

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 576 604**

51 Int. Cl.:

C08L 23/02 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

C08J 3/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.10.2007 E 07818670 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2016 EP 2079779**

54 Título: **Composición de productos activos a base de ceras metalocénicas-poliolefínicas para la obtención de materiales sintéticos estabilizados, sólidos a la luz**

30 Prioridad:

10.10.2006 DE 102006047854

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

08.07.2016

73 Titular/es:

**CLARIANT INTERNATIONAL LTD (100.0%)
Rothausstrasse 61
4132 Muttenz, CH**

72 Inventor/es:

KLING, REINHOD

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 576 604 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de productos activos a base de ceras metalocénicas-poliolefinicas para la obtención de materiales sintéticos estabilizados, sólidos a la luz

5 La presente invención se refiere a composiciones de productos activos constituidas por agentes antisolares, en especial filtros UV, y ceras, así como su obtención y empleo.

Se entiende por estabilizadores UV las más diversas clases de productos, como por ejemplo filtros UV, productos HALS (hindered amine light stabilizer), o también agentes de extinción.

10 Las composiciones de productos activos según la invención contienen ceras, que se obtuvieron por medio de catalizadores metalocénicos, que presentan un bajo punto de goteo, una transparencia elevada y una baja viscosidad. Mediante el empleo de estas ceras se facilita la incorporación de estabilizadores UV, las temperaturas de proceso se pueden mantener claramente más reducidas, de modo que es posible una carga claramente más elevada que hasta ahora, y se puede prescindir de un soporte polímero.

El documento JP 2005054019 describe la obtención de piezas externas de automóviles, que contienen filtros UV y HALS en fracciones de hasta 15 partes, así como hasta 5 partes de antioxidantes.

15 El documento CN 1174855 da a conocer la obtención de una mezcla madre de poliolefinas, que contiene sensibilizadores lumínicos, protectores lumínicos, antioxidantes y almidón.

En el documento CN 1109479 se describe la obtención de una mezcla madre antienviejecimiento a base de poliolefinas, en la que se añaden agentes auxiliares de proceso hasta un 2,5 % en peso, hasta un 5 a un 20 % en peso de sebacatos, y un 1 a un 10 % en peso de tris-fosfitos.

20 En las solicitudes indicadas se añaden aditivos, filtros UV y productos HALS solo hasta aproximadamente un 25 % en peso, en la bibliografía no se encuentran datos de adición más elevados. Una posibilidad de aumentar las cantidades de adición sería agitar agentes antisolares líquidos o de bajo punto de fusión con una materia prima altamente porosa, de obtención costosa, e introducir los mismos en el producto con ayuda de vacío. Este proceso muy especial conduce a costes claramente más elevados, y está limitado en su aplicabilidad.

25 Las mezclas madre UV obtenidas con procedimientos habituales contienen habitualmente un máximo de un 10 % en peso de productos UV o HALS. Debido a la diferencia de viscosidad, cantidades de adición más elevadas pueden conducir a problemas de incorporación, a una distribución no homogénea de los componentes, y a propiedades mecánicas reducidas, como por ejemplo menor resistencia de hebra de las mezclas madre producidas.

30 Una posibilidad de aumentar el contenido en productos activos en la mezcla madre sería el empleo de polímeros especiales de baja viscosidad, que son elaborables, por consiguiente, a menores temperaturas, y permiten la incorporación de cantidades de aditivos más elevadas. Por regla general se puede asignar polímeros técnicos que presentan esta propiedad al sector de precio elevado.

35 La tarea de la presente invención consistía en obtener composiciones de productos activos con una fracción lo más elevada posible de estabilizadores UV, y efectuar de este modo la obtención de componentes de materiales sintéticos con alta estabilidad térmica, bajas tendencias a la decoloración, así como buen comportamiento a largo plazo, de manera ventajosa desde el punto de vista económico y ecológico, y obtener de este modo productos de alta calidad. Además, tales composiciones se pueden incorporar en una gran pluralidad de polímeros con diferente composición química, ya que se producen menos problemas de compatibilidad debido a la menor cantidad de material soporte (la cera). El componente ceráceo posibilita además una incorporación y distribución más fácil de la composición de productos activos en los polímeros.

40 Entre las ceras se diferencian esencialmente dos grupos: ceras obtenidas bajo empleo de catalizadores metalocénicos (ceras metalocénicas), y aquellas obtenidas por otra vía, como por ejemplo mediante una reacción de síntesis por medio de otros catalizadores, o también obtenidas, por ejemplo, mediante reacciones de degradación de polímeros.

45 Sorprendentemente, ahora se descubrió que las ceras de poliolefina, en especial ceras de polipropileno, obtenidas con ayuda de catalizadores metalocénicos, son apropiadas de modo especialmente ventajoso como soporte para estabilizadores UV, mediante lo cual son posibles cargas claramente más elevadas que hasta ahora.

Según la invención, este problema se soluciona al incorporarse estabilizadores UV en una cera metalocénica o una mezcla de diversas ceras metalocénicas, que contienen opcionalmente una o varias ceras y/o polímeros no metalocénicos, estando constituida la fracción predominante por cera metalocénica. Estos tipos de cera empleados según la invención están caracterizados por que se obtuvieron en presencia de catalizadores metalocénicos.

