananoilaminofenol, 4-dodecanoil-aminofenol, 4-octadecanoil-aminofenol, bis(4-metoxi-fenil)amina, 2,6-di-ter-butil-4-dimetil-aminometilfenol, 2,4'-diaminodifenil-metanol, 4,4'-diaminodifenilmetano, N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-diaminodifenilmetano, 1,2-bis[(2-metilfenil)-amino]etano, 1,2-bis(fenilamino)propano, (o-tolil)biguanida, bis[4-(1',3'-dimetilbutil)fenil]amina, N-fenil-1-naftilamina ter-octilada, una mezcla de ter-butil/teroctildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de nonildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de dodecildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de isopropil/isoheoxidifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de ter-butildifenilaminas mono- y dialquiladas, 2,3-dihidro-3,3-dimetil-4H-1,4-benzotiacina, fenotiazina, una mezcla de ter-butil/ter-octilfenotiazinas mono- y dialquiladas, una mezcla de ter-octilfenotiazinas mono- y dialquiladas, N-alilfenotiazina, N,N,N',N'-tetrafenil-1,4-diaminobut-2-eno.

Absorbedores UV y estabilizadores de luz

50 2.1. *2-(2'-hidroxifenil)benzotriazoles*, por ejemplo 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol, 2-(3',5'-di-ter-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(5'-ter-butil-2'-hidroxi-fenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-(1,1,3,3-tetrametil-butil)fenil)-benzotriazol, 2-(3',5'-di-ter-butil-2'-hidroxifenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-ter-butil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-sec-butil-5'-ter-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-4'-octiloxifenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-ter-amil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3',5'-bis-(alfa,alfa-dimetil-bencil)-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3'-ter-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletif)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-ter-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxicarboniletif)fenil)benzotriazol, 2-(3'-ter-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletif)fenil)-benzotriazol, 2-(3'-dodecil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(3'-ter-butil-2'-hidroxi-5'-(2-isooctiloxicarboniletif)fenil-benzotriazol, 2,2'-metilen-bis[4-(1,1,3,3-te-trametilbutil)-6-benzotriazol-2-ilfenol]; el producto de trans-esterificación de 2-[3'-ter-butil-5'-(2-metoxi-carboniletif)-2'-hidroxifenil]-2H-benzotriazol con polietilenglicol 300; [R-CH₂CH₂-COO-CH₂CH₂]_n en donde R = 3'-ter-butil-4'-hidroxi-5'-2H-benzotriazol-2-ilfenilo, 2-[2'-hidroxi-3'-(alfa,alfa-dimetil-bencil)-5'-(1,1,2,2-tetra-metilbutil)-fenil]-benzotriazol; 2-[2'-hidroxi-3'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-5'-(alfa,alfa-dimetil-bencil)-fenil]benzotriazol.

65 2.2. *2-hidroxibenzofenonas*, por ejemplo los derivados 4-hidroxi, 4-metoxi, 4-octiloxi, 4-decilioxi, 4-dodecilioxi, 4-bencilioxi, 4,2',4'-trihidroxi y 2'-hidroxi-4,4'-dimetoxi.

2,3. *Ésteres de ácidos benzoicos sustituidos e insustituidos*, como, por ejemplo, 4-terbutilfenil salicilato, fenil salicilato, octilfenil salicilato, dibenzoilresorcinol, bis(4-ter-butilbenzoil)-resorcinol, benzoilresorcinol, 2,4-di-ter-butilfenil 3,5-di-ter-butil-4-hidroxibenzoato, hexadecil 3,5-di-ter-butil-4-hidroxibenzoato, octadecil 3,5-di-ter-butil-4-hidroxibenzoato, 2-metil-4,6-di-ter-butilfenil 3,5-di-ter-butil-4-hidroxibenzoato.

5

2.4. *Acrilatos*, por ejemplo alfa-ciano-beta,beta-difenilacrilato de etilo, alfa-ciano-beta,beta-difenilacrilato de isooctilo, alfa-carbometoxicianamato de metilo, alfa-ciano-beta-metil-p-metoxicinamato de metilo, alfa-ciano-beta-metil-p-metoxicinamato de butilo, alfa-carbometoxi-p-metoxicinamato de metilo y N-(beta-carbometoxi-beta-cianovinil)-2-metilindolina.

