



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 350 805**

51 Int. Cl.:

C07F 9/00 (2006.01)

C07F 13/00 (2006.01)

C07F 19/00 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C03C 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07858076 .8**

96 Fecha de presentación : **21.12.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2118115**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.11.2009**

54 Título: **Ftalocianinas de absorción infrarroja cercana y su uso.**

30 Prioridad: **11.01.2007 EP 07100364**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.01.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.01.2011

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE
BASF ITALIA S.R.L.

72 Inventor/es: **Peri, Francesca;**
Lorenzetti, Cesare;
Cimitan, Samanta y
Grob, Markus

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 350 805 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).

FTALOCIANINAS DE ABSORCIÓN INFRARROJA CERCANA Y SU USO
DESCRIPCIÓN

5 La presente invención se relaciona con ftalocianinas novedosas y su uso como absorbentes IR, en particular en polímeros reticulables o termoplásticos transparentes. Un aspecto adicional de la invención es una composición de estas ftalocianinas y polímeros reticulables o termoplásticos y un vidriado automotriz o arquitectónico que contiene estas ftalocianinas.

10 La absorción de radiación infrarroja cercana (NIR) es un hecho técnico importante en varios campos. Una reducción significativa de la transferencia de calor en construcciones y carros es posible bloquear o filtrar la parte infrarroja cercana del espectro solar. Esto permite un ahorro de energía considerable, principalmente debido a una demanda más pequeña para el acondicionamiento del aire.

15 Se han propuesto hasta ahora varias soluciones y se han aplicado más y más en superficies vidriadas de muchas construcciones, tal como películas reflectantes de interferencia, películas semiconductoras o conductoras: ellas son capaces de reflejar, con buena selectividad, radiación NIR. Las así llamadas ventanas "low-e" son por ejemplo vidrios poliméricos o minerales recubiertos reflectantes. Sin embargo la producción de tales recubrimientos es una etapa que consume extremadamente tiempo, considerando especialmente que casi todas las soluciones necesitan varias capas, y que la durabilidad también se debe completamente a una resistencia a los arañazos generalmente baja. Esto, por ejemplo, se describe en la WO 2005/072947.

20 Otro método es el uso de aditivos de volumen que absorben la radiación NIR. Este método es menos costoso, no consume tiempo, es de larga duración y particularmente necesita utilizar polímeros termoplásticos en el vidriado. Algunos ejemplos para los polímeros utilizados en aplicaciones de vidriado son policarbonatos (PC), poliésteres como PET-G, polimetilmetacrilato (PMMA), polivinilbutiral (PVB) y otros. Principalmente se utilizan para las aplicaciones agrícolas las películas de poliolefina.

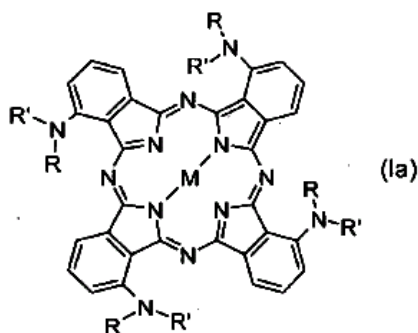
25 Para este propósito se han propuesto varios tintes o pigmentos absorbentes NIR y están disponibles comercialmente, tal como ftalocianinas y cuaterrilenos (es decir: LUMOGEN (RTM) 788 o 765 de BASF), ver por ejemplo EP-A-0337209.

30 Sin embargo estos absorbentes NIR no satisfacen completamente todos los requerimientos tecnológicos y de comercialización. Es por lo tanto un objeto de la actual invención proporcionar nuevas ftalocianinas, que superan las deficiencias de los absorbentes NIR de la técnica anterior.

35 La presente invención proporciona ftalocianinas que absorben NIR con absorción fuerte en la región NIR mientras muestra baja o muy baja absorción en la región visible. Adicionalmente ellos combinan una alta compatibilidad con una alta estabilidad térmica y resistencia a la intemperie en las matrices plásticas más comunes.