Por lo tanto, es objeto de la presente invención una composición de productos activos sólidos a la luz, que contiene

- i) uno o varios estabilizadores UV,
- ii) una o varias ceras metalocénicas-poliiolefinicas,
- iii) opcionalmente una o varias ceras seleccionadas a partir de ceras no metalocénicas-poliiolefinicas polares y apolares,
- iv) en caso dado uno o varios homo- y/o copolímeros de etileno y/o propileno,

caracterizada por que contiene estabilizadores UV en una cantidad de al menos un 10 a un 90 % en peso, y al menos un 10 % en peso de cera, referido respectivamente al peso total de la composición. En la forma de ejecución preferente, la cera contiene al menos un 50 % en peso de cera de polipropileno-metaloceno, referido al peso de la fracción de cera total.

Además de la cera metalocénica-poliiolefinica, la composición según la invención puede contener preferentemente una o varias ceras de copolímero de metaloceno adicionales, constituidas por propileno y un 0,1 a un 50 % de etileno y/o un 0,1 a un 50 % de al menos un 1-alqueno ramificado o no ramificado con 4 a 20 átomos de carbono, con un punto de goteo (anillo/esfera) entre 80 y 170°C. Las ceras metalocénicas empleadas según la invención presentan una viscosidad en fusión, medida a una temperatura de 170°C, en el intervalo de 40 a 8000 mPa.s, preferentemente de 45 a 35000 mPa.s, de modo especialmente preferente de 50 a 1000 mPa.s.

Las ceras, o bien los homo- y/o copolímeros de etileno y/o propileno de los componentes ii), iii) y iv) se funden a una temperatura en el intervalo de 80 a 170°C.

Las ceras obtenidas en presencia de metaloceno como catalizador son sensible o completamente amorfas, y en caso necesario pueden presentar modificación polar.

Como ceras no metalocénicas-poliiolefinicas son apropiadas ceras no metalocénicas apolares, pero también polares, seleccionadas a partir de ceras oxídicas y no oxídicas, con un punto de goteo en el intervalo de 90 a 130°C, y una viscosidad de menos de 30000 mPa.s, preferentemente menor que 15000 mPa.s, a una temperatura de 140°C.

Como ceras no metalocénicas-poliiolefinicas entran en consideración homopolímeros de etileno o 1-olefinas superiores con 3 a 10 átomos de carbono, o sus copolímeros entre sí. Las ceras de poliiolefina presentan preferentemente un peso molecular promedio en peso M_w entre 1000 y 20000 g/mol, y un peso molecular promedio en número M_n entre 500 y 15000 g/mol.

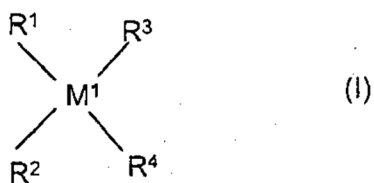
Además se pueden emplear ventajosamente copolímeros y/o homopolímeros de etileno y/o propileno como compatibilizador en la composición según la invención. Como copolímeros de etileno, en este caso entran en consideración, por ejemplo, copolímeros de etileno-metilo-acrilato, copolímeros de etileno-etilo-acrilato, copolímeros de etileno-butilo-acrilato o copolímeros de etileno-vinilo-acetato. Como copolímeros de propileno son apropiados en especial copolímeros de etileno-metilo-acrilato. Estos productos poseen típicamente un punto de reblandecimiento de menos de 60°C, una temperatura de fusión de menos de 100°C, una fracción de comonomeros de un 10 a un 20 %, así como un índice de fusión a 190°C y 2,16 kg de 1 a 10 g/10 min. En la siguiente descripción, éstos se denominan "copolímeros de etileno o propileno".

Mezclas preferentes según la invención contienen un 10 a un 90 % en peso de agentes antisolares, preferentemente un 15 a un 85 % en peso, en especial un 25 a un 85 % en peso, así como un 10 a un 90 % en peso, preferentemente un 15 a un 85 % en peso de una cera metalocénica-poliiolefinica. Adicionalmente pueden estar contenidos otros estabilizadores, pigmentos orgánicos y/o inorgánicos aditivos, cargas, como silicatos, nanoarcillas, ácidos silícicos, zeolitas, entre un 0 y un 30 % en peso. Se encuentra una lista de aditivos apropiados, a modo de ejemplo, en "Plastics Additives Handbook", 5ª edición (2000), editorial Hanser.

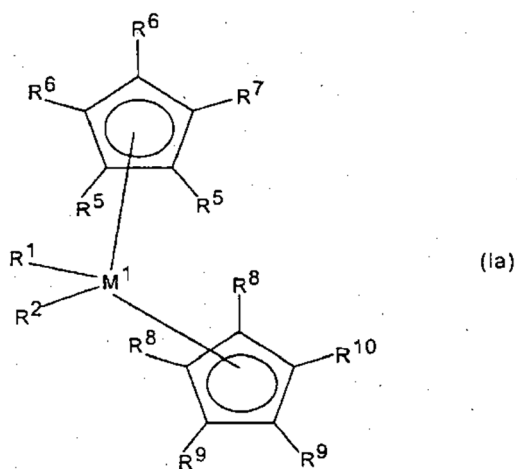
En una forma de ejecución preferente, la composición según la invención contiene un 10 a un 90 % en peso, preferentemente un 15 a un 85 % en peso de cera metalocénica-poliiolefinica, un 0 a un 30 % en peso, preferentemente un 0,1 a un 25 % en peso de una o varias ceras no metalocénicas y/o homo- y/o copolímeros de etileno y/o propileno, un 10 a un 90 % en peso, preferentemente un 15 a un 85 % en peso de uno o varios

estabilizadores UV, y un 0 a un 30 % en peso de otras cargas, pigmentos o aditivos.