10

2.5. *Compuestos de níquel*, por ejemplo complejos de níquel de 2,2'-tio-bis-[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol], tal como el complejo 1:1 o 1:2, con o sin ligandos adicionales tal como n-butilamina, trietanolamina o N-ciclohexildietanolamina, dibutil-ditiocarbamato de níquel, sales de níquel de ésteres monoalquílicos, por ejemplo del éster metílico o etílico, del ácido 4-hidroxi-3,5-di-ter-butil-bencifosfónico, complejos de níquel de cetoximas, tal como de 15 2-hidroxi-4-metilfenilundecil cetoxima, complejos de níquel de 1-fenil-4-lauroil-5-hidroxipirazol, con o sin enlaces adicionales.

15

2.6. *Aminas estéricamente impedidas*, por ejemplo bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis(2,2,6,6-tetra-20 metil-4-piperidil)succinato, bis(1,2,2,6,6-pentametil(4-piperidil)sebacato, bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-pipe-ridil)-sebacato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil) n-butil-3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencilmalonato, el condensado de 1-(2-hidroxietil)-2,2,6,6-tetra-metil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico, condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-hexametilendiamina y 4-ter-octilamino-2,6-di-cloro-1,3,5-triacina, tris(2,2,6,6-te-25 trametil-4-piperidil)-nitrilo-triacetato, tetrakis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butantetra-carboxilato, 1,1'-(1,2-etandiil)-bis-(3,3,5,5-tetra-metilpiperazinona), 4-benzoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametil-25 piperidina, bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-2-n-butil-2-(2-hidroxi-3,5-di-ter-butilbencil)-malonato, 3-n-octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspido[4.5]-decan-2,4-diona, bis-(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-sebacato, bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)succinato, condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) hexa-metilendiamina y 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, el condensado de 2-cloro-4,6-bis(4-n-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-amino-propilamino)etano, el condensado de 2-cloro-4,6-di-(4-n-but-30 ilamino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-1,3,5-triacina y 1,2-bis(3-amino-propil-amino)etano, 8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetra-metil-1,3,8-triazaspido[4.5]decan-2,4-diona, 3-dodecil-1-(2,2,-6,6-tetrametil-4-piperidil)pirrolidin-2,5-diona, 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-penta-metil-4-piperidil)pirrolidin-2,5-diona, una mezcla de 4-hexadeciloxi- y 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, un condensado de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-hexametilendiamina y 4-ci-35 clohexilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, un condensado de 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina así como 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (CAS Reg. nº [136504-96-6]; un condensado de 1,6-hexandiamina y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triacina así como N,N-dibutilamina y 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (CAS Reg. Nº [192268-64-7]); N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimida, N-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimida, 2-undecil-7,7,9,9-tetrametil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-espiro-[4,5]decano, un producto de reacción de 7,7,9,9-tetrametil-2-ciclo-undecil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4,5]decano y epiclor-hidrina, 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidiloxi-carbo-nil)-2-(4-metoxifenil)eteno, N,N'-bis-formil-N,N'-bis-(2,2,6,6-tetra-metil-4-piperidil)hexametilendiamina, diés-ter de ácido 4-metoximetilenmalónico con 1,2,2,6,6-pentametil-4-hidroxipi-40 peridina, poli[metylpropil-3-oxi-4-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)]siloxano, producto de reacción de anhídrido-alfaolefina-copolímero de ácido maleico con 2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiperidina o 1,2,2,6,6-pentametil-4-aminopiperidina.

45

2.7. *Oxamidas* por ejemplo 4,4'-dioctiloxianilida, 2,2'-dioxetoxianilida, 2,2'-dioctiloxi-5,5'-di-ter-butil oxanilida, 2,2'-didodeciloxy-5,5'-di-ter-butil oxanilida, 2-ethoxy-2'-ethyl oxanilida, N,N'-bis(3-dimethyl-aminopropyl)-oxamida, 2-ethoxy-5-ter-butil-2'-ethyl oxanilida y su mezcla con 2-ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-ter-butil oxanilida, mezclas de oxanilidas o- y p-metoxi- y también de o- y p-ethoxy-di-sustituidas.