Un aspecto de la invención es un compuesto de la Fórmula (Ia)

2



en donde R es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, alquilo C₃-C₁₈ interrumpido por uno o más átomos O, bencilo, ciclohexilo o R y R' junto con el átomo de nitrógeno al que ellos se unen forman un grupo morfolino;

5 R' es hidrógeno o alquilo C₁-C₁₈;
M es Mn, Zn, V(O), Ti(O), Si, Al, Sn, Cu y Co
con la condición que

si R es metilo y R es hidrógeno, M no es Zn

si R y R son butilo o octilo M no es Sn y

10 si R y R son metilo M no es Zn, Ti(O), V(O), Cu y Co.

Los radicales alquilo pueden ser lineales o ramificados. Ejemplos de alquilo que contiene 1 a 18 átomos de carbono son metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, 2-butilo, isobutilo, t-butilo, pentilo, 2-pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, t-octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, hexadecilo y octadecilo.

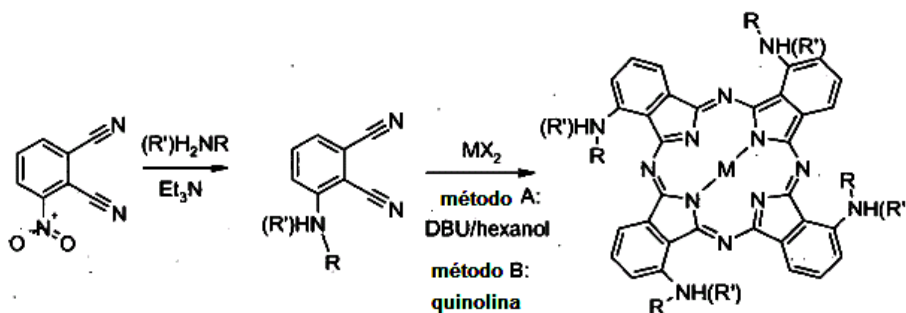
15 alquilo C₃-C₁₈ interrumpido por O son por ejemplo derivados de etilenglicol o propilenglicol.
Por ejemplo M es Mn, Cu, V(O), Co o Al.

Por ejemplo R es alquilo C₁-C₁₈; R' es H y M es Mn, Cu, V(O), Co o Al.

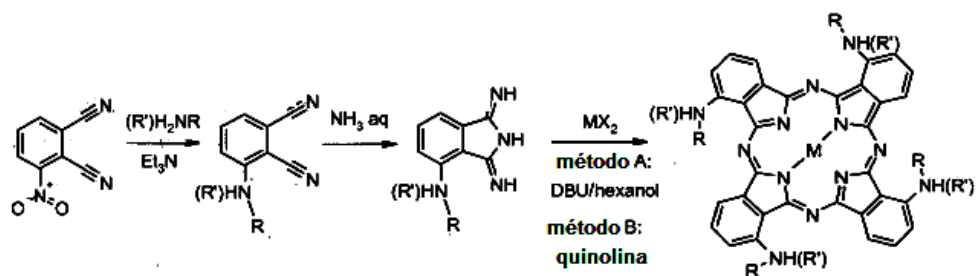
En una realización específica de la invención R es CH₃, R' es hidrógeno y M es Mn, V(O), Cu o Co.

20 La preparación de las ftalocianinas actuales se lleva a cabo en analogía a las rutas sintéticas conocidas.

Una posibilidad es, por ejemplo,



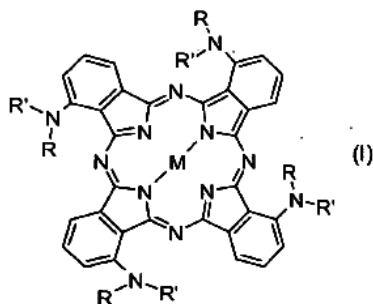
Para algunos metales es más útil una estrategia secundaria:



Los compuestos de la Fórmula (Ia) son idealmente adecuados como absorbentes IR. La gran ventaja es que estas ftalocianinas de plomo en artículos plásticos son altamente transparentes y esencialmente incoloras.

