



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 333 558**

(51) Int. Cl.:  
**C08K 5/00** (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **07787877 .5**

(96) Fecha de presentación : **25.07.2007**

(97) Número de publicación de la solicitud: **2046883**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **15.04.2009**

(54) Título: **Condiciones mejoradas para el tratamiento de artículos de polietileno en el curso de su producción mediante un tratamiento de la masa fundida.**

(30) Prioridad: **25.07.2006 EP 06291216**

(73) Titular/es: **Clariant Finance (BVI) Limited**  
**Citco Building, Wickhams Cay P.O. Box 662**  
**Road Town, Tortola, VG**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**23.02.2010**

(72) Inventor/es: **Dongiovanni, Ernesto;**  
**Supat, Korada;**  
**Saisuwan, Warangkana y**  
**Kröhnke, Christoph**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**23.02.2010**

(74) Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 333 558 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

Condiciones mejoradas para el tratamiento de artículos de polietileno en el curso de su producción mediante un tratamiento de la masa fundida.

5

El presente invento se refiere a la producción de artículos con paredes, que se basan en polietilenos, que tienen un color mejorado y unas condiciones de tratamiento mejoradas, que sorprendentemente se pueden conseguir mediante una combinación específica de agentes estabilizadores.

10 Las poliolefinas y otros materiales termoplásticos están sujetas/os al ataque por oxígeno a unas temperaturas normales y elevadas. Los agentes antioxidantes y estabilizadores del tratamiento retrasan la oxidación de los polímeros durante la extrusión, la producción de piezas (mediante moldeo por inyección, moldeo por soplado, rotomoldeo, etc.) y el uso final. Los agentes antioxidantes y estabilizadores ayudan a controlar el color de los polímeros y el flujo de las masas fundidas, y ayudan a mantener las propiedades físicas de los polímeros en general. La tendencia  
15 hacia unas condiciones de tratamiento más exigentes ha conducido a la necesidad de un enfoque de "sistema" de estabilización. La combinación de un agente antioxidante fenólico y de un agente estabilizador del tratamiento, basado en un fosfógeno, puede mejorar el color y la estabilidad de la masa fundida durante el tratamiento, mientras que se mantiene una estabilidad frente al calor a largo plazo. Este enfoque de sistema protege al polímero con respecto de la degradación durante las operaciones de formulación, fabricación y rectificación. Todos los componentes de formulación del  
20 sistema polimérico tienen el potencial de (1) proporcionar al entorno una actividad estabilizadora, y (2) influir sobre, y participar en, las reacciones de estabilización que se realizan.

Esos principios de estabilización presentan un interés económico para una serie de artículos de materiales plásticos basados en polietilenos, que se caracterizan por una cierta estructura erigida, que consta de unas paredes que tienen un  
25 espesor definido. Ejemplos prácticos son depósitos de polietileno, piscinas de contención, depósitos con fondo cónico, depósitos de polietileno reticulado, y también unas correspondientes construcciones con doble pared, pero también toneles de chapado, colgadores o perchas, cestas de materiales plásticos para aplicaciones comerciales, industriales, agrícolas y de los individuos.

30 Un foco particular se encuentra en las aplicaciones de moldeo rotacional o de colada rotacional. En lo sucesivo, estas aplicaciones particulares son incluidas en el concepto de un proceso de rotomoldeo, que con frecuencia se aplica para producir cuerpos huecos de gran tamaño a partir de unos materiales plásticos, que adicionalmente pueden ser reforzados por fibras de vidrio. El proceso se realiza de la siguiente manera: el material plástico es cargado dentro de un molde, que posteriormente es cerrado. Este dispositivo es calentado manifestamente por encima del intervalo de  
35 fusión del material plástico y se hace girar a una baja velocidad alrededor de diferentes ejes, lo cual conduce a una deposición de la masa fundida del material plástico junto al lado de la pared interior del dispositivo rotatorio. Después de haber enfriado, el producto hueco de material plástico se puede retirar. Con este método se pueden producir unos productos tales como depósitos, cisternas y contenedores para camiones y para finalidades de almacenamiento fijo, que están hechos/as de un polietileno de media densidad (MDPE acrónimo de Medium Density Polyethylene, siendo  
40 clasificados los MDPE con frecuencia también como un polietileno de alta densidad HDPE acrónimo de High Density Polyethylene) o un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE, acrónimo de Low Linear Density Polyethylene). De manera preferible con respecto de los homopolímeros de MDPE o LLDPE, los copolímeros de etileno con buteno (copolímeros de MDPE- o LLDPE-buteno), con mayor preferencia los copolímeros de etileno con hexeno u octeno (copolímeros de MDPE- o LLDPE-hexeno o copolímeros de MDPE- o LLDPE-octeno), proporcionan la durabilidad y  
45 la rigidez en moldeo que son necesarias, mientras que el tratamiento tiene lugar tan fácilmente como con otras resinas para rotomoldeo que tienen unos similares índices de fusión. Otros ejemplos son cisternas y contenedores para el almacenamiento de productos agrícolas y químicos, y depósitos de agua, y para embarcaciones, piraguas (kayaks) y canoas.

50 Usualmente, las temperaturas del horno que son requeridas durante el proceso están situadas por encima de 250°C y superan algunas veces incluso unas temperaturas de 400°C. Estas condiciones ásperas requieren una cuidadosa selección de los agentes estabilizadores así como del apropiado tipo de polímero. Las calidades de poliolefinas para rotomoldeo han de proporcionar una amplia ventana de parámetros de tratamiento, (es decir, una sobresaliente estabilidad de la fluidez de la masa fundida y del color), una buena resistencia a la oxidación durante el tratamiento, y  
55 deberán tener una pegajosidad a los moldes tan baja como sea posible para conseguir el buen desprendimiento del artículo después del tratamiento. Con su alta rigidez y sus excelentes propiedades mecánicas, los productos moldeados con los polietilenos antes mencionados pueden reemplazar hoy en día a un polietileno reticulado, a artículos reforzados con fibras de vidrio, e incluso de acero.

60 El uso de combinaciones de agentes estabilizadores a base de fosfitos o fosfonitos con agentes antioxidantes basados en fenoles impedidos estéricamente y/o con agentes estabilizadores basados en aminas impedidas estéricamente (HAS de hindered amine based stabilizers) en poliolefinas, es conocido a partir de la obra de R. Gachter, H. M. Müller, "Plastics Additives Handbook" [manual de aditivos para materiales plásticos], editorial Hanser Publishers, páginas 40-71 (1990).

65

El documento de solicitud de patente de los EE.UU. US2003146542 describe un procedimiento para la producción de productos a base de polímeros poliolefínicos moldeados rotacionalmente.

El documento de solicitud de patente internacional WO0162832 describe un polvo de polímero de poliolefina, destinado a usarse en el moldeo rotacional en la presencia de agentes estabilizadores, incluyendo los agentes estabilizadores frente a los rayos UV (ultravioletas).

El documento de patente de los EE.UU. US 3.755.610 describe un producto, que es obtenible haciendo reaccionar  $\text{PCl}_3$  con 4,4'-tiobis-(6-terc.-butil-m-cresol).

Desafortunadamente, los conocidos sistemas de agentes estabilizadores cumplen solamente en un cierto grado todos los requisitos establecidos con respecto al moldeo de artículos de polietileno.

Sorprendentemente, se ha encontrado que ciertas combinaciones de agentes estabilizadores son capaces de mejorar al estado de la técnica para el tratamiento de polímeros del tipo de polietilenos.

Es objeto del invento un procedimiento para la estabilización de un polietileno, caracterizado por el uso de una combinación COMB de compuestos, comprendiendo la combinación COMB un componente A, un componente B y un componente D;

comprendiendo el componente A un compuesto de la fórmula (I), que es obtenible haciendo reaccionar  $\text{PCl}_3$  con un compuesto de la fórmula (Ia);

estando seleccionado el componente B entre el conjunto que consiste en los compuestos de las fórmulas (II), (IV) y (IX);

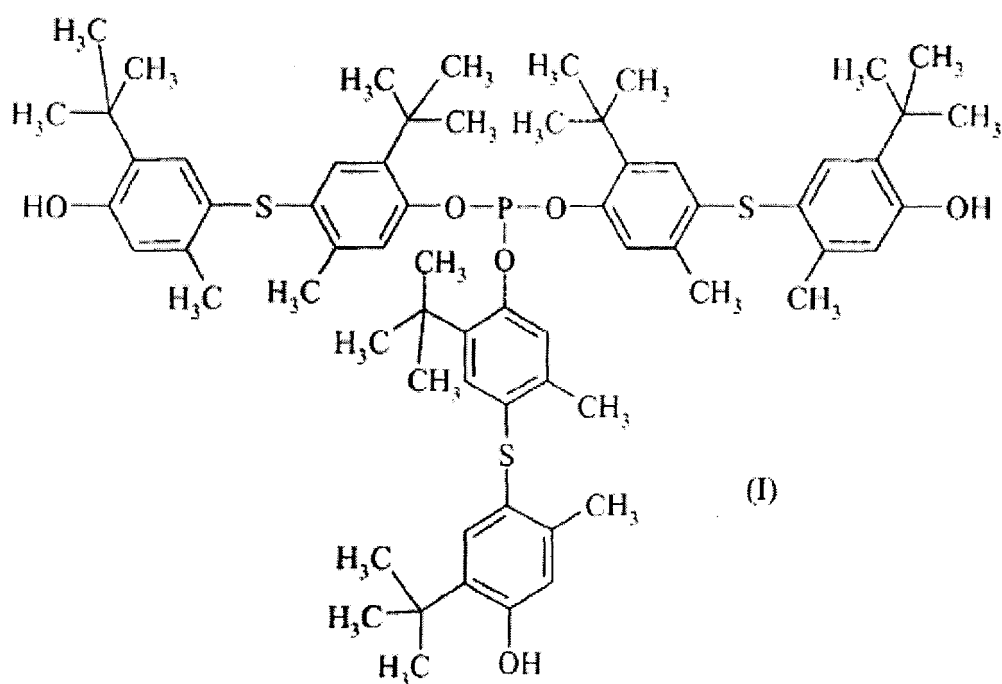
estando seleccionado el componente D entre el conjunto que consiste en los compuestos de las fórmulas (XXV), (XXVI), (XXVII) (XXVIII), (XXIX), (XXXI) y (LIII) y en la combinación de los compuestos de las fórmulas (XXV) y (XXVIII);

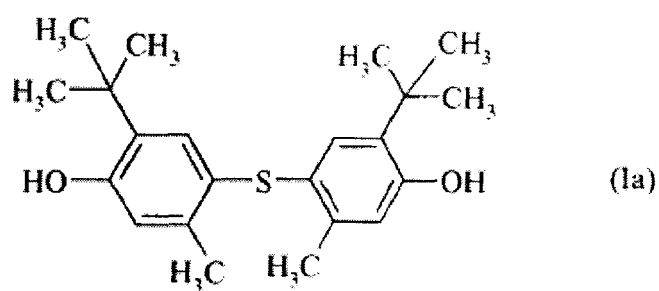
y por comprender opcionalmente por lo menos un componente seleccionado entre el conjunto que cosiste en un componente C, un componente E y un componente F;

siendo el componente C un agente antioxidante basado en un fenol primario impedido estéricamente,

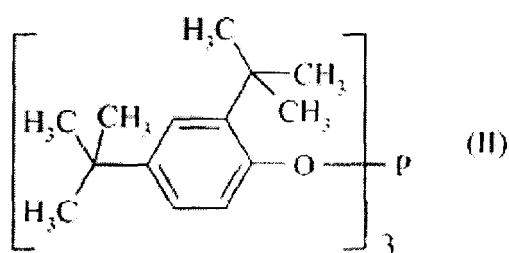
siendo el componente E un agente absorbente de los rayos UV, y

siendo el componente F un anti-ácido.