50

2.8. *2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triacinas*, por ejemplo 2,4,6-tris(2-hidrox-4-octiloxifenil)-1,3,5-triacina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimethylfenil)-1,3,5-triacina, 2-(2,4-dihidroxifenil)-4,6-bis(2,4-dimethylfenil)-1,3,5-traci-na, 2,4-bis(2-hidrox-4-propiloxifenil)-6-(2,4-dimethylfenil)-1,3,5-triacina, 2-(2-hidrox-4-octiloxifenil)-4,6-bis(4-me-tilfenil)-1,3,5-triacina, 2-(2-hidrox-4-dodeciloxyfenil)-4,6-bis(2,4-dimethylfenil)-1,3,5-triacina, 2-[2-hidrox-4-trideci-loxifenil]-4,6-bis(2,4-dimethylfenil)-1,3,5-triacina, 2-[2-hidrox-4-(2-hidrox-3-butiloxy-propoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-di-methylfenil)-1,3,5-triacina, 2-[2-hidrox-4-(2-hidrox-3-butiloxy-propoxi)-fenil]-4,6-bis(2,4-dimethyl)-1,3,5-triacina, 2-[2-hidrox-4-(2-hidrox-3-octiloxi-propiloxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimethyl)-1,3,5-triacina, 2-[4-(dodeciloxy/trideciloxy-2-hidroxipropoxi)-2-hidrox-fenil]-4,6-bis(2,4-dimethylfenil)-1,3,5-triacina, 2-[2-hidrox-4-(2-hidrox-3-dodeciloxy-pro-poxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimethylfenil)-1,3,5-triacina, 2-(2-hidrox-4-hexiloxi)fenil-4,6-difenil-1,3,5-triacina, 2-(2-hidroxi-4-metoxifenil)-4,6-difenil-1,3,5-triacina, 2,4,6-tris[2-hidrox-4-(3-butoxi-2-hidroxipropoxi)fenil]-1,3,5-triacina, 2-(2-hidroxifenil)-4-(4-metoxifenil)-6-fenil-1,3,5-triacina, 2-[2-hidrox-4-(3-(2-ethyl-hexil-1-oxi)-2-hidroxipropiloxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimethylfenil)-1,3,5-triacina.

65

3. *Desactivadores metálicos*, por ejemplo N,N'-difeniloxamida, N-salicilal-N'-saliciloil hidracina, N,N'-bis(sali-ciloil)-hidracina, N,N'-bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hidracina, 3-saliciloilamino-1,2,4-triazol, dihidra-zida de ácido bis(benciliden)oxálico, oxanilida, isoftaloil dihidrazida, sebaconil bisfenil-hidrazida, N,N'-diacetiladipol dihidrazida, N,N'-bis(saliciloil)oxalil dihidrazida, N,N'-bis(saliciloil)-tiopropionoil dihidrazida.

4. *Fosfitos y fosfonitos*, por ejemplo trifenil fosfito, difenil alquil fosfitos, fenil dialquil fosfitos, tris(nonil-fenil) fosfito, trilauryl fosfito, trioctadecil fosfito, distearil pentaeritritol difosfito, tris(2,4-di-ter-butil-fenil)fosfito, diisodecil pentaeritritol difosfito, bis(2,4-di-ter-butilfenil)pentaeritritol difosfito, bis(2,6-di-ter-butil-4-metilfenil)-pentaeritritol difosfito, diisodeciloxipentaeritritol difosfito, bis(2,4-di-ter-butil-6-metilfenil)-pentaeritritol difosfito, bis-(2,4,6-tri-ter-butilfenil)pentaeritritol difosfito, tris-tearil-sorbitol trifosfito, tetrakis(2,4-di-ter-butilfenil)-4,4'-difenilen difosfrito, 6-isooctiloxy-2,4,8,10-tetra-ter-butil-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-ter-butil-12-metil-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxa-fosfocina, bis(2,4-di-ter-butil-6-metilfenil)metilfosfito, bis(2,4-di-ter-butil-6-metilfenil)etilfosfito, 2,2',2"-nitrilo[trietil-tris(3,3',5,5'-tetra-ter-butil-1,1'-difenil-2,2'-diil)-fosfito], 2-etilhexil(3,3',5,5'-tetra-ter-butil-1,1'-difenil-2,2'-diil)-fosfito, 5-butil-5-etil-2-(2,4,6-tri-ter-butilfenoxi)-1,3,2-dioxafosfirano.