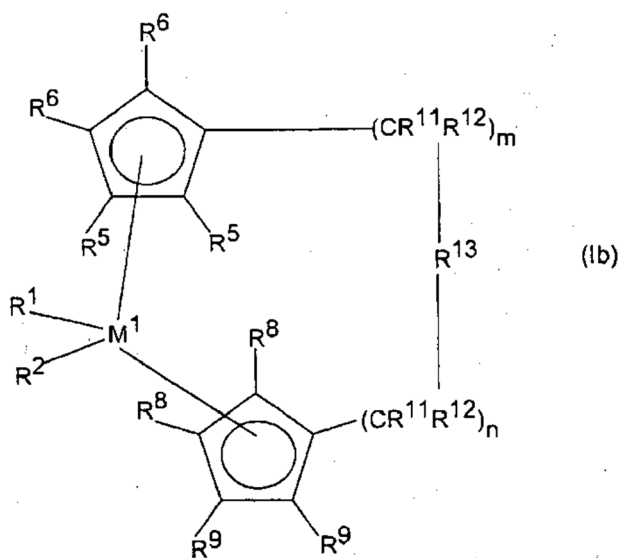
Para la obtención de las ceras metalocénicas-polioléfinicas empleadas según la invención se emplean compuestos metalocénicos de la fórmula I.



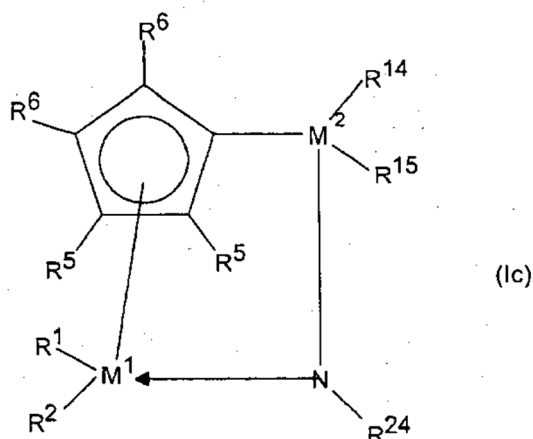
5 Esta fórmula comprende también compuestos de la fórmula Ia



de la fórmula Ib



y de la fórmula Ic

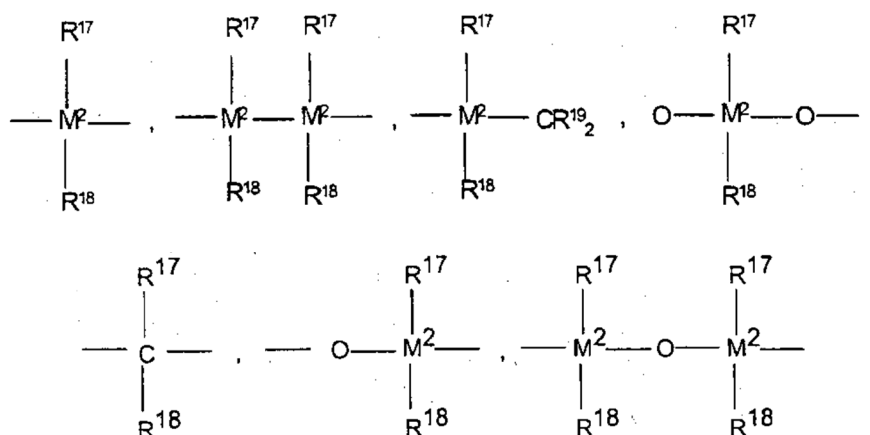


En las fórmulas I, Ia y Ib, M1 es un metal del grupo VIb, Vb o VIb del sistema periódico, a modo de ejemplo titanio, circonio, hafnio, vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno, wolframio, preferentemente titanio, circonio, hafnio. R¹ y R² son iguales o diferentes, y significan un átomo de hidrógeno, un grupo C₁-C₁₀, preferentemente C₁-C₃-alquilo, en especial metilo, un grupo C₁-C₁₀⁻, preferentemente C₁-C₃-alcoxi, un grupo C₆-C₁₀, preferentemente C₆-C₈-arilo, un grupo C₆-C₁₀⁻, preferentemente C₆-C₈-ariloxi, un grupo C₂-C₁₀, preferentemente C₂-C₄-alqueniilo, un grupo C₇-C₄₀⁻, preferentemente C₇-C₁₀-arilalquilo, un grupo C₇-C₄₀⁻, preferentemente C₇-C₁₂-alquilarilo, un grupo C₈-C₄₀⁻, preferentemente C₈-C₁₂-arilalqueniilo, o un átomo de halógeno, preferentemente cloro.