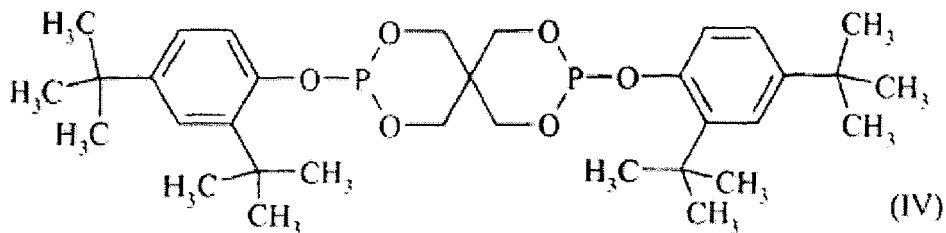




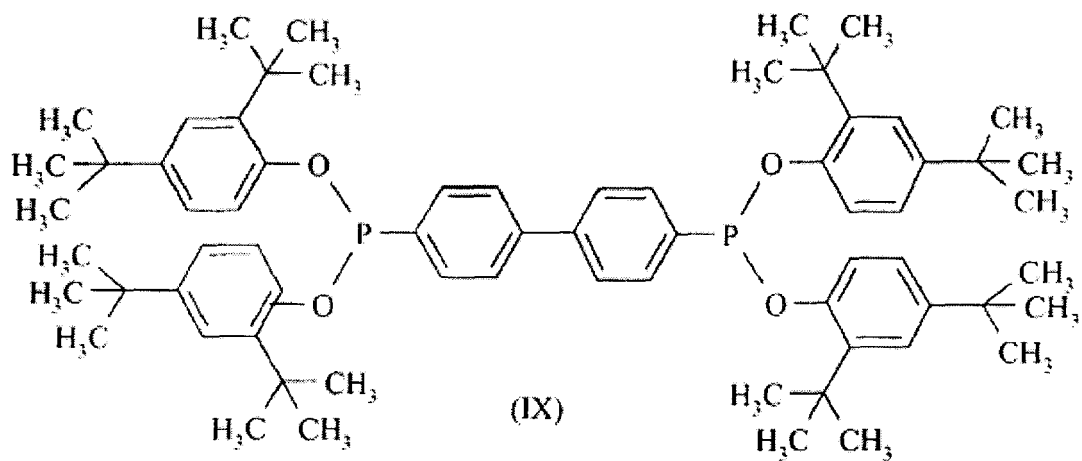
4,4'-Tiobis-(6-tert.-butyl-m-cresol)



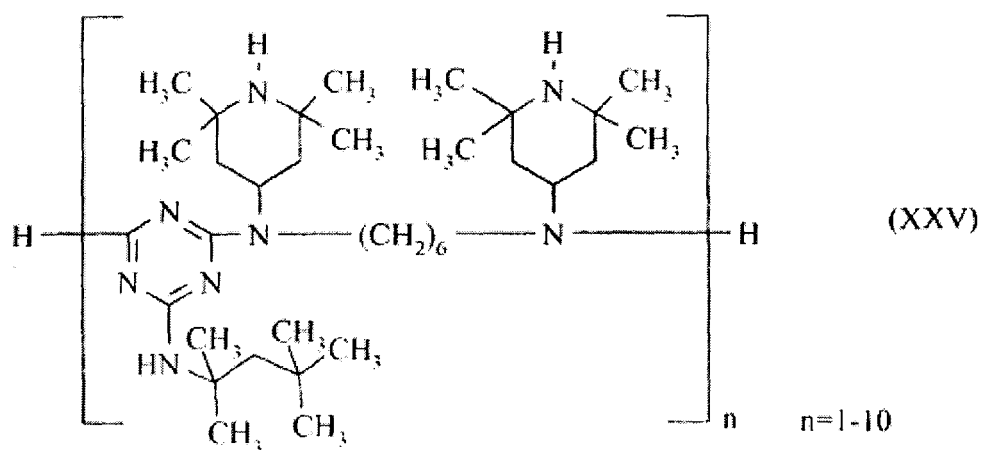
Fosfito de tris (2,4-di-tert.-butil-fenilo)



Pentaeritritol-difosfito de bis(2,4-di-t-butil-fenilo)

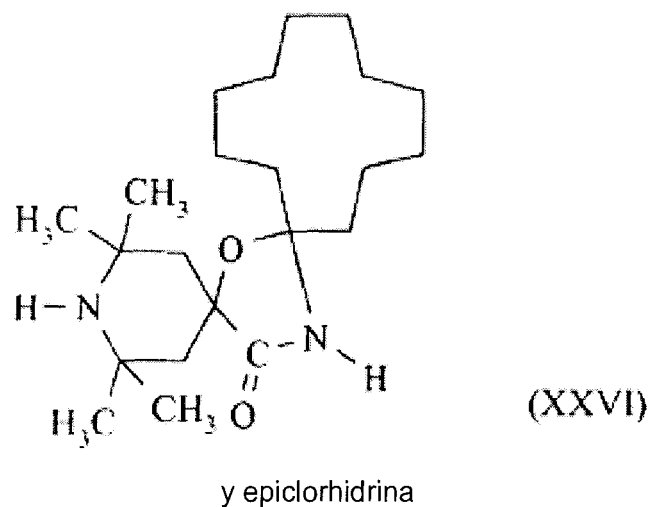


[1,1-Bifenil]-4,4'-diil-bisfosfonito de tetrakis(2,4-di-tert.-butil-fenilo)

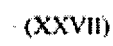


[N,N'-Bis (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina /  
2,4-dicloro-N-(1,1,3,3-tetrametil-butil)-1,3,5-triazin-2-amina] polimérica

Polímero de

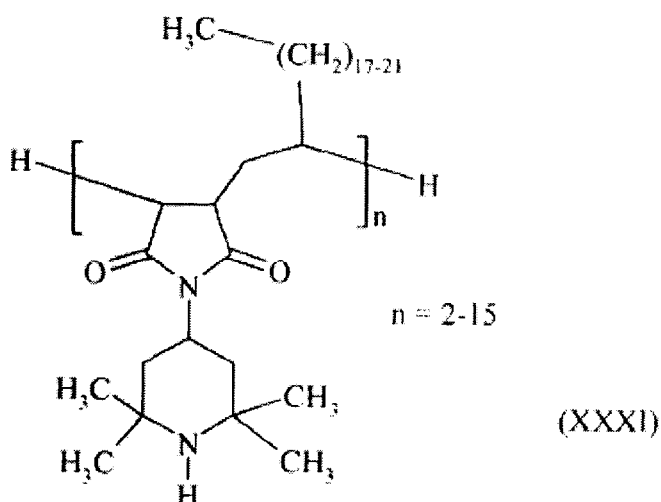


Polímero de 2,2,4,4-tetrametil-7-oxa-3,20-diaza-diespiro [5.1.11.2]-heneicosan-21-ona  
y de epiclorhidrina

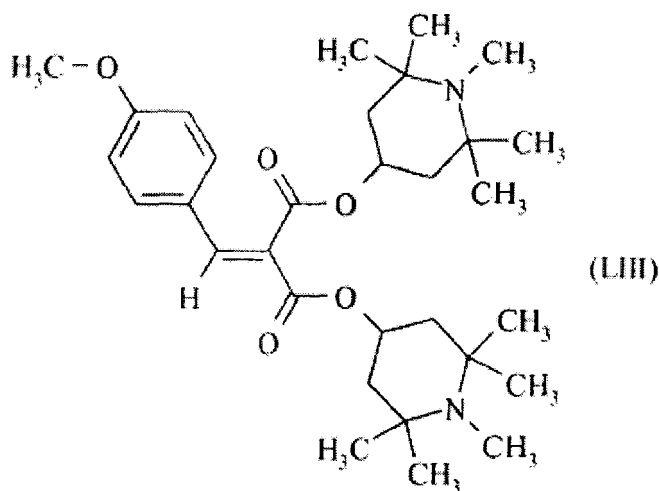

$$\text{H} \left[ \text{O} - \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2 - \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O}) \right]_n \text{OCH}_3 \quad (XXVIII) \quad n=1-15$$
CN1C(C)(C)CC(C)(C)N1C2=NC(=NC3=C2N(C3)C4CCOCC4)N(C)CCCCCN(C)C5C(C)(C)CC(C)(C)N5C

(XXIX)

6



1,3-Bis-[2'-ciano-3',3'-difenil-acrilóil)oxi]-2,2-bis-{2-ciano-3',3'-difenil-acrilóil)oxi}-metil}propano



[(4-Metoxi-fenil)-metilen]-bis-éster (1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinílico) de ácido propanodioico.

En una forma de realización preferible, la combinación COMB comprende el componente F.

En otra forma de realización preferible, la combinación COMB comprende el componente C.

En una forma de realización todavía más preferible, la combinación COMB comprende el componente C y el componente F.

Los componentes A, B, C, D, E y F son componentes conocidos a partir de la bibliografía, tal como el "Plastics Additives Handbook" [manual de aditivos para materiales plásticos], 5ª edición, edición coordinada por H. Zweifel, editorial Hanser Publishers, Munich (2001). De modo principal se pueden usar todos los componentes A, B, C y D que se citan en el "Plastics Additives Handbook".

El componente A contiene de manera preferible por lo menos 10% en peso, de manera más preferible 20% en peso, de manera aún más preferible 30% en peso, de manera incluso más preferible 40% en peso, de manera especial 50% en peso, basado en el peso total del componente A, del compuesto de la fórmula (I). La parte restante del componente A se compone usualmente de otros productos que se forman durante la preparación del compuesto de la fórmula (I).

## ES 2 333 558 T3

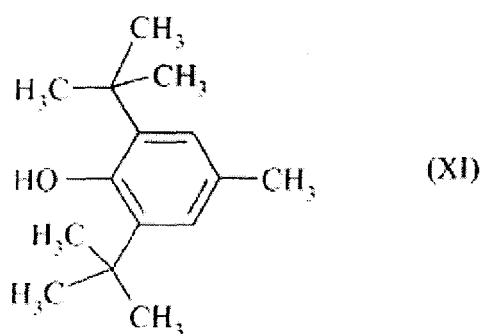
El componente A, que comprende el compuesto de la fórmula (I), es preferiblemente el producto Hostanox® OSP-1 disponible comercialmente.

El componente A también puede consistir en el compuesto de la fórmula (I).

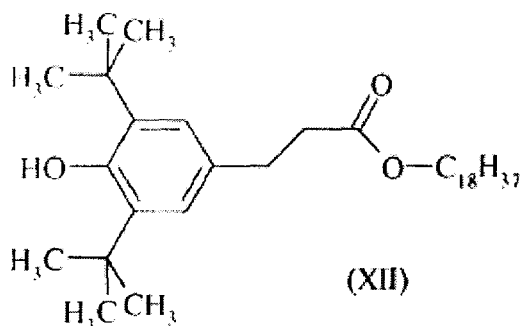
Preferiblemente, el componente B es el compuesto de la fórmula (II) (preferiblemente Hostanox® PAR 24) o el compuesto de la fórmula (IX) (preferiblemente Sandostab® P-EPQ).

Preferiblemente, el componente D es el compuesto de la fórmula (XXVI) (preferiblemente Hostavin® N30).

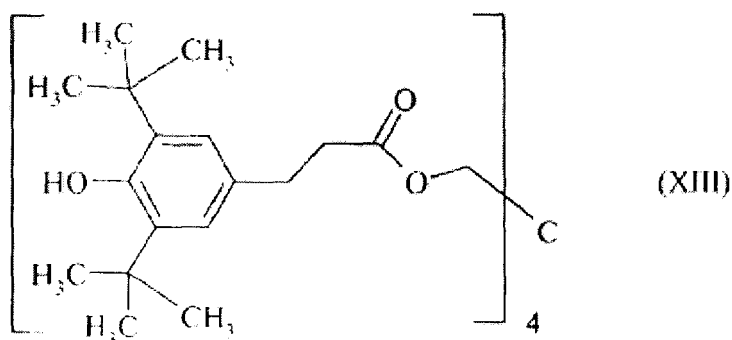
En todas las formas de realización y formas de realización preferidas del invento, preferiblemente el componente C se selecciona entre el conjunto que consiste en compuestos de las fórmulas (XI), (XII), (XIII), (XIV), (XV), (XVI), (XVII), (XVIII), (XIX), (XXXII), (LXXIII), (LXXIV) y (LXXV);



2,6-Di-terc .- butil-4-metil-fenol

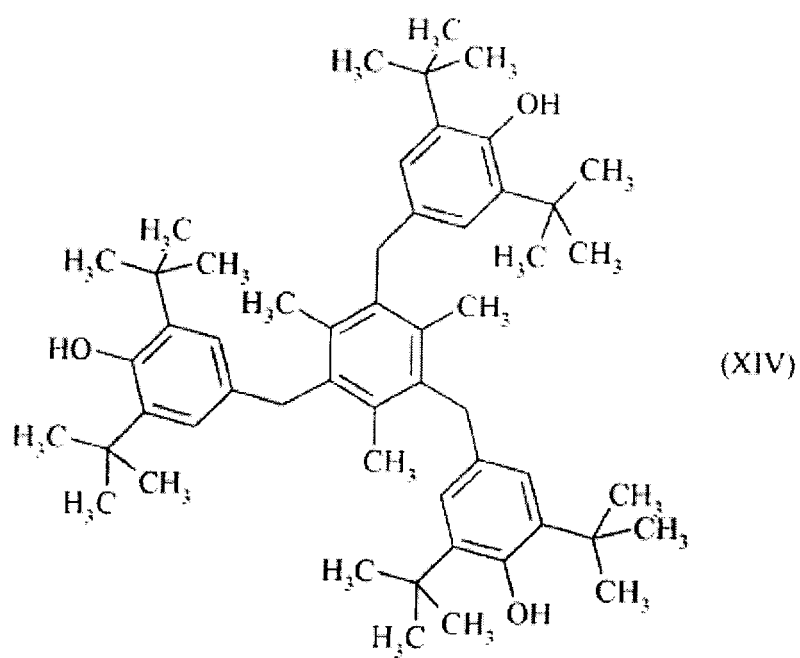


3 ,5-Di-terc.-butil-4-hidroxi-hidrocinaamato de octadecilo

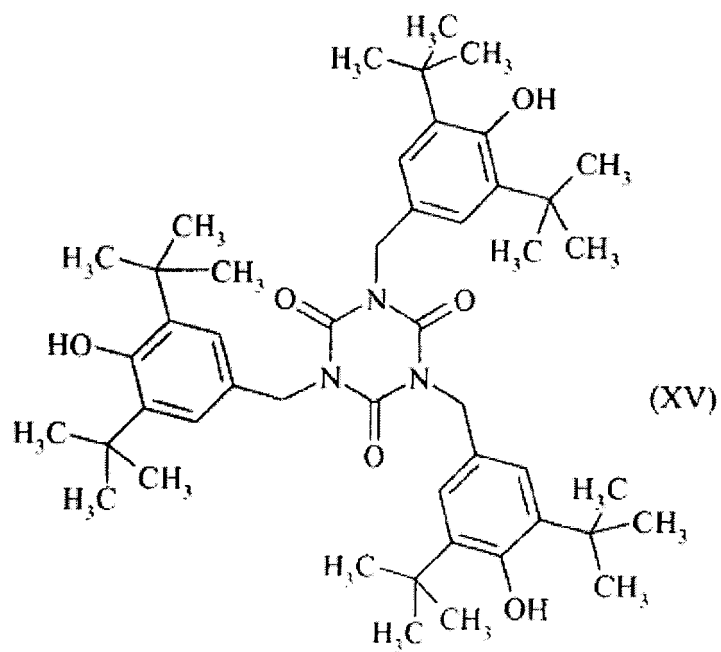


Tetrakis[metilen(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-hidrocinaamato)]-metano