5 10 5. *Hidroxilaminas*, por ejemplo, N,N-dibencilmidroxilamina, N,N-dietilmidroxilamina, N,N-dioctilmidroxilamina, N,N-dilauryl-midroxilamina, N,N-ditetradecilmidroxilamina, N,N-dihexadecilmidroxilamina, N,N-dioctadecilmidroxilamina, N-hexadecil-N-octadecilmidroxilamina, N-heptadecil-N-octa-decilmidroxilamina, N,N-dialquilmidroxilamina derivados de aminas grasas de sebo hidrogenado.

15 20 6. *Nitronas*, por ejemplo N-bencil-alfa-fenil-nitrona, N-etil-alfa-metil-nitrona, N-octil-alfa-heptil-nitrona, N-lauril-alfa-undecil-nitrona, N-tetradecil-alfa-tridecil-nitrona, N-hexa-decil-alfa-pentadecil-nitrona, N-octadecil-alfa-hepta-decil-nitrona, N-hexadecil-alfa-heptadecil-nitrona, N-octadecil-alfa-pentadecil-nitrona, N-heptadecil-alfa-heptadecil-nitrona, N-octadecil-alfa-hexadecil-nitrona, derivado de nitrona de la N,N-dialquilmidroxilamina derivada de aminas grasas de sebo hidrogenado.

7. *Tiosinergistas*, por ejemplo dilauril tiодipropionato o distearil tiодipropionato.

25 8. *Captadores de peróxido*, por ejemplo ésteres de ácido beta-tiodipropiónico, por ejemplo los ésteres de laurilo, esteárilo, miristilo o tridecilo, mercaptobencimidazol o la sal de zinc de 2-mercaptobencimidazol, dibutilditio-carbamato de zinc, disulfuro de diotadecilo, tetrakis(beta-dodecil-mercaptopropionato de pentaeritritol).

30 9. *Estabilizadores de poliamida*, por ejemplo sales de cobre en combinación con yoduros y/o compuestos de fósforo y sales de manganeso divalente.

35 10. *Co-estabilizadores básicos*, por ejemplo melamina, polivinilpirrolidona, diciandiamida, trialil cianurato, derivados de urea, derivados de hidracina, aminas, poliamidas, poliuretanos, sales de metal alcalino y sales de metal alcalinotérreo de ácidos grasos superiores, por ejemplo esteáriato cálcico, esteáriato de zinc, behenato de magnesio, esteáriato de magnesio, ricinoleato sódico y palmitato potásico, pirocatecolato de antimonio o pirocatecolato de zinc.

40 11. *Agentes nucleantes convencionales*, por ejemplo sustancias inorgánicas tal como talco, óxidos metálicos tales como dióxido de titanio u óxido de magnesio, fosfatos, carbonatos o sulfatos de preferencia de metales alcalino-térreos; compuestos orgánicos tales como ácidos mono- o policarboxílicos y sus sales, por ejemplo ácido 4-ter-butilbenzoico, ácido adipico, ácido difenilacético, succinato sódico o benzoato sódico; compuestos poliméricos tales como copolímeros fónicos (ionómeros). Se prefieren especialmente 1,3:2,4-bis(3',4'-dimetilbenciliden)sorbitol, 1,3:2,4-di(parametildibenciliden)sorbitol, y 1,3:2,4-di(benciliden)sorbitol.

45 12. *Rellenos y agentes de refuerzo*, por ejemplo carbonato cálcico, silicatos, fibras de vidrio, bulbos de vidrio, asbestos, talco, caolín, mica, sulfato de bario, óxidos e hidróxidos metálicos, negro de humo, grafito, harina de madera y harinas o fibras de otros productos naturales, fibras sintéticas.

50 13. *Otros aditivos*, por ejemplo, plastificantes, lubricantes, emulgentes, pigmentos, aditivos reológicos, catalizadores, agentes de control de flujo, abrillantadores ópticos, agentes a prueba de llama, agentes antiestáticos y agentes de soplando.