R³ y R⁴ son iguales o diferentes, y significan un resto hidrocarburo mono- o polinuclear, que puede formar una estructura tipo sándwich con el átomo central M¹. R³ y R⁴ son preferentemente ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, benzoindenilo o fluorenilo, pudiendo portar los cuerpos básicos otros sustituyentes adicionales, o estar puenteados entre sí. Además, uno de los restos R³ y R⁴ puede ser un átomo de nitrógeno sustituido, teniendo R²⁴ el significado de R¹⁷, y siendo preferentemente metilo, terc-butilo o ciclohexilo.

R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ son iguales o diferentes, y significan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, preferentemente un átomo de flúor, cloro o bromo, un grupo C₁-C₁₀⁻, preferentemente C₁-C₄-alquilo, un grupo C₆-C₁₀⁻, preferentemente C₆-C₈-arilo, un grupo C₁-C₁₀⁻, preferentemente C₁-C₃-alcoxi, un grupo -NR¹⁶₂⁻, -SR¹⁶⁻, OSiR¹⁶₃⁻, -SiR¹⁶₃⁻ o -PR¹⁶₂⁻, donde R¹⁶ es un grupo C₁-C₁₀, preferentemente C₁-C₃-alquilo o C₆-C₁₀⁻, preferentemente C₆-C₈-arilo, o en el caso de restos que contienen Si o P también un átomo de halógeno, preferentemente un átomo de cloro, o respectivamente dos restos adyacentes R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ o R¹⁰ forman un anillo con los átomos de C que los unen. Ligandos especialmente preferentes son los compuestos sustituidos de los cuerpos básicos ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, benzoindenilo o fluorenilo.

R¹³ es



=BR¹⁷, =AIR¹⁷, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO₂, =NR¹⁷, =CO, =PR¹⁷ o =P(O)R¹⁷, siendo R¹⁷, R¹⁸ y R¹⁹ iguales o diferentes, y significando un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, preferentemente un átomo de flúor, cloro o bromo, un grupo C₁-C₃₀⁻, preferentemente C₁-C₄-alquilo, en especial metilo, un grupo C₁-C₁₀-fluoralquilo,

preferentemente un grupo CF_3 , un grupo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -fluorarilo, preferentemente un grupo pentafluorfenilo, un grupo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -arilo, preferentemente $\text{C}_6\text{-C}_8$ -arilo, un grupo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -, preferentemente $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alcoxi, en especial un grupo metoxi, un grupo $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -, preferentemente $\text{C}_2\text{-C}_4$ -alqueno, un grupo $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -, preferentemente un grupo $\text{C}_7\text{-C}_{10}$ -aralquilo, un grupo $\text{C}_8\text{-C}_{40}$ -, preferentemente un grupo $\text{C}_8\text{-C}_{12}$ -arilalqueno, o un grupo $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -, preferentemente $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ -alquilarilo, o R^{17} y R^{18} o R^{17} y R^{19} forman en cada caso un anillo junto con los átomos que los unen.

M^2 es silicio, germanio o estaño, preferentemente silicio y germanio. R^{13} es preferentemente $=\text{CR}^{17}\text{R}^{18}$, $=\text{SiR}^{17}\text{R}^{18}$, $=\text{GeR}^{17}\text{R}^{18}$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $=\text{SO}$, $=\text{PR}^{17}$ o $=\text{P}(\text{O})\text{R}^{17}$.

R^{11} y R^{12} son iguales o diferentes, y tienen el significado citado para R^{17} , m y n son iguales o diferentes y significan cero, 1 o 2, preferentemente cero o 1, siendo m más n cero, 1 o 2, preferentemente cero o 1.

10 R^{14} y R^{15} tienen el significado de R^{17} y R^{18} .

Son ejemplos de metallocenos apropiados:

15 dicloruro de bis(1,2,3-trimetilciclopentadienil)circonio,
dicloruro de bis(1,2,4-trimetilciclopentadienil)circonio,
dicloruro de bis(1,2-dimetilciclopentadienil)circonio,
dicloruro de bis(1,3-dimetilciclopentadienil)circonio,
dicloruro de bis(1-metilindenil)circonio,
dicloruro de bis(1-n-butil-3-metil-ciclopentadienil)circonio,
dicloruro de bis(2-metil-4,6-di-i-propil-indenil)circonio,
dicloruro de bis(2-metilindenil)circonio,
20 dicloruro de bis(4-metilindenil)circonio,
dicloruro de bis(5-metilindenil)circonio,
dicloruro de bis(alquilciclopentadienil)circonio,
dicloruro de bis(alquilindenil)circonio,
dicloruro de bis(ciclopentadienil)circonio,
25 dicloruro de bis(indenil)circonio,
dicloruro de bis(metilciclopentadienil)circonio,
dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)circonio,
dicloruro de bis(octadecilciclopentadienil)circonio,
dicloruro de bis(pentametilciclopentadienil)circonio,
30 dicloruro de bis(trimetilsililciclopentadienil)circonio,
bisciclopentadienilcirconiodibencilo,
bisciclopentadienilcirconiodimetilo,
dicloruro de bistetrahidroindenilcirconio,
dicloruro de dimetilsilil-9-fluorenilciclopentadienilcirconio,
35 dicloruro de dimetilsilil-bis-1-(2,3,5-trimetilciclopentadienil)circonio,
dicloruro de dimetilsilil-bis-1-(2,4-dimetil-ciclopentadienil)circonio,
dicloruro de dimetilsilil-bis-1-(2-metil-4,5-benzoindenil)circonio,
dicloruro de dimetilsilil-bis-1-(2-metil-4-etilindenil)circonio,
dicloruro de dimetilsilil-bis-1-(2-metil-4-i-propilindenil)circonio,
40 dicloruro de dimetilsilil-bis-1-(2-metil-4-fenilindenil)circonio,
dicloruro de dimetilsilil-bis-1-(2-metil-indenil)circonio,
dicloruro de dimetilsilil-bis-1-(2-metiltetrahidroindenil)circonio,
dicloruro de dimetilsilil-bis-1-indenilcirconio,
dimetilsilil-bis-1-indenilcirconiodimetilo,
45 dicloruro de dimetilsilil-bis-1-tetrahidroindenilcirconio,
dicloruro de difenilmetilen-9-fluorenilciclopentadienilcirconio,
dicloruro de difenilsilil-bis-1-indenilcirconio,
dicloruro de etilen-bis-1-(2-metil-4,5-benzoindenil)circonio,
dicloruro de etilen-bis-1-(2-metil-4-fenilindenil)circonio,
50 dicloruro de etilen-bis-1-(2-metil-tetrahidroindenil)circonio,
dicloruro de etilen-bis-1-(4,7-dimetil-indenil)circonio,
dicloruro de etilen-bis-1-indenilcirconio,
dicloruro de etilen-bis-1-tetrahidroindenilcirconio,
dicloruro de indenil-ciclopentadienil-circonio,
55 dicloruro de isopropiliden(1-indenil)(ciclopentadienil)circonio,
dicloruro de isopropiliden(9-fluorenil)(ciclopentadienil)circonio,
dicloruro de fenilmetilsilil-bis-1-(2-metil-indenil)circonio,

así como, en cada caso, los derivados de alquilo o arilo de estos dicloruros de metaloceno.

Para la activación de los sistemas catalizadores de un centro se emplean cocatalizadores apropiados. Cocatalizadores apropiados para metalocenos de la fórmula I son compuestos orgánicos de aluminio, en especial alumoxanos, o también sistemas exentos de aluminio, como $R^{20}_xNH_{4-x}BR^{21}_4$, $R^{20}_xPH_{4-x}BR^{21}_4$, $R^{20}_3CBR^{21}_4$ o BR^{21}_3 . En estas fórmulas, x significa un número de 1 a 4, los restos R^{20} son iguales o diferentes, preferentemente iguales, y significan C_1 - C_{10} -alquilo o C_6 - C_{18} -arilo, o dos restos R^{20} forman, junto con el átomo que los unen, un anillo, y los restos R^{21} son iguales o diferentes, preferentemente iguales, y representan C_6 - C_{18} -arilo, que puede estar substituido por alquilo, alquilo halogenado o flúor. R^{20} representa en especial etilo, propilo, butilo o fenilo, y R^{21} representa fenilo, pentafluorfenilo, 3,5-bis-trifluormetilfenilo, mesitilo, xililo o toliilo.

Con frecuencia es necesario adicionalmente un tercer componente para garantizar una protección contra venenos de catalizador. A tal efecto son apropiados compuestos orgánicos de aluminio, como por ejemplo trietilaluminio, tributilaluminio, y otros, así como mezclas.

Según procedimiento, también se pueden emplear catalizadores de un centro soportados. Son preferentes sistemas catalizadores en los que los contenidos restantes de material soporte y co-catalizador no sobrepasan una concentración de 100 ppm en el producto.

En este caso se determinaron las viscosidades en fusión según DIN 53019 con un viscosímetro de rotación, los puntos de goteo según DIN 51801/2, los puntos de reblandecimiento anillo/esfera según DIN EN 1427. La determinación del punto de goteo se efectúa con un aparato de medición de punto de goteo según Ubbelohde según DIN 51801/2, el punto de reblandecimiento anillo/esfera según DIN EN 1427. Como estabilizadores UV se pueden emplear principalmente tres diferentes clases de productos, aminas con impedimento estérico (HALS), agentes de extinción de níquel y/o filtros UV. También son posibles combinaciones de diversos HALS, agentes de extinción de níquel o filtros UV, así como mezclas de productos entre sí. Esto se refiere a todos los productos que se indican en „Plastics Additives Handbook“, 5ª edición (2000), editorial Hanser, páginas 114-136.

Se citan estabilizadores UV empleables según la invención en el documento EP-B-981530 (página 5, línea 7 a página 28, línea 30). En este caso se hace referencia expresamente al documento EP-A-981530. Son preferentes compuestos como los que se describen en el documento EP-B-981530 en la página 13, líneas 22 a 26, y página 28, líneas 28 a 30.