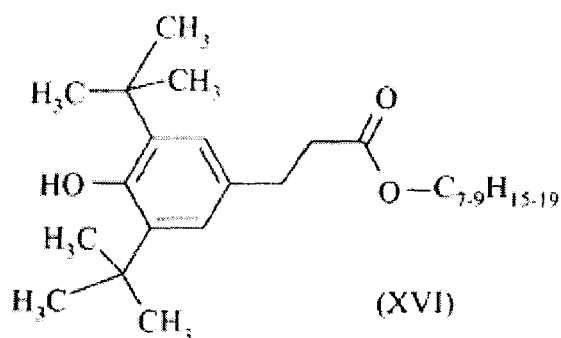




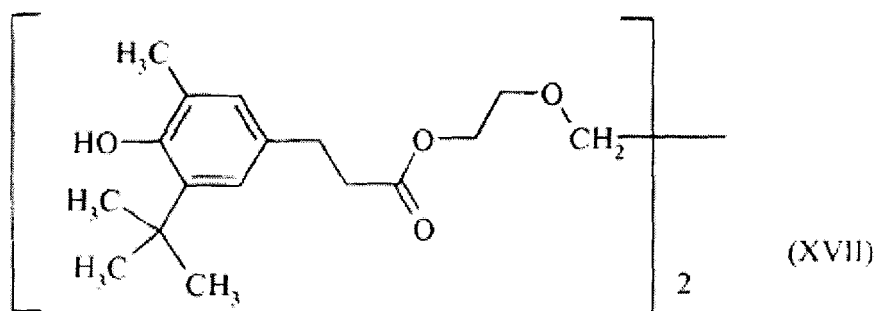
1,3,5-Trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-bencil)bencono



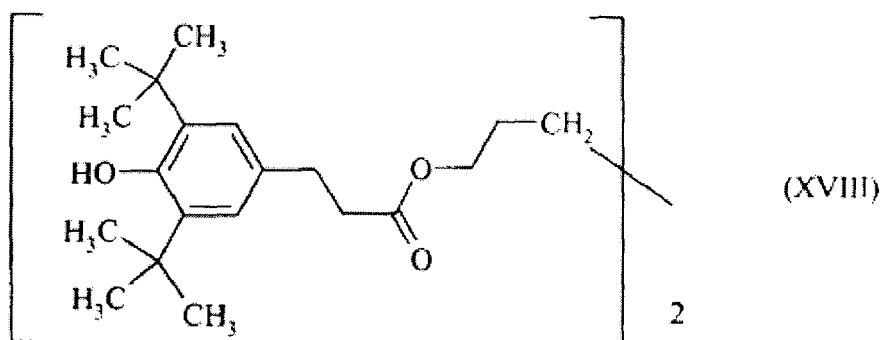
Isocianurato de 1,3,5-tris(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-bencilo)



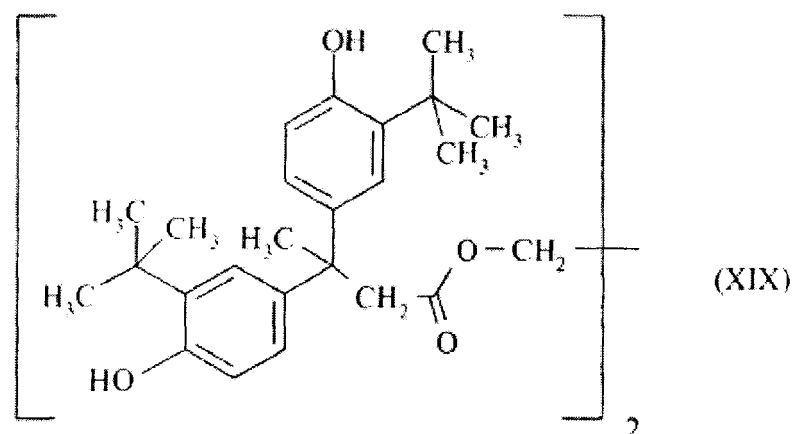
Éster alquílico de C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> de ácido 3,5-bis(1,1-dimetil-etil)-4-hidroxi-fenil-propiónico



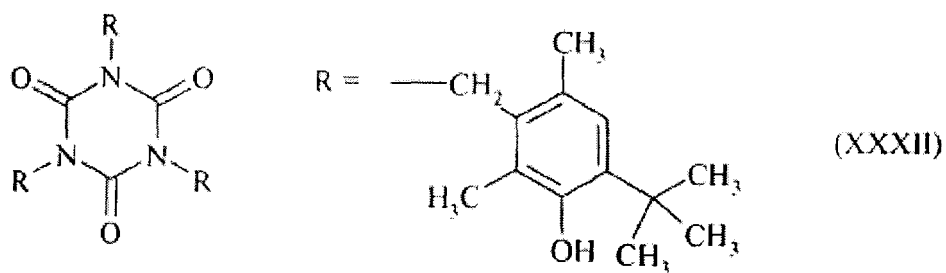
Bis-3-(3-terc.-butil-4-hidroxi-5-metil-fenil)-propionato de tri(etilenglicol)



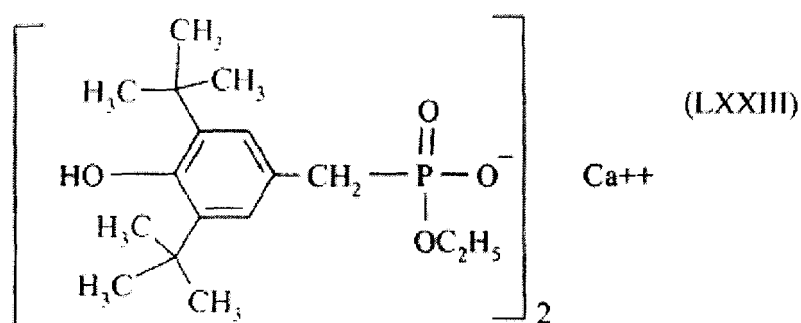
Bis-3-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-fenil)propionato de 1,6-hexanodiol



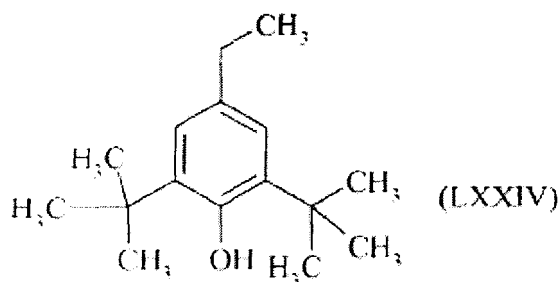
Éster glicólico de bis[ácido 3,3-bis-(4'-hidroxi-3'-terc.-butil-fenil)butanoico]



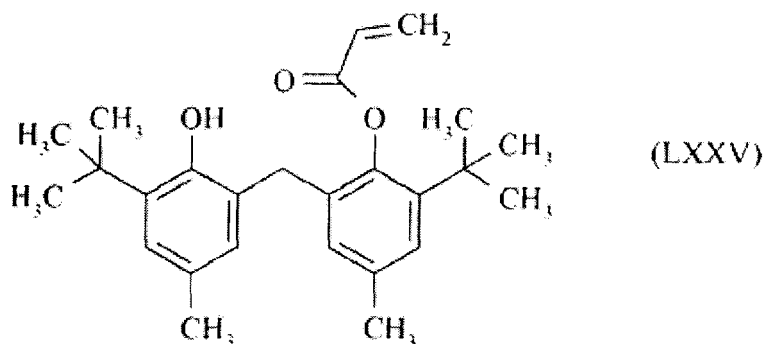
1,3,5-Tris(4-terc.-butil-3-hidroxi-2,6-dimetil-bencil)-1,3,5-triazina-  
2,4,6-(1H,3H,5H)-triona



Bis (((3,5-bis(1,1-dimetil-etil)-4-hidroxi-fenil)-metil)-dietil-fosfonato de calcio



2,6-Di-terc.-butil-4-etil-fenol



Acrilato de 2-(1,1-dimetil-etil)-6-[3-(1,1-dimetil-etil)-2-hidroxi-5-metil-fenil]-4-metil-fenilo

más preferiblemente, el componente C se selecciona entre el conjunto que consiste en los compuestos de las fórmulas (XII), (XIII), (XIV), (XV), (XIX) y (XXXII);

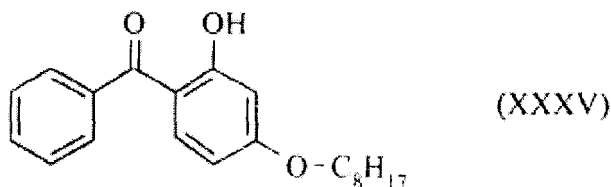
incluso más preferiblemente, el componente C se selecciona entre el conjunto que consiste en el compuesto de la fórmula (XII) (preferiblemente Hostanox<sup>®</sup> O16), el compuesto de la fórmula (XIII) (preferiblemente Hostanox<sup>®</sup> O10) y el compuesto de la fórmula (XIX) (preferiblemente Hostanox<sup>®</sup> O3);

de manera especialmente preferible, el componente C es el compuesto de la fórmula (XII) (preferiblemente Hostanox<sup>®</sup> O16).

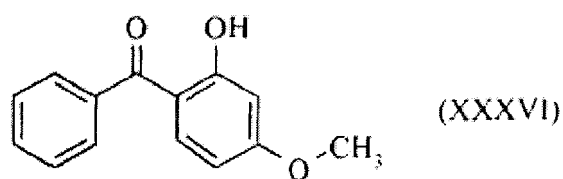
En todas las formas de realización y formas de realización preferidas del invento, preferiblemente el componente E se selecciona entre el conjunto que consiste en hidroxibenzotriazoles, hidroxibenzofenonas, hidroxifenil triazinas, ciano-acrilatos, derivados de ácido cinámico, benciliden-malonatos, oxal-anilidas, benzoxazinonas, óxidos de zinc, negro de carbono y agentes extintores con níquel;

más preferiblemente el componente E se selecciona entre el conjunto que consiste en hidroxibenzotriazoles, hidroxibenzofenonas, hidroxifenil triazinas y benciliden-malonatos;

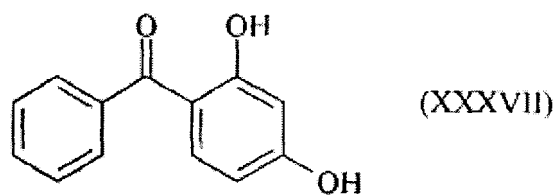
incluso más preferiblemente, el componente E se selecciona entre el conjunto que consiste en compuestos de las fórmulas (XXXV), (XXXVI), (XXXVII), (XXXVIII), (XXXIX), (XL), (XLI), (XLII), (XLIII), (XLIV), (XLV), (XLVI), (XLVII), (XLVIII), (XLIX), (L), (LI), (LII), (LIII), (LIV), (LV), (LVI), (LVII), (LVIII), (LIX) y (LXXII);