55 14. *Benzofuranonas e indolinonas*, por ejemplo las descritas en US-A-432863, US-A-4338244, US-A-5175312, US-A-5216052, US-A-5252643, DE-A-4316611, DE-A-4316622, DE-A-4316876, EP-A-0589839 o EP-A-0591102 o 3-[4-(2-acetoxietoxi)fenil]-5,7-di-ter-butil-benzofuran-2-ona, 5,7-di-ter-butil-3-[4-(2-estearoiloxietoxi)-fenil]benzofuran-2-ona, 3,3'-bis[5,7-di-ter-butil-3-(4-[2-hidroxietoxi]fenil)benzofuran-2-ona], 5,7-di-ter-butil-3-(4-etoxy-fenil)benzofuran-2-ona, 3-(4-acetoxi-3,5-dimetilfenil)-5,7-di-ter-butil-benzofuran-2-ona, 3-(3,5-dimetil-4-pivaloiloxifenil)-5,7-di-ter-butil-benzofuran-2-ona, 3-(3,4-dimetilfenil)-5,7-di-ter-butil-benzofuran-2-ona, 3-(2,3-dimetilfenil)-5,7-di-ter-butil-benzofuran-2-ona.

60 Con la excepción de los rellenos y agentes de refuerzo (punto 12 de la lista), se adicionan los coestabilizadores a la poliolefina en, por ejemplo, en concentraciones de 0,01 a 10%, en particular 0,05 a 5%, por ejemplo de 0,05 a 1%, respecto al peso total de la poliolefina que ha de estabilizarse.

65 Los rellenos y agentes de refuerzo (apartado 12 de la lista), por ejemplo talco, carbonato cálcico, mica o caolín, se adicionan a las poliolefinas en concentraciones, por ejemplo, de 0,01 a 40%, basado en el peso total de las poliolefinas que han de estabilizarse.

ES 2 276 075 T3

Los rellenos y agentes de refuerzo (apartado 12 de la lista), por ejemplo hidróxidos metálicos, especialmente hidróxido de aluminio o hidróxido de magnesio, se adicionan a las poliolefinas en concentraciones, por ejemplo, de 0,01 a 60%, basado en el peso total de las poliolefinas que han de estabilizarse.

5 Se adiciona negro de humo como relleno a las poliolefinas en concentraciones, juiciosamente, de 0,01 a 5%, basado en el peso total de las poliolefinas que han de estabilizarse.

Se adicionan fibras de vidrio como agentes de refuerzo a las poliolefinas en concentraciones, juiciosamente, entre 10,01 y 20%, basado en el peso total de las poliolefinas que han de estabilizarse.

10 Otros aditivos preferidos son antioxidantes fenólicos, estabilizadores de la luz y/o estabilizadores de procesado. Estabilizadores de luz preferidos son aminas estéricamente impidiadas (HALS; apartado 2,6 de la lista). Estabilizadores de procesado preferidos son fosfitos y fosfonitos (apartado 4 de la lista).

15 Otras composiciones preferidas comprenden, e n adición a los componentes (a) y (b) también otros aditivos, especialmente sales de metal alcalinotérreo de ácidos grasos superiores, por ejemplo estearato de calcio o desactivadores metálicos, por ejemplo N,N'-bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidrazina [Irganox MD 1025 (RTM) (Ciba Specialty Chemicals Inc.) o N,N'-bis[2-(3-[3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil]propioniloxi)etil]oxamida [Naugard XL-1 (RTM) (Uniroyal).

20 El componente (b) y cualquier aditivo adicional utilizado se incorporan en la poliolefina con métodos conocidos, por ejemplo antes o durante el moldeo o alternativamente aplicando el componente disuelto o dispersado (b) a la poliolefina, de ser necesario con evaporación subsiguiente del disolvente. El componente (b) puede adicionarse también a las poliolefinas que han de estabilizarse en forma de un masterebatch en donde este componente está presente, en 25 una concentración de 2,5 a 25% en peso.

El componente (b) puede adicionarse también antes o durante la polimerización o antes de la reticulación.

30 El componente (b), con o sin otros aditivos, puede incorporarse en forma pura o encapsulado en ceras, aceites o polímeros en la poliolefina que ha de estabilizarse. El componente (b), con o sin otros aditivos, puede también rociarse sobre la poliolefina que ha de estabilizarse.

35 Es capaz de diluir otros aditivos (por ejemplo los aditivos convencionales indicados antes) o sus fusiones, de modo que pueden también rociarse sobre la poliolefina que ha de estabilizarse junto con estos aditivos. Un procedimiento particularmente ventajoso es la adición antes del rociado, durante la desactivación de los catalizadores de polimerización, en cuyo caso, por ejemplo, el vapor de desactivación puede utilizarse para el rociado.