Los agentes de extinción empleables según la invención se citan en el documento EP-B-981530 en la página 42, líneas 50 a 55. En especial es preferente el compuesto con el número CAS 14516-71-3 (nombre comercial Cyasorb UV-1084).

La incorporación de los estabilizadores UV en las ceras se efectúa según el estado de la técnica conocido, al mezclarse todos los componentes a temperatura elevada para dar una masa homogénea, y al transformarse los mismos a continuación en una forma final apropiada. La obtención de tales mezclas se efectúa casi siempre en una extrusora o amasadora, pero también existen otros agregados, empleados con menor frecuencia. La forma final es casi siempre el granulado, que se obtiene mediante granulación por extrusión, corte en caliente o granulación sumergida. De los métodos conocidos es preferente especialmente la extrusión y la granulación sumergida.

La fracción de ceras de metaloceno necesaria es dependiente de las propiedades de elaboración, así como de las resistencias de granulado de los productos intermedios, la especificación de las propiedades del material acabado, su estructura superficial, así como sus propiedades ópticas requeridas.

Naturalmente, las composiciones según la invención pueden contener, además de las ceras y agentes antisolares, también otras substancias, como por ejemplo otros estabilizadores de elaboración y antioxidantes fenólicos, por mencionar solo algunos. En este caso se deben citar especialmente los antioxidantes fenólicos, de fosfito y fosfónicos, sin olvidar los antioxidantes secundarios.

En el caso de antioxidantes fenólicos, esto se refiere sobre todo a tetraquis[methilen(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato)]metano, 1,2,3-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil)isocianurato, octadecil-3-5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato, bis[3,3-bis-(ácido 4'-hidroxi-3'-terc-butil-fenil)butanoico]glicoléster, mezcla de tetraquis[metilen(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato)]metano y bis[3,3-bis-(ácido 4'-hidroxi-3'-terc-butil-fenil)butanoico]glicoléster, etilen-bis(oxietilen)bis-(3-(5-terc-butil-4-hidroxi-m-tolil)-propionato. En el caso de los antioxidantes de fosfitos y fosfonitos citense en especial el tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito, bis(2,4-di-terc-butilfenil)pentaeritritoldifosfito, y los números de registro CAS 119345-01-6/38613-77-3. En el caso de los co-estabilizadores citense en especial el diestearil-3,3'-tiodipropionato y el diestearil-disulfuro.

Otros antioxidantes y estabilizadores de elaboración empleables según la invención se dan a conocer en el documento EP-B-981530 (página 40, líneas 10 a página 42, línea 17, así como página 44, líneas 45 a 55).

La presente invención se refiere también a un procedimiento para la obtención de la composición de productos

activos según la invención mediante reunión de los componentes aislados y subsiguiente homogeneización en la extrusora o amasadora. En este caso, el mezclado previo de los componentes aislados es preferente en la obtención de la composición, y se puede efectuar en un aparato de mezclado apropiado, pero también se pueden añadir, en caso dado, otros aditivos solo a continuación a través de una dosificación lateral, en forma sólida o líquida.

5 Las materias primas empleadas se pueden presentar en las más diversas formas. Las ceras, como también los demás productos adicionales y aditivos, pueden estar contenidos en la mezcla, por ejemplo, como granulado, escamas, polvo o polvo ultrafino, mientras que los agentes antisolares se pueden presentar adicionalmente también en forma líquida.

10 Para la obtención de composiciones de productos activos exentos de polvo, granuladas y pulverulentas, altamente cargadas, actualmente son conocidos los siguientes procedimientos de una etapa o de varias etapas.

15 Todos los componentes se pueden mezclar en frío, y la adición se efectúa a través de la entrada principal de una extrusora o las fracciones de formulación ceráceas/polímeras se alimentan a través de la entrada principal de la extrusora, los estabilizadores UV pulverulentos o líquidos se introducen en la máquina a través de cargas laterales correspondientes. A continuación se puede llevar a cabo un mezclado en fusión en una extrusora apropiada o en amasadoras. A esto sigue una granulación, molturación o pulverización.

Una mezcla en frío está constituida por soportes polímeros apropiados, como por ejemplo polietileno, polipropileno o acetato de etilenvinilo. El inconveniente de tales mezclas polímeras es la compatibilidad, frecuentemente limitada, de componentes aislados, pudiéndose llegar a una separación de polímero y los aditivos, como los agentes antisolares.

20 En el caso de la mezcla a temperatura elevada, la energía de calefacción se puede introducir a través de fricción, a través de calefacción separada del canal de mezclado, o de ambas maneras.

En la obtención de la composición en la extrusora se trabaja preferentemente con una estructura helicoidal ajustada al alto contenido en productos activos. El perfil de temperaturas es preferentemente menor que el indicado en el estado de la técnica. Para la obtención de las composiciones según la invención se emplea ventajosamente una granulación por extrusión, pero también se puede emplear una granulación sumergida o un corte en caliente.

25 Las composiciones según la invención permiten estabilizar polímeros parcialmente sintéticos o sintéticos contra la influencia nociva de radiación rica en energía, como luz o UV, pero también contra calor, la degradación debida a oxígeno u otros procesos de degradación, y por lo tanto se emplean en especial para la obtención de materiales sintéticos u objetos de material sintético estables en UV.