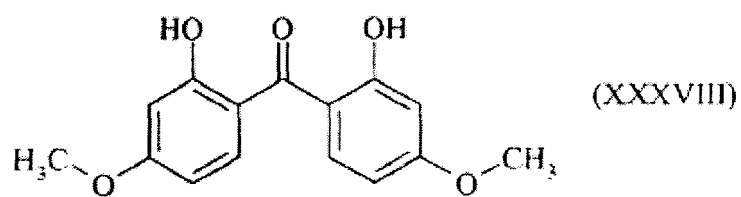
2-Hidroxi-4-n-octiloxi-benzofenona



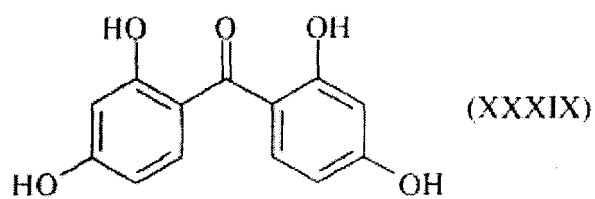
2-Hidroxi-4-metoxi-benzofenona



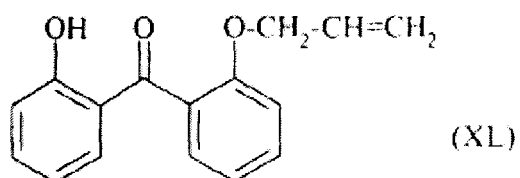
2,4-Dihidroxi-benzofenona



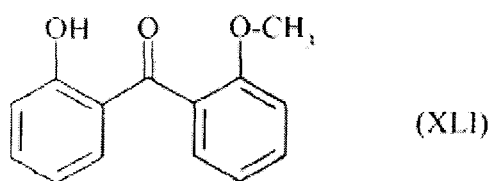
Bis-(2-hidroxi-4-metoxi-fenil)-metanona



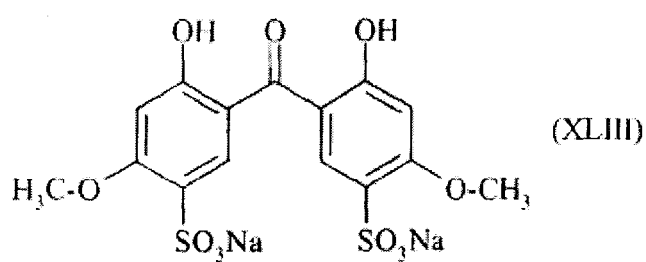
2,2',4,4'-Tetrahidroxi-benzofenona



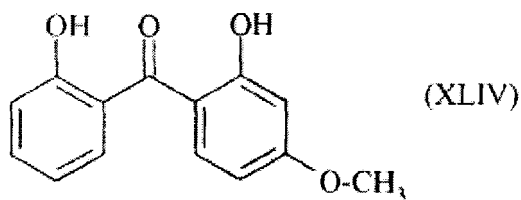
2-Hidroxi-2'-aliloxi-benzofenona



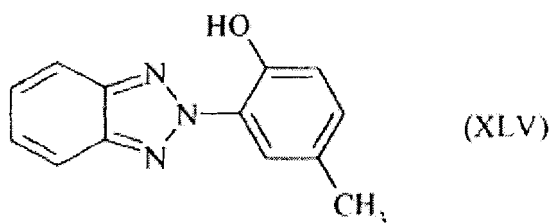
2-Hidroxi-2'-metoxi-benzofenona



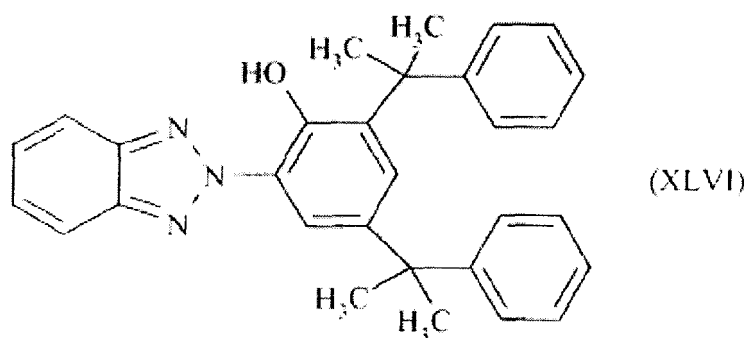
Sal de sodio del ácido 2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxi-benzofenona-5,5'-disulfónico



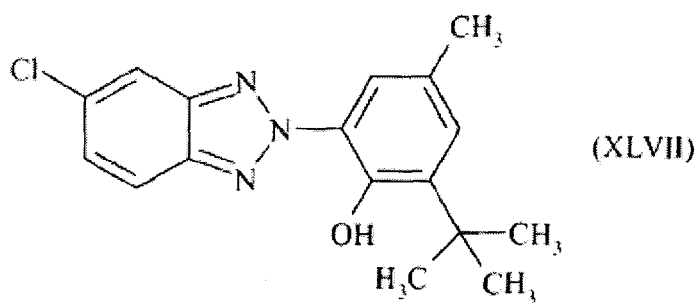
2,2'-Dihidroxi-4-metoxi-benzofenona



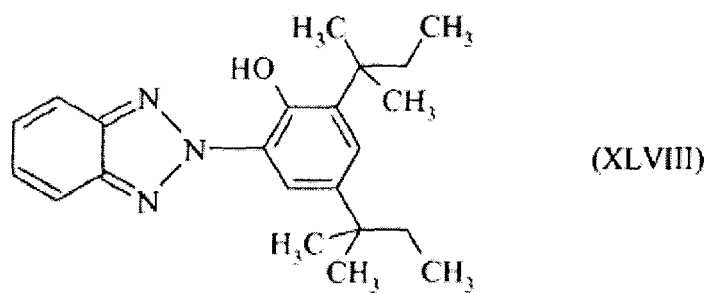
2-(2'-Hidroxi-5'-metil-fenil)benzotriazol



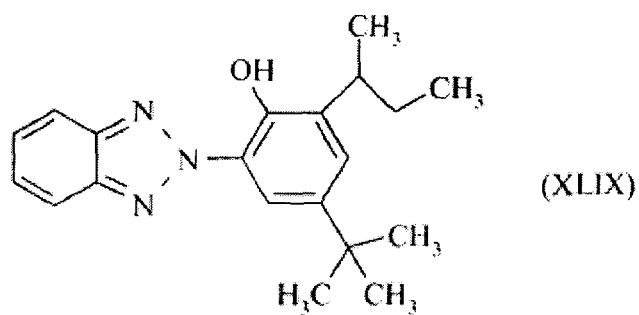
2-[2-Hidroxi-3,5-di-(a,a-dimetil-bencil)fenil]-2H-benzotriazol



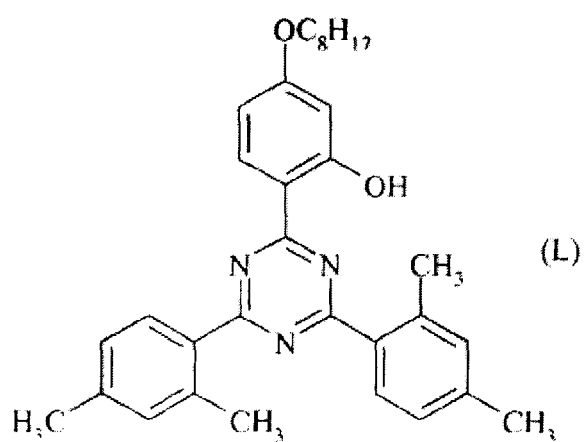
2-(5-Cloro-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-terc.-butil-fenol



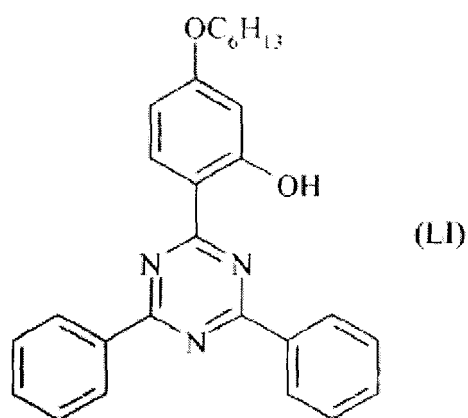
2-(2'-Hidroxi-3',5'-di-terc.-fenil)-benzotriazol



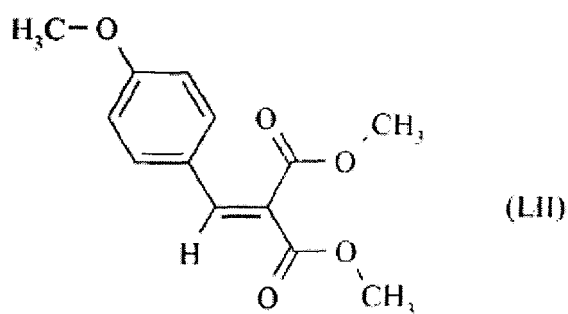
2-(2H-Benzotriazol-2-il)-4-(terc.-butil)-6-(sec-butil)fenol



2-(4,6-Difenil-1,3,5-triazin-2-il)-5-[(hexil)oxi]-fenol

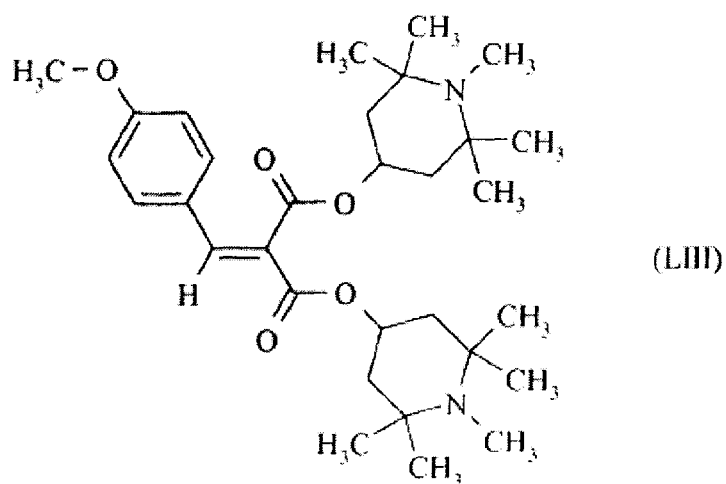


(4,6-Difenil-1,3,5-triazin-2-il)-5-[(hexil)oxi]-fenol

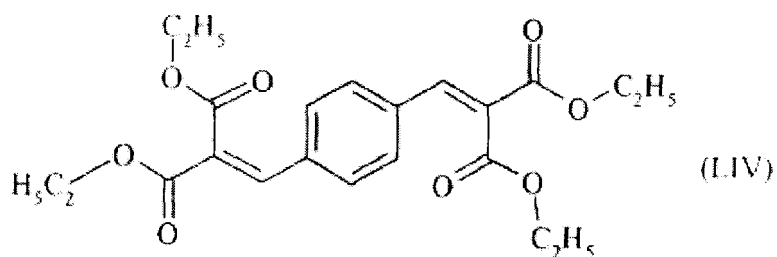


Éster dimetílico de ácido [(4-metoxi-fenil)-metilen]-propanodioico

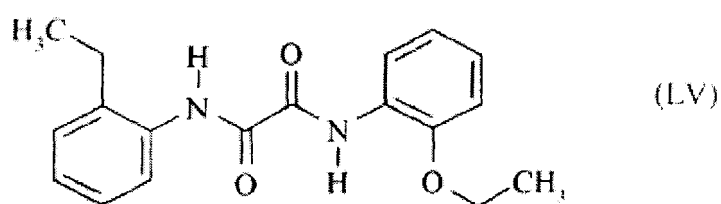




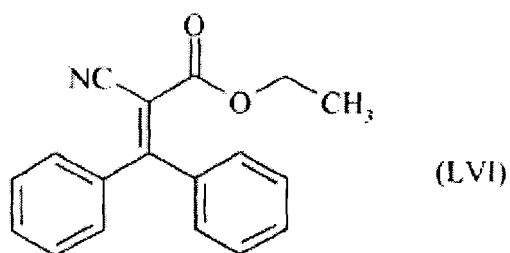
Éster [(4-metoxi-fenil)-metilen]-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinílico)  
de ácido propanodioico



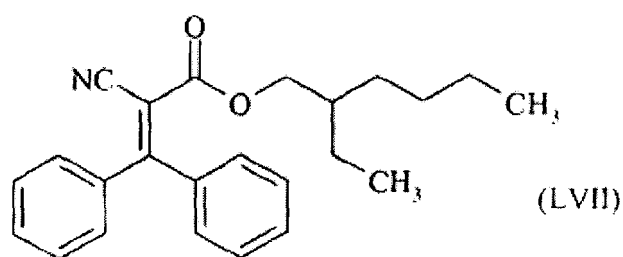
2,2'-(1,4-Fenilen-dimetiliden)-bis-malonato de tetra-etilo



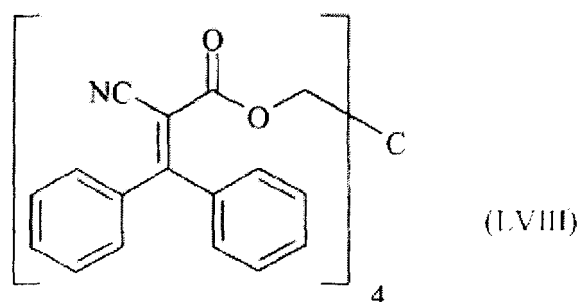
2-Etil-2'-etoxi-oxal-anilida



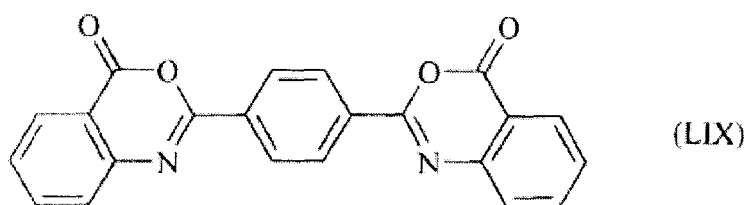
2-Ciano-3,3-difenil-acrilato de etilo



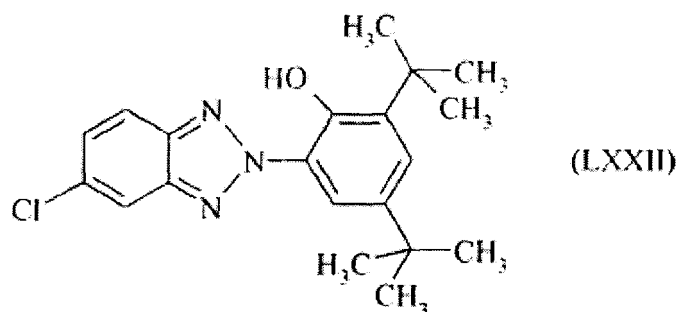
(2-Ciano-3,3-difenil-acrilato de (2-etil-hexilo)



1,3-Bis-[(2'-ciano-3',3'-difenil-acrilatoil)oxi]-  
2,2-bis-[[[(2'-ciano-3',3'-difenil-acrilatoil)oxi]metil]-propano



2,2'-(1,4-Fenilen)bis[4H-3,1-benzoxazin-4-ona]

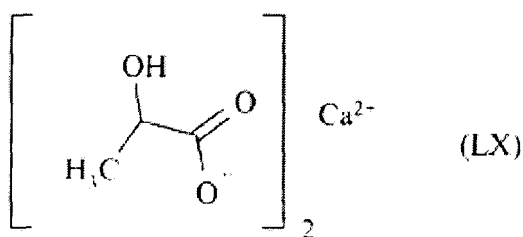


2,4-Di-terc.-butil-6-(5-cloro-benzotriazol-2-il)fenol

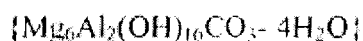
de manera especialmente preferible, el componente E se selecciona entre el conjunto que consiste en compuestos de las fórmulas (XXXV), (XLVII), (XLVIII), (L), (LI) y (LXXII).