40 En el caso de poliolefinas polimerizadas en forma esférica, puede ser ventajoso, por ejemplo, aplicar el componente (b), si se desea, junto con otros aditivos, mediante rociado.

45 Las poliolefinas estabilizadas de este modo pueden utilizarse en una amplia variedad de formas, en particular como moldeos de poliolefina de pared gruesa, que están en contacto permanente con agua clorada, por ejemplo conductos, geomembranas, cintas, perfiles o tanques.

50 Los moldeados de poliolefina preferidas de cada gruesa tienen un espesor de capa de 1 a 50 mm, en particular de 1 a 30 mm, por ejemplo de 2 a 10 mm.

55 El presente invento se refiere también a un procedimiento para estabilizar moldeos de poliolefina que están en contacto permanente con agua clorada, que comprende incorporar o aplicar a dichos moldeos por lo menos un componente (b).

De preferencia el moldeado de poliolefina es un conducto o geomembrana.

55 El término geomembrana se toma para significar laminado que se utiliza, por ejemplo, en vertederos y debe tener, por ejemplo, una vida de hasta 300 años.

Una modalidad preferida del presente invento es, por tanto, el empleo del componente (b) para estabilizar moldeados de poliolefina que están en contacto permanente con agua clorada.

60 Los ejemplos que siguen ilustran el invento con mayor detalle. Las partes y porcentajes se expresan en peso.

Ejemplo 1

Estabilización de conductos de poliolefina en contacto permanente con agua clorada

65 Las formulaciones de conductos se derivan de resina de base originalmente inestabilizada de una calidad de conducto PE100 que se encuentra en el comercio no coloreado [CRP 100 de Basell (antes Elenac), Frankfurt, Alemania]. Todas las formulaciones contienen 0,10% de estearato de calcio (Shell, Holanda), 0,074 de TiO₂ (Kronos 22577 de

ES 2 276 075 T3

KRONOS International, Inc., Leverkusen, Alemania) así como 0,120% de Microlen Blue 4 GNP (Ciba Specialty Chemicals Inc., Basel, Suiza) y 0,038% de Microlen Red RFT-195 (Ciba Specialty Chemicals Inc., Basel, Suiza). Los estabilizadores de conformidad con la Tabla 1 del presente invento se adicionan en forma de polvo sobre una mezcladora de 150 l Papenmeier TSHKKV 150 (Gunther Papenmeier KG, Paderborn, Alemania) durante 8 minutos. Las mezclas en polvo se extruyen sobre una extrusora de doble tornillo collin (Dr. Collin GmbH, Ebersberg, Alemania) con un diámetro de 35 mm y una longitud de los tornillos de 32D. Los compuestos se extruyen bajo nitrógeno con 140 rpm. Las cuatro matrices tienen un diámetro cada uno de 3 mm. Los compuestos se extruyen a 230°C con una temperatura de la masa de 239°C. La presión de fusión es de 66 bar. Los conductos se extruyen sobre una extrusora de tornillo simple de Krauss Maffei (Kraus Maffei, Siegburg, Alemania) con un diámetro de 60 mm y una L/D de 30 equipada con una estación de dosificación de Motan AG (Isny im Allgäu, Alemania) y un calibrage de vacío para calibrar los conductos. El vacío aplicado es de 0,6 bar. La dimensión del conducto tiene 12 mm de diámetro externo y un espesor de pared de 2,3 mm. El perfil de la temperatura elegido es 50, 185, 190, 195, 200°C lo que resulta en una temperatura de masa máxima de 240°C y una presión de masa de la matriz entorno de 360 bar. La velocidad de línea es de 6,7 a 6,8 m/min o entorno de 30 kg/hora. De todas las extrusiones se descartan los primeros 30 metros.

Todos los conductos se probaron respecto de uniformidad de formulación y producción utilizando inspección visual, métodos de tiempo de inducción de oxidación corriente (OIT, de conformidad con ASTM 3895-98) a través de la geometría del conducto y mediciones del espesor de pared.

El ensayo de los conductos con agua clorada se llevó a cabo con equipo de bucle de circulación de cloro especial. Todos los componentes en el bucle incluyen los dispositivos que se realizaron de titanio, PVDF u PTFE. En la unidad de dosificación de color se utilizaron componentes de PE, PVC y PP. El equipo de generación de cloro utilizó hipoclorito sódico.