30 En contrapartida a las composiciones estabilizadas en UV descritas en el estado de la técnica, con los productos según la invención se puede estabilizar una amplia selección de polímeros. Se deben citar como ejemplos: poliolefinas, copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN), cloruro de polivinilo (PVC), poliamida (PA), tereftalato de polietilenglicol (PET), tereftalato de poli-butilenglicol (PBT), y sus copoliésteres, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), policarbonato (PC), así como diversos polímeros aislados. Además, también son apropiados polímeros naturales, semisintéticos o sintéticos, por los cuales se debe entender también esmaltes.

Tras mezclado con el polímero y consecución de la concentración teórica necesaria, las mezclas de materiales sintéticos se pueden elaborar entonces adicionalmente para dar los productos finales deseados.

Ejemplos

40 Las ceras metalocénicas a a d empleadas según la invención, indicadas en la tabla 1, se obtienen mediante copolimerización de propileno con etileno con el catalizador metalocénico dicloruro de dimetilsililbisindenilcirconio, según el procedimiento indicado en el documento EP A 0 384 264 (prescripción general, ejemplos 1-16). Los diferentes puntos de reblandecimiento y viscosidades se ajustaron mediante variación del empleo de etileno y de la temperatura de polimerización.

Los valores característicos de producto se determinan según los siguientes métodos:

45 punto de goteo	ISO 2176//ASTM D 3954 (°C)
viscosidad	DIN 53018 (mPa.s)
densidad	ISO 1183 (g/cccm)

masa molar se determina por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC)

Ceras metalocénicas empleadas

	Cera metalocénica a)	Cera metalocénica b)	Cera metalocénica c)	Cera metalocénica d)
Punto de goteo (°C)	92	93	102	140
Viscosidad a 170 °C (mPa·s)	2900	7900	9800	65

Propiedades de las ceras de PE apolares

Punto de goteo [°C]	Viscosidad a 140 °C [mPa·s]	Índice de ácido [mg KOH/g]	Densidad [g/cm ³]
aproximadamente 130	aproximadamente 25000	0	0,92

Copolímero de etileno

Punto de reblandecimiento	Punto de fusión	Viscosidad MFR	Comonomero acrilato de etilo %	Densidad
[°C]	[°C]	190 °C/2,16kg		[g/cm ³]
aproximadamente 50 - 60	aproximadamente 85 - 98	aproximadamente 5 - 10 g/10min	aproximadamente 15 - 20	aproximadamente 0,94

5 Homopolímero de etileno

	Punto de fusión (°C)	Viscosidad 190°C/2,16 kg	Densidad (g/cm ³)
Polyethylen LDPE Sabic 2102 TX		2g / 10 min	0,92

La composición de estabilización UV según la invención se obtuvo como se describe a continuación:

como mezcla para la extrusión:

mezclador: mezclador Henschel, capacidad 5 litros

10 carga: correspondiente a los ejemplos indicados a continuación

mezclado previo: carga aproximadamente 2 a 4 min a rpm = 600/min

Se mezclan previamente las mezclas ceráceas, o bien ceráceas-polímeras, la adición de HALS, o bien agentes protectores UV, se efectuó a través de correspondientes equipos de alimentación lateral.

15 A continuación se efectuó la extrusión en un doble husillo de giro sincrónico con granulación por extrusión, o bien granulación sumergida post-conectada. Tamaño de granulado en diámetro 0,8 a 3 mm.

Ejemplos de obtención

En los siguientes ejemplos se obtuvo la siguiente composición según procedimientos descritos anteriormente. Como cera metalocénica se empleó la cera descrita anteriormente.

- 1) 50 % de mezcla de ésteres de 2,2,6,6-tetrametilpiperidinol-4-piperidinol con ácidos grasos
 - 25 % de cera metalocénica c)
- 5 25 % de cera metalocénica d)
- 2) 50 % de mezcla de ésteres de 2,2,6,6-tetrametilpiperidinol-4-piperidinol con ácidos grasos
 - 25 % de cera metalocénica b)
 - 25 % de cera metalocénica d)
- 3) 50 % de mezcla de ésteres de 2,2,6,6-tetrametilpiperidinol-4-piperidinol con ácidos grasos
- 10 33 % de cera metalocénica c)
 - 17 % de cera metalocénica d)
- 4) 60 % de polímero de 2,2,4,4-tetrametil-7-oxa-3,20-diaza-diespiro[5,1,1,12]-heneicosan-21-ona y epiclorhidrina
 - 40 % de cera metalocénica c)
- 5) 60 % de polímero de 2,2,4,4-tetrametil-7-oxa-3,20-diaza-diespiro[5,1,1,12]-heneicosan-21-ona y epiclorhidrina
- 15 32 % de cera metalocénica c)
 - 8 % de LDPE MFI 2 g/10 min
- 6) 50 % de polímero de 2,2,4,4-tetrametil-7-oxa-3,20-diaza-diespiro[5,1,1,12]-heneicosan-21-ona y epiclorhidrina
 - 40 % de cera metalocénica c)
 - 10 % de LDPE MFI 2 g/10 min
- 20 7) 25 % de polímero de 2,2,4,4-tetrametil-7-oxa-3,20-diaza-diespiro[5,1,1,12]-heneicosan-21-ona y epiclorhidrina
 - 50 % de cera metalocénica c)
 - 25 % de cera metalocénica d)
- 8) 46,6 % de polímero de 2,2,4,4-tetrametil-7-oxa-3,20-diaza-diespiro[5,1,1,12]-heneicosan-21-ona y epiclorhidrina
 - 23,3 % de 2-hidroxi-4-n-octiloxibenzofenonas
- 25 30,0 % de cera metalocénica b)
- 9) 30 % de mezcla de 2,2,4,4-tetrametil-2-(β-miristil y lauril-oxicarbonil)-etil-7-oxa-3,20-diaza-diespiro[5,1,1,12]-heneicosan-21-ona
 - 70 % de cera metalocénica c)