## ES 2 333 558 T3

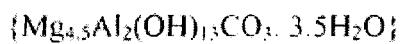
En todas las formas de realización y formas de realización preferidas del invento, preferiblemente el componente F se selecciona entre el conjunto que consiste en lactato de calcio de la fórmula (LX), hidrotalcitas, benzoatos de sodio, óxidos de zinc de la fórmula (LXIX) y estearatos de metales, siendo seleccionadas las hidrotalcitas preferiblemente entre el conjunto que consiste en las fórmulas (LXI), (LXII), (LXIII) y (LXIV), siendo los benzoatos de sodio preferiblemente de la fórmula (LXV), siendo seleccionados los estearatos de metales preferiblemente entre el conjunto que consiste en estearatos de calcio de la fórmula (LXVI), estearatos de zinc de la fórmula (LXVII) o estearato de sodio de la fórmula (LXVIII), más preferiblemente estearatos de zinc;



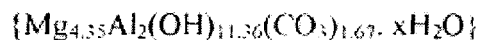
Lactato de calcio



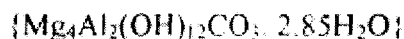
(LXI), Hidrotalcita mineral natural



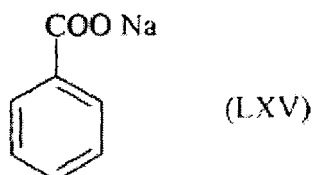
(LXII), Hidrotalcita DHT-4A preferiblemente sintética



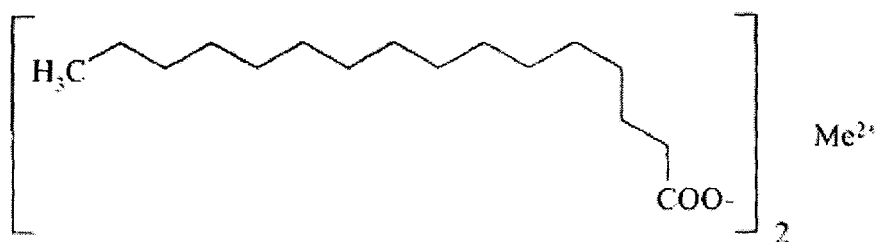
(LXIII), Hidrotalcita L-55R11 preferiblemente sintética



(LXIV), Hidrotalcita Baeropol MC 6280 preferiblemente sintética



Benzoato de sodio



Estearatos de metales:

(LXVI): Me = Ca, Estearato de calcio

(LXVII): Me = Zn, Estearato de zinc

(LXVIII): Me = Na, Estearato de sodio

ZnO

(LXIX), Óxido de zinc

de manera más preferiblemente el componente F es ZnO, una hidrotalcita o un estearato de metal; siendo seleccionada la hidrotalcita preferiblemente entre el conjunto que consiste en las fórmulas (LXI), (LXII), (LXIII) y (LXIV), siendo más preferiblemente una hidrotalcita de la fórmula (LXII), siendo el estearato de metal, preferiblemente un estearato de zinc, un estearato de calcio o un estearato de sodio, más preferiblemente un estearato de zinc;

de manera incluso más preferible, el componente F es ZnO, una hidrotalcita de la fórmula (LXII), o un estearato de metal, siendo el estearato de metal preferiblemente un estearato de zinc, un estearato de calcio o un estearato de sodio, más preferiblemente un estearato de zinc;

de manera incluso todavía más preferible, el componente F es un estearato de metal, siendo el estearato de metal preferiblemente un estearato de zinc, un estearato de calcio o un estearato de sodio, más preferiblemente un estearato de zinc.

De manera especialmente preferible, es objeto del invento un procedimiento para la estabilización de un polietileno, caracterizado por un uso de una combinación COMB de compuestos, comprendiendo la combinación COMB

un componente A, comprendiendo el componente A un compuesto de la fórmula (I);

un componente B, estando seleccionado el componente B entre el conjunto que consiste en compuestos de las fórmulas (II), (IV) y (IX), preferiblemente de las fórmulas (II) y (IX); y

un componente D, siendo el componente D un polímero de 2,2,4,4-tetrametil-7-oxa-3,20-diaza-diespiro [5.1.11.2]-heneicosan-21-ona y de epíclorhidrina;

y opcionalmente por lo menos un componente seleccionado entre el conjunto que consiste en

el componente C, estando seleccionado el componente C entre el conjunto que consiste en 3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-hidrocinnamato de octadecilo, tetrakis[metileno (3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-hidrocinnamato)]-metano y éster glicólico de bis[ácido 3,3-bis-(4'-hidroxi-3'-terc.-butil-fenil)butanoico];

el componente E, estando seleccionado el componente E entre el conjunto que consiste en 2-hidroxi-4-n-octiloxi-benzofenona, 2-(5-cloro-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-terc.-butil-fenol, 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-terc.-butil-fenil)-benzotriazol, 2-[4,6-bis(2,4-dimetil-fenil)-1,3,5-triazin-2-il]-5-(octiloxi)fenol, 2-(4,6-difenil-1,3,5-triazin-2-il)-5-[(hexil)oxi]-fenol y 2,4-di-terc.-butil-6-(5-cloro-benzotriazol-2-il)-fenol; y

el componente F, siendo el componente F un estearato de metal.

De manera más especialmente preferible, es objeto del invento un procedimiento para la estabilización de un polietileno, caracterizado por un uso de una combinación COMB de compuestos, comprendiendo la combinación COMB

un componente A, comprendiendo el componente A un compuesto de la fórmula (I);

## ES 2 333 558 T3

un componente B, estando seleccionado el componente B entre el conjunto que consiste en compuestos de las fórmulas (II), (IV) y (IX), preferiblemente de las fórmulas (II) y (IX); y

5 un componente C, estando seleccionado el componente C entre el conjunto que consiste en 3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-hidrocinamato de octadecilo, tetrakis[metilen (3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-hidrocinamato)]-metano y éster glicólico de bis[ácido 3,3-bis-(4'-hidroxi-3'-terc.-butil-fenil)butanoico];

10 un componente D, siendo el componente D un polímero de 2,2,4,4-tetrametil-7-oxa-3,20-diaza-diespiro [5.1.11.2]-heneicosan-21-ona y de epiclorhidrina;

y opcionalmente por lo menos un componente seleccionado entre el conjunto que consiste en

15 un componente E, estando seleccionado el componente E entre el conjunto que consiste en 2-hidroxi-4-n-octiloxi-benzofenona, 2-(5-cloro-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-terc.-butil-fenol, 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-terc.-butil-fenil)-benzotriazol, 2-[4,6-bis(2,4-dimetil-fenil)-1,3,5-triazin-2-il]-5-(octiloxi)fenol, 2-(4,6-difenil-1,3,5-triazin-2-il)-5-[(hexil)oxi]-fenol y 2,4-di-terc.-butil-6-(5-cloro-benzotriazol-2-il)-fenol; y

un componente F, siendo el componente F un estearato de metal.

20 También de manera más especialmente preferible, es objeto del invento un procedimiento para la estabilización de un polietileno, caracterizado por un uso de una combinación COMB de compuestos, comprendiendo la combinación COMB

25 un componente A, comprendiendo el componente A un compuesto de la fórmula (I);

un componente B, estando seleccionado el componente B entre el conjunto que consiste en compuestos de las fórmulas (II), (IV) y (IX), preferiblemente de las fórmulas (II) y (IX);

30 un componente D, siendo el componente D un polímero de 2,2,4,4-tetrametil-7-oxa-3,20-diaza-diespiro[5.1.11.2]-heneicosan-21-ona y de epiclorhidrina;

un componente F, siendo el componente F un estearato de metal, preferiblemente estearato de zinc, estearato de calcio o estearato de sodio, más preferiblemente estearato de zinc;

35 y opcionalmente por lo menos un componente seleccionado entre el conjunto que consiste en

40 un componente C, estando seleccionado el componente C entre el conjunto que consiste en 3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-hidrocinamato de octadecilo, tetrakis[metilen (3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-hidrocinamato)]-metano y éster glicólico de bis[ácido 3,3-bis-(4'-hidroxi-3'-terc.-butil-fenil)butanoico]; y

45 un componente E, estando seleccionado el componente E entre el conjunto que consiste en 2-hidroxi-4-n-octiloxi-benzofenona, 2-(5-cloro-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-terc.-butil-fenol, 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-terc.-butil-fenil)-benzotriazol, 2-[4,6-bis(2,4-dimetil-fenil)-1,3,5-triazin-2-il]-5-(octiloxi)fenol, 2-(4,6-difenil-1,3,5-triazin-2-il)-5-[(hexil)oxi]-fenol y 2,4-di-terc.-butil-6-(5-cloro-benzotriazol-2-il)-fenol.

50 Incluso de manera más especialmente preferible, es objeto del invento un procedimiento para la estabilización de un polietileno, caracterizado por un uso de una combinación COMB de compuestos, comprendiendo la combinación COMB

un componente A, comprendiendo el componente A un compuesto de la fórmula (I);

55 un componente B, estando seleccionado el componente B entre el conjunto que consiste en compuestos de las fórmulas (II), (IV) y (IX), preferiblemente de las fórmulas (II) y (IX);

60 un componente C, estando seleccionado el componente C entre el conjunto que consiste en 3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-hidrocinamato de octadecilo, tetrakis[metilen (3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-hidrocinamato)]-metano y éster glicólico de bis[ácido 3,3-bis-(4'-hidroxi-3'-terc.-butil-fenil)butanoico]; y

un componente D, siendo el componente D un polímero de 2,2,4,4-tetrametil-7-oxa-3,20-diaza-diespiro[5.1.11.2]-heneicosan-21-ona y de epiclorhidrina;

65 un componente F, siendo el componente F un estearato de metal, preferiblemente estearato de zinc, estearato de calcio o estearato de sodio, más preferiblemente estearato de zinc;

y opcionalmente por lo menos un componente seleccionado entre el conjunto que consiste en

## ES 2 333 558 T3

un componente E, estando seleccionado el componente E entre el conjunto que consiste en 2-hidroxi-4-n-octiloxi-benzofenona, 2-(5-cloro-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-terc.-butil-fenol, 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-terc.-butil-fenil)-benzotriazol, 2-[4,6-bis(2,4-dimetil-fenil)-1,3,5-triazin-2-il]-5-(octiloxi)fenol, 2-(4,6-difenil-1,3,5-triazin-2-il)-5-[(hexil)oxi]-fenol y 2,4-di-terc.-butil-6-(5-cloro-benzotriazol-2-il)-fenol.

Un objeto adicional del invento es una composición que comprende

un componente A, comprendiendo el componente A un compuesto de la fórmula (I);

un componente B, estando seleccionado el componente B entre el conjunto que consiste en compuestos de las fórmulas (II), (IV) y (IX), preferiblemente de las fórmulas (II) y (IX);

un componente D, estando seleccionado el componente D entre el conjunto que consiste en compuestos de las fórmulas (XXV), (XXVI), (XXVII), (XXVIII), (XXIX), (XXXI) y (LIII) y la combinación de los compuestos de las fórmulas (XXV) y (XXVIII).

Un objeto adicional del invento es una composición que comprende

un componente A, comprendiendo el componente A un compuesto de la fórmula (I);

un componente B, estando seleccionado el componente B entre el conjunto que consiste en compuestos de las fórmulas (II), (IV) y (IX), preferiblemente de las fórmulas (II) y (IX);

un componente D, estando seleccionado el componente D entre el conjunto que consiste en los compuestos de las fórmulas (XXV), (XXVI), (XXVII), (XXVIII), (XXIX), (XXXI) y (LIII) y la combinación de los compuestos de las fórmulas (XXV) y (XXVIII); y

un componente F, siendo el componente F un estearato de metal, siendo el estearato de metal preferiblemente un estearato de zinc, un estearato de calcio o un estearato de sodio, más preferiblemente un estearato de zinc.

Un objeto adicional del invento es una composición que comprende

un componente A, comprendiendo el componente A un compuesto de la fórmula (I);

un componente B, estando seleccionado el componente B entre el conjunto que consiste en compuestos de las fórmulas (II), (IV) y (IX), preferiblemente de las fórmulas (II) y (IX);

un componente D, siendo el componente D un polímero de 2,2,4,4-tetrametil-7-oxa-3,20-diaza-diespiro[5.1.11.2]-heneicosan-21-ona y de epiclorhidrina.

Un objeto adicional del invento es una composición que comprende

un componente A, comprendiendo el componente A un compuesto de la fórmula (I);

un componente B, estando seleccionado el componente B entre el conjunto que consiste en compuestos de las fórmulas (II), (IV) y (IX), preferiblemente de las fórmulas (II) y (IX);

un componente D, siendo el componente D un polímero de 2,2,4,4-tetrametil-7-oxa-3,20-diaza-diespiro[5.1.11.2]-heneicosan-21-ona y de epiclorhidrina; y

un componente F, siendo el componente F un estearato de metal, siendo el estearato de metal preferiblemente un estearato de zinc, un estearato de calcio o un estearato de sodio, más preferiblemente un estearato de zinc.