Durante el periodo de prueba el valor medio de la concentración de cloro en la admisión del conducto fue de $3 \pm 0,1$ ppm. El flujo de volumen fue de 54 litros por hora, lo que corresponde a un caudal de flujo de 0,3 m/s para un conducto de 12 x 2 mm del volumen de agua total se intercambió de modo continuo cada hora.

Basado en los resultados de la prueba con agua clorada de 3 ppm a 105°C, 95°C y 85°C es posible derivar cálculos Arrhenius y las predicciones de tiempo de vida correspondientes para las formulaciones probadas de conformidad con ISO TR 9080.

35

(Tabla pasa a página siguiente)

40

45

50

55

60

65

ES 2 276 075 T3

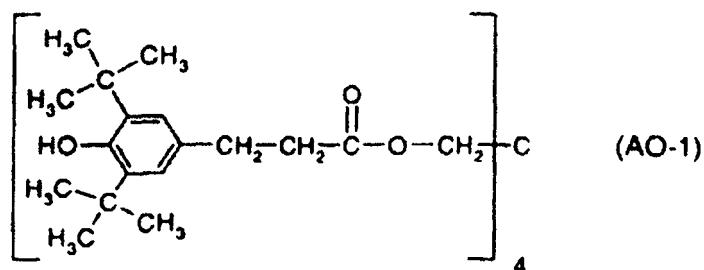
TABLA 1

Ejemplo	Estabilizador	Temp. en °C para operación de 50 años	Predicción del tiempo de vida. Años Cuando se opera a 20°C
1a ^{a)}	0,10 % Irganox 1010 ^{c)} 0,20 % Irgafos 168 ^{d)}	39,3	781
1b ^{a)}	0,10 % Irganox 1010 ^{c)} 0,20 % Irgafos 168 ^{d)} 0,20% Chimassorb 2020 ^{e)}	21,3	57
1c ^{b)}	0,10 % Irganox 1010 ^{c)} 0,20 % Irgafos 168 ^{d)} 0,20% Chimassorb 2020 ^{e)} 0,10 % Drapex ^{f)}	41,5	1295
1c ^{b)}	0,10 % Irganox 1010 ^{c)} 0,20 % Irgafos 168 ^{d)} 0,20% Chimassorb 2020 ^{e)} 0,10% Irgastab 17 MOK ^{g)}	43,4	1322

a) Ejemplo comparativo.

b) Ejemplo de conformidad con el invento

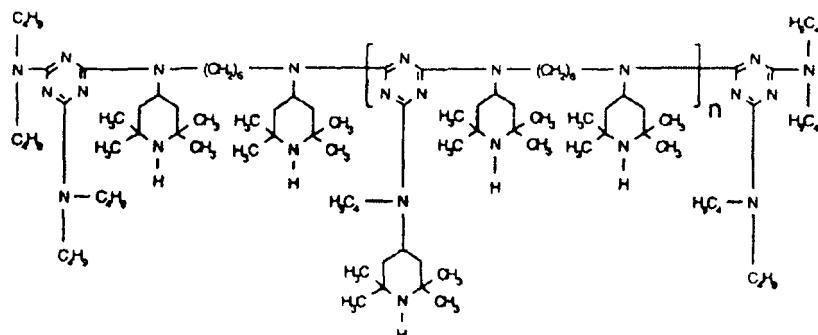
c) Irganox 1010 (RTM) (Ciba Specialty Chemicals) es pentaeritritil éster de ácido 3-(3,5-di-ter-butil-4-hidro-xifenilpropiónico de la fórmula AO-1



d) Irgafos 168 (RTM) (Ciba Specialty Chemicals) es tris(2,4-di-ter-butilfenil)fosfit.

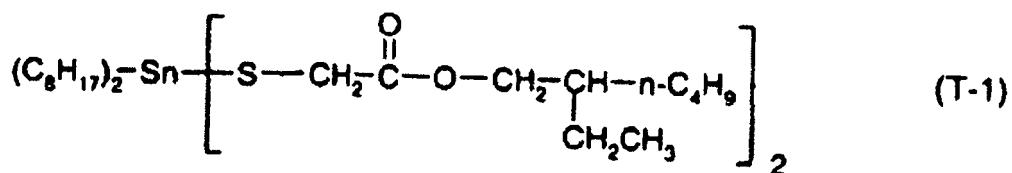
ES 2 276 075 T3

- e) Chimassorb 2020 (RTM) (Ciba Specialty Chemicals) es un estabilizador de luz de amina oligomérica impedida de bloque de la fórmula



con un peso molecular de 2600-3400. La preparación de Chimassorb 2020 se describe, por ejemplo, en el ejemplo 10 de U.S. 6.046.304.