Ejemplos de aplicación

- 30 Las combinaciones de aditivos según los ejemplos de obtención 1 a 19 se mezclaron previamente en parte, y se extrusaron en un doble husillo de giro sincrónico, con una estructura helicoidal especial, así como con un bajo perfil de temperaturas. Esto condujo a modificaciones de color reducidas, estabilidades térmicas más elevadas, y a una estabilidad elevada contra luz UV, así como a una mejora de calidad, en diferentes polímeros.

REIVINDICACIONES

1.- Composición de productos activos que contiene

- 5 i) uno o varios estabilizadores UV,
 ii) una o varias ceras metalocénicas-poliiolefinicas,
 iii) opcionalmente una o varias ceras seleccionadas a partir de ceras no metalocénicas-poliiolefinicas
 polares y apolares,
 iv) en caso dado uno o varios homo- y/o copolímeros de etileno y/o propileno,

caracterizada por que contiene estabilizadores UV en una cantidad de al menos un 10 a un 90 % en peso, y al menos un 10 % en peso de cera, referido respectivamente al peso total de la composición.

10 2.- Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que la cera contiene al menos un 50 % en peso de cera de polipropileno-metaloceno, referido al peso de la fracción de cera.

3.- Composición según la reivindicación 1 y/o 2, caracterizada por que las ceras, o bien los homo- y/o copolímeros de etileno y/o propileno de los componentes ii), iii) y iv) funden a una temperatura en el intervalo de 80 a 170°C.

15 4.- Composición según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la cera metalocénica-poliiolefinica posee un punto de goteo en el intervalo de temperaturas entre 80 y 170°C, y una viscosidad en fusión, medida a una temperatura de 170°C, en el intervalo de 40 a 80000 mPas, preferentemente de 45 a 35000 mPa.s, en especial de 50 a 10000 mPa.s

20 5.- Composición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que contiene un 10 a un 90 % en peso, preferentemente un 15 a un 85 % en peso de cera metalocénica-poliiolefinica, un 0,1 a un 30 % en peso, preferentemente un 0 a un 25 % en peso de una o varias ceras no metalocénicas y/o copolímeros de etileno, un 10 a un 90 % en peso, preferentemente un 15 a un 85 % en peso de uno o varios estabilizadores UV, y un 0 a un 30 % en peso de cargas o aditivos habituales.

25 6.- Composición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que contiene una o varias ceras no metalocénicas seleccionadas a partir de ceras oxidadas y no oxidadas, que poseen un punto de goteo en el intervalo de 90 a 130°C, y una viscosidad de menos de 30000 mPa.s, medida a 140°C.

30 7.- Composición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que contiene, además de la cera metalocénica-poliiolefinica, contiene una o varias ceras metalocénicas-copolímeras de propileno y/o etileno, y un 0,1 a un 50 % en peso de uno o varios monómeros adicionales seleccionados a partir de etileno y 1-alquenos ramificados o no ramificados con 4 a 20 átomos de carbono.

8.- Procedimiento para la obtención de una composición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que los componentes aislados se mezclan en frío, y a continuación se efectúa la homogeneización de los componentes aislados en una extrusora o amasadora.

35 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que los eductos se emplean como granulado, escamas, polvo, o como mezcla de grano fino.

10.- Procedimiento según la reivindicación 8 o 9, caracterizado por que los estabilizadores UV se pueden emplear también en forma líquida.

40 11.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes 8 a 10, caracterizado por que a continuación de la homogeneización se efectúa una granulación a través de granulación por extrusión y granulación de cabeza, o a través de corte en caliente o granulación sumergida.

12.- Empleo de una composición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7 para la obtención de materiales sintéticos o piezas de material sintético sólidos a la luz.

45 13.- Empleo de una composición según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7 para la estabilización de polímeros naturales, parcialmente sintéticos o sintéticos, contra la influencia nociva de radiación rica en energía, como luz o UV, así como contra calor, la degradación debida a oxígeno u otros procesos de degradación.

14.- Empleo según la reivindicación 13, caracterizado por que se mezcla la composición con uno o varios polímeros del siguiente grupo: poliolefinas, copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímeros de estireno-acrilonitrilo

(SAN), cloruro de polivinilo (PVC), poliamida (PA), tereftalato de polietilenglicol (PET), tereftalato de poli-butilenglicol (PBT), y sus copoliésteres, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), policarbonato (PC), y después se elabora adicionalmente para dar el artículo final.