Un objeto adicional del invento es una composición que comprende

un componente A, comprendiendo el componente A un compuesto de la fórmula (I);

un componente B, siendo el componente B un compuesto de la fórmula (II) o (XI);

un componente D siendo el componente D un polímero de 2,2,4,4-tetrametil-7-oxa-3,20-diaza-diespiro [5.1.11.2]-heneicosan-21-ona y epiclorhidrina.

## ES 2 333 558 T3

Un objeto adicional del invento es una composición que comprende

un componente A, comprendiendo el componente A un compuesto de la fórmula (I);

un componente B, siendo el componente B un compuesto de la fórmula (II) o (IX);

un componente D siendo el componente D un polímero de 2,2,4,4-tetrametil-7-oxa-3,20-diaza-diespiro [5.1.11.2]-heneicosan-21-ona y epiclorhidrina; y

un componente F, siendo el componente F un estearato de metal, siendo el estearato de metal preferiblemente un estearato de zinc, un estearato de calcio o un estearato de sodio, de manera más preferible un estearato de zinc.

El componente A en las composiciones que comprenden los componentes A, B y D y en las composiciones que comprenden los componentes A, B, D y F, preferiblemente contiene por lo menos 10% en peso, de manera preferible 20% en peso, de manera más preferible 30% en peso, incluso de manera más preferible 40% en peso, de manera especial 50% en peso, basado en el peso total del componente A, del compuesto de la fórmula (I). Preferiblemente, el compuesto de la fórmula (I) es obtenible haciendo reaccionar  $\text{PCl}_3$  con un compuesto de la fórmula (Ia). La parte restante del componente A consiste usualmente en otros productos que se forman durante la preparación del compuesto de la fórmula (I). El componente A que comprende el compuesto de la fórmula (I) es preferiblemente el producto Hostanox® OSP-1.

El componente A puede consistir también en el compuesto de la fórmula (I). Las composiciones que comprenden los componentes A, B y D y las composiciones que comprenden los componentes A, B, D y F consisten en por lo menos 50%, de manera preferible 75%, de manera más preferible 90% en peso, basado en el peso total de la composición, de la suma de los pesos de los componentes A, B y D, o de la suma de los pesos de los componentes A, B, D y F, respectivamente. Las composiciones que comprenden los componentes A, B y D y las composiciones que comprenden los componentes A, B, D y F pueden consistir también solamente en los componentes A, B y D y A, B, D y F, respectivamente. Las relaciones relativas de los pesos combinados de los componentes B y D o de los componentes B, D y F al peso del componente A pueden ser de desde entre 1 por 20 y 20 por 1, preferiblemente de entre 1 por 10 y 10 por 1, más preferiblemente de entre 1 por 5 y 5 por 1.

Las composiciones que comprenden los componentes A, B y D y las composiciones que comprenden los componentes A, B, D y F pueden comprender además otros componentes adicionales, seleccionados preferiblemente entre el conjunto que consiste en agentes antioxidantes basados en fenoles primarios impedidos estéricamente, anti-ácidos, agentes absorbentes de los rayos UV, agentes desactivadores de metales, tioéteres basados en azufre, agentes antiestáticos y lubricantes.

Las composiciones que comprenden los componentes A, B y D y las composiciones que comprenden los componentes A, B, D y F se pueden preparar combinando físicamente los componentes individuales, preferiblemente por reunión o mezcla, realizándose la reunión o mezcla preferiblemente en el estado sólido o fundido de los compuestos; de manera preferible, la reunión o mezcla se realiza por mezcla en seco. Por lo tanto, un objeto adicional del invento es un procedimiento para la preparación de las composiciones que comprenden los componentes A, B y D o de las composiciones que comprenden los componentes A, B, D y F, por combinación física de los componentes individuales.

Un objeto adicional del invento es el uso de las composiciones que comprenden los componentes A, B y D y de las composiciones que comprenden los componentes A, B, D y F, para la estabilización de un polietileno, preferiblemente durante el rotomoldeo de un polietileno.

Un objeto adicional del invento son artículos hechos de polietileno, que han sido estabilizados durante su producción mediante la adición de las composiciones que comprenden los componentes A, B y D, o de las composiciones que comprenden los componentes A, B, D y F, al polietileno durante el tratamiento, preferiblemente durante el rotomoldeo, de este polietileno.

Preferiblemente, el polietileno se selecciona entre el conjunto que consiste en HDPE, MDPE, LDPE, LLDPE y copolímeros de etileno con buteno, hexeno u octeno, más preferiblemente HDPE, MDPE, LLDPE y sus copolímeros basados en buteno, hexeno u octeno, de manera incluso más preferible MDPE, LLDPE y sus copolímeros de etileno y hexeno o sus copolímeros de etileno y octeno.

Preferiblemente el MDPE tiene una densidad de 0,92 a 0,95 g/cm<sup>3</sup>, mientras que el LLDPE tiene preferiblemente unas densidades de desde 0,91 hasta 0,94 g/cm<sup>3</sup>.

El componente A se usa en una proporción situada preferiblemente entre 0,01 y 1,0% en peso, más preferiblemente entre 0,02 y 0,2% en peso, basada en el peso del polietileno.

Los componentes B, C, D, E y F se seleccionan, cada uno de ellos individualmente y de manera independiente unos de otros, en una proporción situada preferiblemente desde 0,01 hasta 5% en peso, más preferiblemente desde 0,02 hasta 0,5% en peso, basado en el peso del polietileno.

## ES 2 333 558 T3

Es posible usar más de uno de los componentes B, C, D, E y/o F, por ejemplo, el componente A junto con dos diferentes componentes B y con un componente D. En este caso, la suma de los pesos de los componentes A combinados está de acuerdo con los intervalos de pesos arriba descritos, basándose en el peso del polietileno; lo mismo se aplica a la suma de los pesos de cada uno de los componentes combinados B, C, D, E y F.

Los componentes A, B, C, D, E y/o F se pueden añadir al polietileno como componentes individuales, en forma de composiciones, en forma de una o más tandas patrón o en una combinación de estas posibilidades; cada una de las composiciones o tandas patrón puede comprender uno o más de los componentes A, B, C, D, E y/o F en todas las combinaciones posibles.

La adición del componente A, B, C, D, E y/o F se puede realizar en cualquier momento antes del, o durante el, tratamiento del polietileno.

Preferiblemente, el componente A y los componentes B, C, D, E y F, como componentes individuales, en la forma de una tanda patrón o en una combinación de ambos, se añaden antes de o durante el tratamiento, de manera preferible antes de o durante la extrusión, de manera preferible durante la extrusión de la masa fundida, del polietileno al polietileno, dando como resultado una composición de polietileno que comprende el polietileno y los componentes A hasta F, siendo citada esta composición de polietileno frecuentemente como material compuesto de polietileno. Preferiblemente, este material compuesto de polietileno será triturado antes de un tratamiento ulterior, que es preferiblemente un rotomoldeo, una extrusión, una extrusión de la masa fundida, un moldeo por extrusión y soplado, un moldeo por inyección y soplado, un moldeo por inyección y un soplado de películas, más preferiblemente un rotomoldeo.

La combinación del componente A, con los componentes B, C, D, E y/o F en todas las formas de realización y combinaciones preferidas que se han mencionado, se usa para la estabilización de un polietileno durante el tratamiento de este polietileno, preferiblemente como un agente estabilizador del proceso con el fin de mejorar la estabilidad frente al calor, la resistencia contra la oxidación, impedir la descoloración durante el tratamiento del polietileno y mejorar la capacidad de desmoldeo, al final del tratamiento del polietileno. Preferiblemente, la combinación de los componentes A, B, C, D, E y/o F en todas las formas de realización y combinaciones preferidas que se han mencionado se usa para la estabilización de un polietileno, y se añade antes de o durante un rotomoldeo, una extrusión, una extrusión de la masa fundida, un moldeo por extrusión y soplado, un moldeo por inyección y soplado, un moldeo por inyección y un soplado de películas, más preferiblemente antes de o durante un rotomoldeo.

El rotomoldeo del polietileno se lleva a cabo a unas temperaturas situadas de manera preferible por encima de 250°C, de manera más preferible por encima de 280°C, de manera incluso más preferible por encima de 300°C.

El rotomoldeo del polietileno se lleva a cabo con un período de tiempo de tratamiento que es de manera preferible de más que 5 minutos, de manera más preferible de más que 10 minutos y de manera incluso más preferible de más que 20 minutos. La combinación COMB del componente A con los componentes B, C, D, E y/o F en todas las formas de realización y combinaciones preferidas que se han mencionado, puede contener otros aditivos para tratamiento adicionales corrientemente usados, tales como desactivadores de metales, tioéteres basados en azufre, agentes antiestáticos o lubricantes.

Un objeto adicional del invento son unos artículos hechos de un polietileno, que han sido producidos por uno cualquiera de los procedimientos descritos, y que son estabilizados de esta manera por medio de una combinación COMB de compuestos, encontrándose la combinación COMB en todas las formas de realización y combinaciones preferidas que se han mencionado.

Sorprendentemente, el uso de la combinación de los componentes A, B y C y/o D y opcionalmente F mejora la elaborabilidad de un polietileno con respecto a la estabilidad frente al calor y la resistencia contra la oxidación. Se observan un efecto antioxidante sustancial, una alta estabilidad de la fluidez de una masa fundida, una tendencia reducida a la coloración y una mejorada capacidad de desmoldeo del polietileno tratado y de los artículos producidos, especialmente durante el proceso de formación de paredes en el proceso de rotomoldeo.

Es reducida la descoloración de los artículos, que con frecuencia se observa mediante el aumento del índice de amarilleamiento (YI de yellowness index). La capacidad de desmoldeo (DMA de demolding ability) es mejorada, lo cual significa que habrá menor necesidad o no habrá ninguna necesidad de un agente auxiliar para el desmoldeo interno tal como un estearato de metal, que puede afectar desfavorablemente a la coloración y a las propiedades de fluidez de la masa fundida.

Pero también cuando se usa un estearato de metal, el índice de amarilleamiento es disminuido considerablemente por medio del uso del componente A. El índice de flujo de la masa fundida muestra un inesperado efecto sinérgico cuando se usan a la vez un estearato de metal y el componente A.

La combinación de los componentes A, B y C y/o D y opcionalmente F muestra un efecto antioxidante mejorado, tal como se mide mediante el período de tiempo de inducción de la oxidación (OIT, de oxidative induction time): Durante el proceso de rotomoldeo, el artículo polimérico está expuesto principalmente al calor, con lo cual el período de tiempo de tratamiento conduce a la oxidación del polímero, en otras palabras a la degradación de la resina. El período de tiempo de inducción de la oxidación (OIT) es un indicador de la eficiencia antioxidante en la resina con el fin de impedir una oxidación con el tiempo de exposición, que es un factor clave en el proceso de rotomoldeo.



## ES 2 333 558 T3

También se observa un índice de flujo de la masa fundida (MFI de melt flow index), o una velocidad de flujo de la masa fundida (MFR de melt flow rate) mejorado/a.

### 5 Ejemplos

*El índice de amarilleamiento YI* se midió de acuerdo con la norma DIN 6167 en diferentes períodos de tiempo de exposición ( $T_m$ ). Es mejor cuanto más bajo sea el YI.

10 *El índice de flujo de la masa fundida MFI* [en g/10 min] se determinó de acuerdo con la norma ISO 1133. Es mejor cuanto más alto sea el MFI.

15 *El período de tiempo de inducción de la oxidación OIT*, expresado en minutos, se midió usando la calorimetría de barrido diferencial DSC (de Differential Scanning Calorimetry): la muestra fue calentada dentro del horno para DSC desde 40°C hasta 200°C a razón de 20°C/min y fue mantenida en condiciones isotérmicas durante 3 min bajo una atmósfera de nitrógeno. Luego, el gas circulante fue cambiado a oxígeno hasta que se observó una oxidación, lo cual se menciona como una reacción exotérmica. El período de tiempo de comienzo de la reacción exotérmica determinó el valor del OIT. Es tanto mejor cuanto más alto sea el OIT.

20 *La capacidad de desmoldeo DMA* se determinó empíricamente con diferentes períodos de tiempo de exposición  $T_m$  y se describe con las tres categorías

“E”: fácil de desmoldear

25 “M”: hay una dificultad intermedia para desmoldear

“D”: difícil de desmoldear

### 30 *Sustancias usadas*

#### *Polietileno*

35 LLDPE-1: copolímero de etileno y buteno,  $d = 0,938 \text{ g/cm}^3$ , MFI = 4 g/10 min, calidad para rotomoldeo en forma de polvo.

#### *Componente A:*

40 Hostanox® OSPI (OSP-1), que comprende el compuesto de la fórmula (I).

#### *Componentes B:*

45 Hostanox® PAR24 (PAR24)

Sandostab® P-EPQ (P-EPQ)

#### 50 *Componentes C:*

Hostanox® 016 (016)

#### 55 *Componentes D:*

Hostavin® N30 (N30)

#### 60 *Componentes E:*

Agente absorbente de los rayos UV

#### 65 *Componentes F:*

Estearato de zinc (ZnStearate)

## ES 2 333 558 T3

### *Ejemplos 1 a 13 acerca de la mejoría de la capacidad de desmoldeo y del OIT*

Unas mezclas del LLDPE-1 y de los componentes han sido preparadas en un mezclador de baja velocidad (un mezclador del tipo Kenwood) y vertidas seguidamente en una bandeja de aluminio.