- f) Drapex (RTM) (Crompton Vinyl Additives GmbH, Lampertheim, Alemania) es un octil estearato epoxidado (CAS: 106-84-3).
- g) Irgastab 17 MOK (RTM) (Crompton Vinyl Additives GmbH, Lampertheim, Alemania) es dioctilin-bis(2-ethylhexil-tioglicolato) de la fórmula T-1



35

40

45

50

55

60

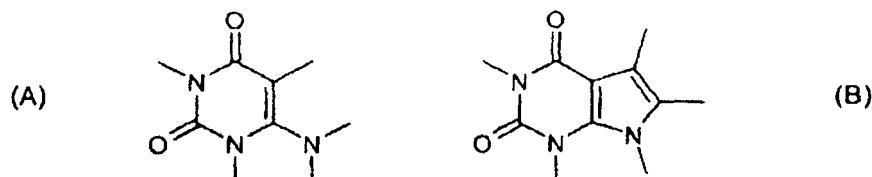
65

REIVINDICACIONES

1. Uso de por lo menos un compuesto estabilizador elegido del grupo constituido por

5 i) un ácido graso epoxidado que tiene 3 a 22 átomos de carbono o un alquil éster respectivo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono; y/o

10 ii) un compuesto que contiene por lo menos un radical de la fórmula A o B



15 20 para estabilizar moldeos de poliolefina que están en contacto permanente con agua clorada.

2. Uso de conformidad con la reivindicación 1, en donde el componente (b)(i) es un éster de un ácido graso epoxidado que tiene de 16 a 22 átomos de carbono o un alquil éster respectivo con 6 a 10 átomos de carbono.

25 3. Uso de conformidad con la reivindicación 1, en donde el componente (b)(ii) es un compuesto de la fórmula A1 o B1



30 en donde

40 R₁₀, R₁₁, R₁₂ y R₁₃, independientemente uno de otro, son hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀, alquilo C₂-C₁₂ que está interrumpido por oxígeno; alquilo C₁-C₁₀ hidroxi sustituido; alquenilo C₃-C₆, cicloalquilo C₅-C₈, fenilo o fenilalquilo C₇-C₉,

45 R₁₄ es hidrógeno alquilo C₁-C₁₀ o fenilo, y

R₁₅ y R₁₆, independientemente uno de otro, son hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀, fenilo o fenil-alquilo C₇-C₉.

50 4. Uso de conformidad con la reivindicación 1, en donde la poliolefina es polietileno, polipropileno o polibutileno o un copolímero respectivo con una monoolefina o diolefina.

55 5. Uso de conformidad con la reivindicación 1, en donde el compuesto estabilizador está presente en una cantidad de 0,02 a 5%, basado en el peso de la poliolefina.

6. Uso de conformidad con la reivindicación 1, que comprende en adición, además de los compuestos estabilizadores, otros aditivos.

7. Uso de conformidad con la reivindicación 6, que comprende como otros aditivos antioxidantes fenólicos, estabilizadores de luz y/o estabilizadores de procesado.

60 8. Uso de conformidad con la reivindicación 1, en donde el moldeo de poliolefina es un conducto o geomembrana.

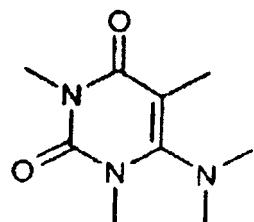
9. Un conducto de poliolefina o geomembrana de poliolefina que está en contacto permanente con agua clorada que comprende como estabilizador por lo menos un compuesto elegido del grupo constituido por

65 i) un ácido graso epoxidado que tiene 3 a 22 átomos de carbono o un alquil éster respectivo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono; y/o

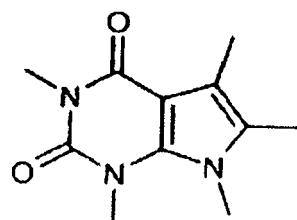
ES 2 276 075 T3

ii) un compuesto que contiene por lo menos un radical de la fórmula A o B

5
(A)



10
(B).



15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65