Las muestras han sido introducidas en un horno ventilado a una temperatura de 190°C y mantenidas allí durante  $T_m = 15$  min.

Los valores del OIT y de la DMA para diferentes mezclas de polvos se muestran en la Tabla 1:

<b>Tabla 1</b>		<b>OIT</b>	<b>DMA</b>
<b>Ej.</b>	<b>Formulación</b>	<b><math>T_m = 15</math> min</b>	
<b>1</b>	LLDP-1	2,14	D
<b>2</b>	LLDPE-1 + 500 ppm de O16	17,11	M
<b>3</b>	LLDPE-1 + 500 ppm de P-EPQ	3,75	D
<b>4</b>	LLDPE-1 + 500 ppm de PAR24	2,15	D
<b>5</b>	LLDPE-1 + 500 ppm de N30	2,15	D
<b>6</b>	LLDPE-1 + 500 ppm de OSP-1	23,48	E
<b>7</b>	LLDPE-1 + 250 ppm de PAR24 + 250 ppm de P-EPQ	2,13	D
<b>8</b>	LLDPE-1 + 500 ppm de N30 + 500 ppm de PAR24 + 500 ppm de P-EPQ	5,88	M
<b>9</b>	LLDPE-1 + 500 ppm de M30 + 1.000 ppm de PAR24	2,15	M
<b>10</b>	LLDPE-1 + 500 ppm de O16 + 1.000 ppm de OSP-1	75,67	E
<b>11</b>	LLDPE-1 + 500 ppm de N30 + 250 ppm de OSP-1	51,43	E
<b>12</b>	LLDPE-1 + 500 ppm de N30 + 250 ppm de PAR24 + 250 ppm de OSP-1	99,26	E
<b>13</b>	LLDPE-1 + 500 ppm de N30 + 250 ppm de P-EPQ + 250 ppm de OSP-1	41,11	E

Como un primer resultado, el Hostanox OSP-1 muestra un valor del OIT reforzado cuando se incluyó en la formulación. De manera adicionalmente sorprendente se observó que todas las muestras que contenían el OSP-1 eran muy fáciles de desmoldear, tal como se señala en la Tabla 1, en comparación con todas las otras formulaciones.

### *Ejemplos 20 a 23 acerca de la mejoría de la estabilidad del color y de la capacidad de desmoldeo*

Unas mezclas del polímero LLDPE-1 y de los componentes han sido preparadas en un mezclador de baja velocidad (un mezclador del tipo Kenwood) y después de ello extrudidas en una extrusora de un solo husillo y granuladas por compresión.

Los gránulos tratados se vertieron en una bandeja de aluminio.

Las muestras han sido introducidas en un horno ventilado a una temperatura de 190°C durante  $T_m = 30, 60, 90$  y 120 min.

## ES 2 333 558 T3

Los resultados para el YI se dan en la Tabla 2.

<b>Tabla 2</b>		<b>YI después de T<sub>m</sub></b>			
<b>Ej.</b>	<b>Formulación</b>	<b>0,5 h</b>	<b>1 h</b>	<b>1,5 h</b>	<b>2 h</b>
<b>20</b>	1.000 ppm de PAR24 + 500 ppm de N30	3,07	10,44	36,67	50,1
<b>21</b>	500 ppm de P-EPQ + 500 ppm de N30	4,66	7,52	18,91	33,32
<b>22</b>	750 ppm de PAR24 + 250 ppm de OSP-1 + 500 ppm de N30	4,78	5,45	6,36	7,6
<b>23</b>	500 ppm de P-EPQ + 250 ppm de OSP-1 + 500 ppm de N30	3,56	4,17	4,54	4,78

Se observa una sobresaliente estabilidad del color (resistencia al amarillamiento) para una formulación basada en Hostanox OSP-1 en comparación con otras formulaciones que incluyen una basada en P-EPQ y N30.

Los resultados para la DMA se dan en la Tabla 3.

<b>Tabla 3</b>		<b>DMA después de T<sub>m</sub></b>			
<b>Ej.</b>	<b>Formulación</b>	<b>0,5 h</b>	<b>1 h</b>	<b>1,5 h</b>	<b>2 h</b>
<b>20</b>	1.000 ppm de PAR24 + 500 ppm de N30	D	D	D	D
<b>21</b>	500 ppm de P-EPQ + 500 ppm de N30	M	M	M	M
<b>22</b>	750 ppm de PAR24 + 250 ppm de OSP-1 + 500 ppm de N30	E	E	E	M
<b>23</b>	500 ppm de P-EPQ + 250 ppm de OSP-1 + 500 ppm de N30	E	E	E	E

Las muestras que contenían el Hostanox OSP-1 mostraron una capacidad de desmoldeo mucho más fácil que otras formulaciones, que incluían una basada en P-EPQ y N30.

### *Ejemplos 30 a 33 acerca de la estabilidad del color y la estabilidad del MFI*

Unas mezclas del LLDPE-1 y de los componentes han sido preparadas en un mezclador de baja velocidad (un mezclador del tipo Kenwood) y después de ello extrudidas en una extrusora de un solo husillo y granuladas por compresión.

Los gránulos tratados se vertieron en una bandeja de aluminio.

Las muestras han sido introducidas en un horno ventilado a una temperatura de 190°C durante 30, 60, 90 y 120 min.

## ES 2 333 558 T3

Los MFI e YI se muestran en las Tablas 4 y 5.

<b>Tabla 4</b>		<b>Índice de amarillamiento después de T<sub>m</sub></b>			
<b>Ej.</b>	<b>Formulación</b>	<b>0,5 h</b>	<b>1 h</b>	<b>1,5 h</b>	<b>2 h</b>
<b>30</b>	500 ppm de P-EPQ + 500 ppm de N30	4,66	7,52	18,91	33,32
<b>31</b>	500 ppm de P-EPQ + 500 ppm de N30 + 3.000 ppm de ZnStearate	0,39	8,57	33,98	50,32
<b>32</b>	500 ppm de P-EPQ + 250 ppm de OSP-1 + 500 ppm de N30	3,56	4,17	4,54	4,78
<b>33</b>	500 ppm de P-EPQ + 250 ppm de OSP-1 + 500 ppm de N30 + 3000 ppm de ZnStearate	4,77	9,91	12,27	19,2

<b>Tabla 5</b>		<b>Índice de flujo de la masa fundida después de T<sub>m</sub></b>			
<b>Ej.</b>	<b>Formulación</b>	<b>0,5 h</b>	<b>1 h</b>	<b>1,5 h</b>	<b>2 h</b>
<b>30</b>	500 ppm de P-EPQ + 500 ppm de N30	1,92	1,47	1,08	1,28
<b>31</b>	500 ppm de P-EPQ + 500 ppm de N30 + 3000 ppm de ZnStearate	2,99	2,71	2,53	2,21
<b>32</b>	500 ppm de P-EPQ + 250 ppm de OSP-1 + 500 ppm de N30	3,66	3,73	3,7	3,8
<b>33</b>	500 ppm de P-EPQ + 250 ppm de OSP-1 + 500 ppm de N30 + 3.000 ppm de ZnStearate	3,72	3,2	2,76	2,25

La mayor parte de las formulaciones contienen un estearato de metal como agente de desmoldeo o desprendimiento.

El ZnStearate, usado como agente de desmoldeo o desprendimiento, tiene la desventaja de inducir algún desplazamiento del color y alguna modificación de las propiedades de fluidez de la masa fundida.

La estabilidad del color: con o sin ZnStearate, la formulación basada en el OSP-1 muestra una sobresaliente estabilidad del color durante el período de tiempo de curado, mejorando a otras formulaciones, incluyendo una basada en P-EPQ y N30 combinados con ZnStearate.

Estabilidad del MFI:

Sin ZnStearate: la formulación basada en el OSP-1 muestra una sobresaliente estabilidad del MFI.

Las formulaciones con ZnStearate: la formulación basada en el OSP-1 muestra una mejorada protección del MFI frente a formulaciones basadas en los P-EPQ y N30 combinados con ZnStearate.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la estabilización de un polietileno, **caracterizado** por el uso de una combinación COMB de compuestos, comprendiendo la combinación COMB

un componente A, un componente B y un componente D;

comprendiendo el componente A un compuesto de la fórmula (I), que es obtenible haciendo reaccionar  $\text{PCl}_3$  con un compuesto de la fórmula (Ia);

siendo seleccionado el componente B entre el conjunto que consiste en los compuestos de las fórmulas (II), (IV) y (IX);

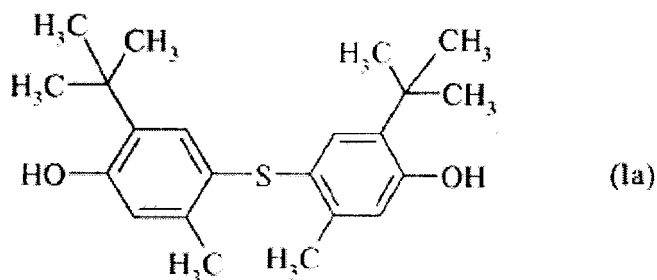
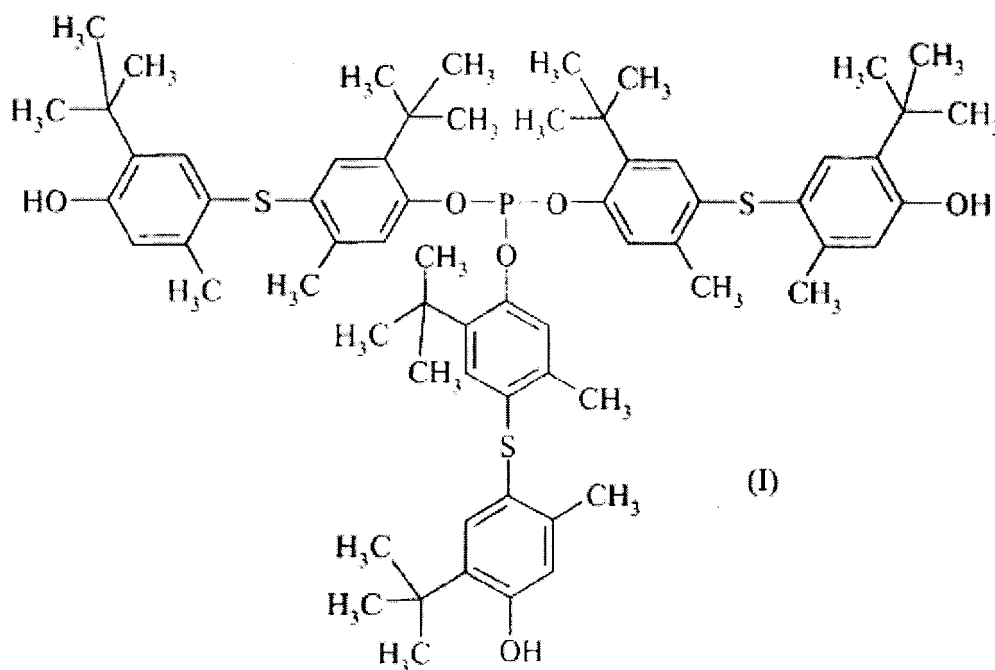
siendo seleccionado el componente D entre el conjunto que consiste en los compuestos de las fórmulas (XXV), (XXVI), (XXVII), (XXVIII), (XXIX), (XXXI) y (LIII) y la combinación de los compuestos de las fórmulas (XXV) y (XXVIII);

y por comprender opcionalmente por lo menos un componente seleccionado entre el conjunto que consiste en el componente C, el componente E y el componente F;

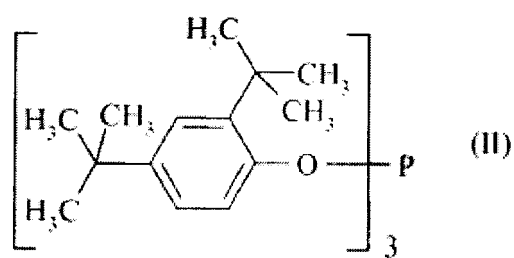
siendo el componente C un agente antioxidante basado en un fenol primario impedido estéricamente,

siendo el componente E un agente absorbente de los rayos UV, y

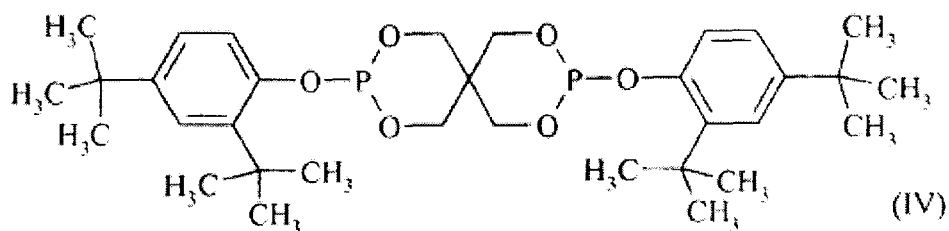
siendo el componente F un anti-ácido.



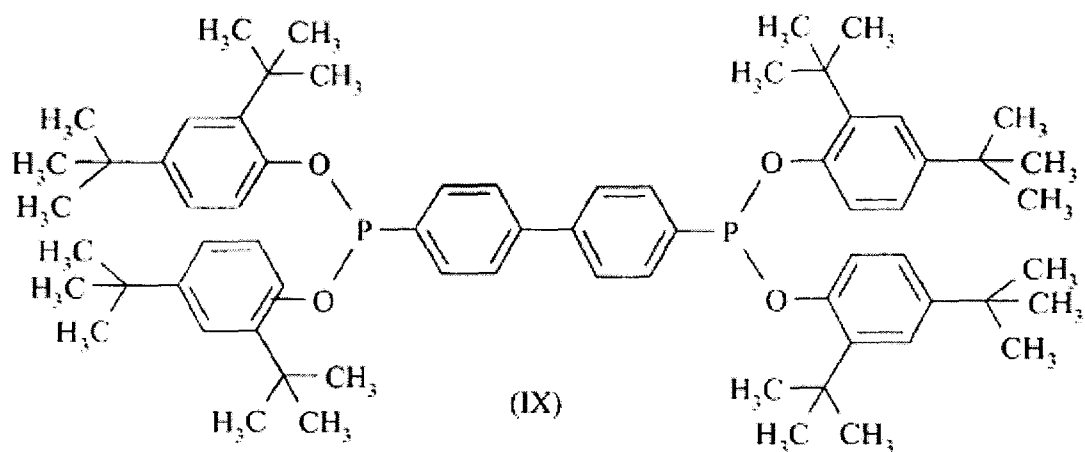
4,4'-4,4'-Tiobis-(6-terc.-butil-m-cresol)



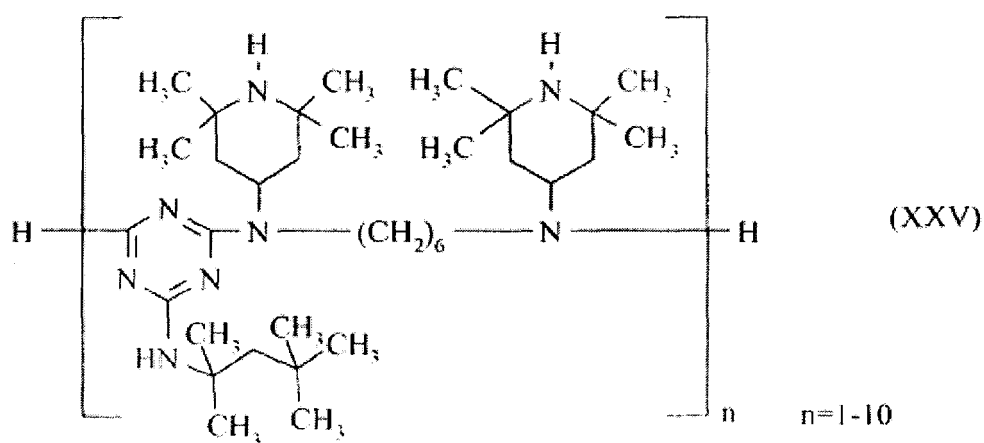
Fosfito de tris (2,4-di-terc.-butil-fenilo)



Pentaeritritol-difosfito de bis(2,4-di-t-butil-fenilo)

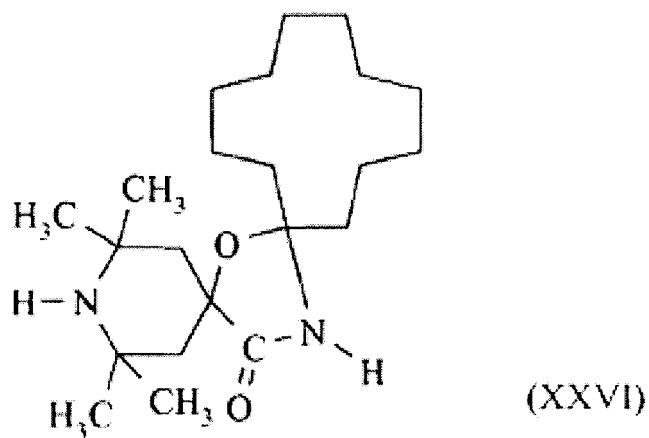


[1,1-Bifenil]-4,4'-diil-bisfosfonito de tetrakis(2,4-di-terc.-butil-fenilo)



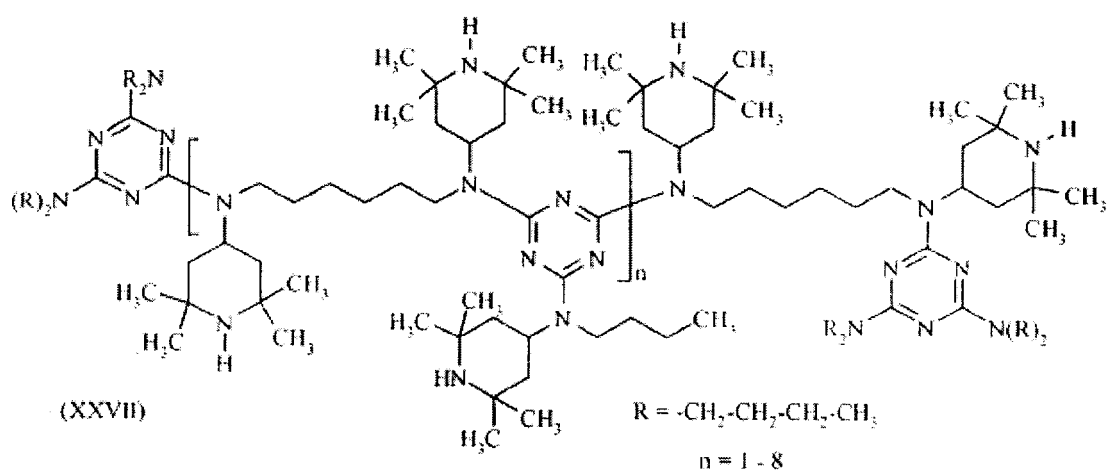
20 [N,N'-Bis (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina /  
2,4-dicloro-N-(1,1,3,3-tetrametil-butil)-1,3,5-triazin-2-amina] polimérica

30 Polímero de

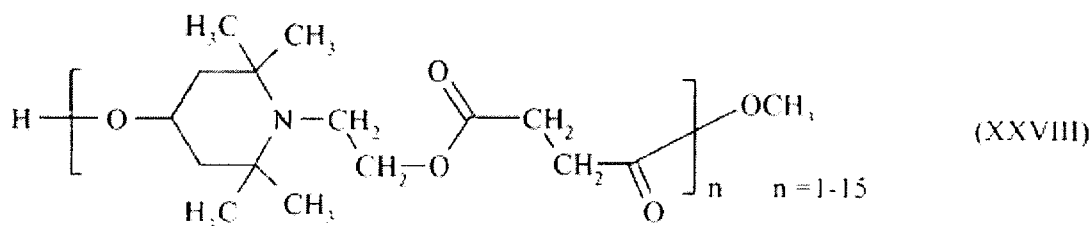


50 y epiclorhidrina

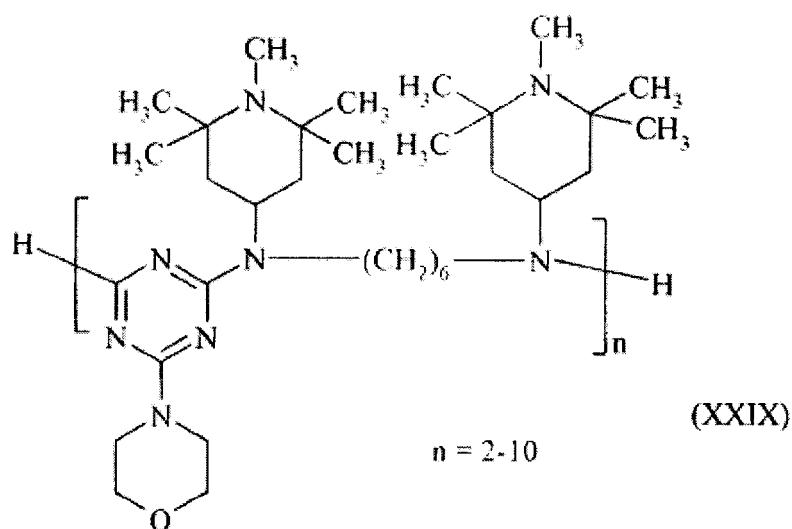
55 Polímero de 2,2,4,4-tetrametil-7-oxa-3,20-diaza-diespiro [5.1.11.2]-heneicosan-21-ona  
y de epiclorhidrina



Polímero de N,N'-bis (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-1,6-hexanodiamina con 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, productos de reacción con N-butil-1-butanamina y N-butil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinamina

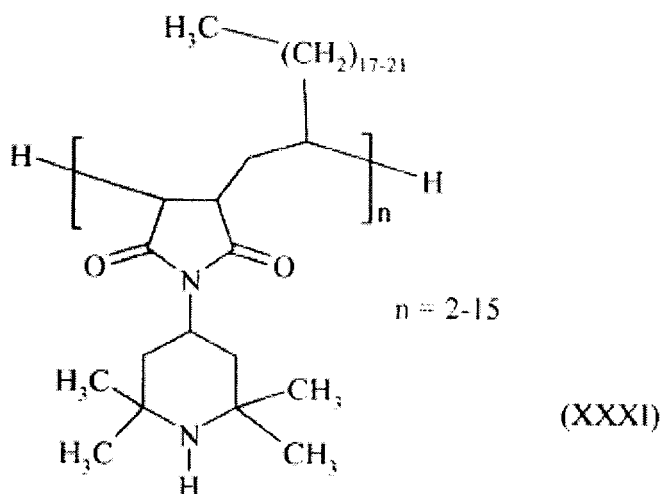


Poli-[succinato de 1-(2'-hidroxi-etil)-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-piperidilo]

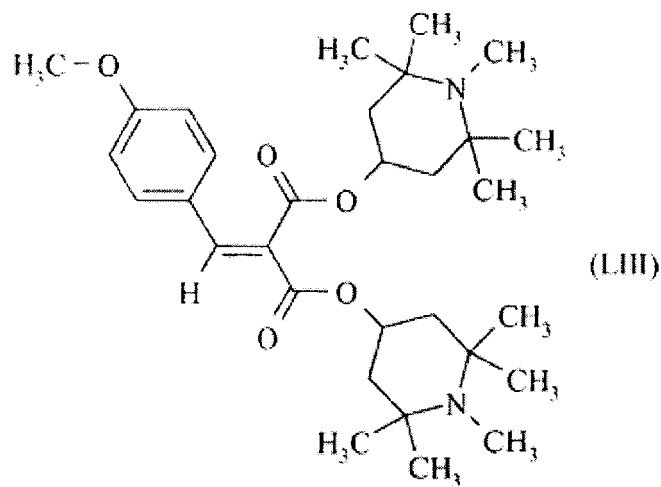


Poli-[(6-morfolino-s-triazina-2,4-diil) [2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino] - hexametilen-[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]]





1,3-Bis-[2'-ciano-3',3'-difenil-acrilóil]oxi]-2,2-bis-[2-ciano-3',3'-difenil-acrilóil]oxi]-metil}propano



[(4-Metoxi-fenil)-metilen]-bis-éster (1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinílico) de ácido propanodioico.

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la combinación COMB comprende el componente F.

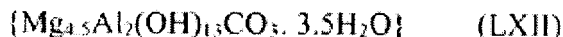
3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el componente B es el compuesto de la fórmula (II) o el compuesto de la fórmula (IX).

4. Un procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 o 3, en el que el componente D es un compuesto de la fórmula (XXVI).

5. Un procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 o 4, en el que el componente F es ZnO, una hidrotalcita o un estearato de metal.

## ES 2 333 558 T3

6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la hidrotalcita tiene la fórmula (LXII)



7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el estearato de metal es un estearato de zinc, un estearato de calcio o un estearato de sodio.

8. Un procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque el tratamiento del polietileno se selecciona entre el conjunto que consiste en un rotomoldeo, una extrusión, un moldeo por extrusión y soplado, un moldeo por inyección y soplado, un moldeo por inyección y un soplado de películas.

9. Un procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque el tratamiento del polietileno es un rotomoldeo.

10. Un procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque el polietileno se selecciona entre el conjunto que consiste en MDPE, LLDPE y copolímeros de etileno y hexeno.

11. Un procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque los componentes A, B, C, D, E y/o F se añaden al polietileno como componentes individuales, en forma de composiciones, en forma de una o más tandas patrón o en una combinación de estas posibilidades.

12. Artículos de polietileno que han sido producidos por un procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 11.

13. Una composición que comprende

un componente A, comprendiendo el componente A un compuesto de la fórmula (I) como se define en la reivindicación 1;

un componente B siendo seleccionado el componente B entre el conjunto que consiste en los compuestos de las fórmulas (II), (IV) y (IX), como se definen en la reivindicación 1;

un componente D, estando seleccionado el componente D entre el conjunto que consiste en los compuestos de las fórmulas (XXV), (XXVI), (XXVII) (XXVIII), (XXIX), (XXXI) y (LIII) y la combinación de los compuestos de las fórmulas (XXV) y (XXVIII) como se definen en la reivindicación 1.

14. Una composición de acuerdo con la reivindicación 13, que comprende un componente F, siendo el componente F un estearato de metal.

15. Procedimiento para la preparación de las composiciones que se definen en la reivindicación 13 o 14, por combinación física de los componentes individuales.

16. Uso de las composiciones que se definen en las reivindicaciones 13 o 14 para la estabilización de un polietileno.

17. Uso de las composiciones de acuerdo con la reivindicación 16, para la estabilización de un polietileno durante un rotomoldeo.