5 Posteriormente otro aspecto de la invención es una composición transparente o translúcida que comprende

a) un compuesto de la Fórmula (I)



10 en donde R es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, alquilo C₃-C₁₈ interrumpido por uno o más átomos O, bencilo, ciclohexilo o R y R' junto con el átomo de nitrógeno al que ellos se unen forman un grupo morfolino;

R' es hidrógeno o alquilo C₁-C₁₈;

M es Mn, Zn, V(O), Ti(O), Si, Al, Sn, Cu y Co.

que se dispersa en

15 b) un polímero reticulable o termoplástico.

La cantidad de luz transmitida a través de los materiales actuales, es decir grado de translucidez o transparencia, depende principalmente en parámetros bien conocidos tal como carga de partícula, aditivos utilizados adicionales, nivel de neblina de la matriz de polímero y espesor del material. Los materiales actuales usualmente son por lo menos 80 %, o más de 90% translúcidos en cada parte del rango visible (400 - 800 nm) ; los materiales preferidos tienen buena transparencia, y especialmente se seleccionan de láminas transparentes-claras y películas de espesor de menos de 10 mm (por ejemplo 0.01 a 5 mm). Los materiales preferidos presentan adicionalmente una o más de las siguientes propiedades ventajosas:

25 una transmisión de la radiación solar completa (340-1800 nm) de menos de 60 %,

una neblina de menos de 1 %, y

una transmisión de luz completamente visible (400 - 800 nm) de más de 75 %.

Se puede utilizar una amplia variedad de polímeros. Se dan ejemplos adelante.

30 - Policarbonato (PC) o una capa coextruída o recubierta en policarbonato, poliésteres, acrílicos, polímeros halogenados tal como polivinilcloruro (PVC), poliolefinas, homopolímeros y copolímeros aromáticos derivados de monómeros aromáticos vinilo y sus copolímeros de injerto tal como termopolímero acrilnitril-butadieno-estireno (ABS), que

contiene estos polímeros como componente principal o en forma esencialmente pura (por ejemplo 50-100% b.w.), especialmente:

5 - un polímero seleccionado de PC, polimetilmetacrilato (PMMA), polietileno tereftalato (PET, PET-G), PVC, ABS transparente, fluoruro de polivinilideno (PVDF), copolímero estireno-acrilnitrilo (SAN), polipropileno (PP), polietileno (PE) que incluye mezclas, aleaciones, copolímeros.

También son adecuados los polivinilacetales tal como polivinilbutiral (PVB).

Los polímeros útiles dentro de la presente invención incluyen los siguientes:

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

15 Poliolefinas, es decir los polímeros de monoolefinas ejemplificados en el párrafo anterior, preferiblemente polietileno y polipropileno, se pueden preparar mediante diferentes, y especialmente mediante los siguientes, métodos:

20 a) Polimerización radical (normalmente bajo alta presión y a temperatura elevada).

b) polimerización catalítica utilizando un catalizador que contiene normalmente uno o más de un metal de los grupos IVb, Vb, VIb o VIII de la Tabla Periódica. Estos metales tienen usualmente uno o más de un ligando, típicamente óxidos, haluros, alcoholatos, ésteres, éteres, aminas, alquilos, alquénilos y/o arilos que puede ser π - o σ -coordinado. Estos complejos de metal pueden estar en la forma libre o fija en sustratos, típicamente en cloruro de magnesio activado, cloruro de titanio (III), óxido de alúmina o sílica. Estos catalizadores pueden ser solubles o insolubles en el medio de polimerización. Se pueden utilizar los mismos catalizadores en la polimerización o se pueden utilizar activadores adicionales, típicamente alquilos de metal, hidruros de metal, alquil haluros de metal, alquil óxidos de metal o alquiloóxanos de metal, dichos metales son elementos de los grupos Ia, IIa y/o IIIa de la Tabla Periódica. Los activadores se pueden modificar convenientemente con éster adicional, éter, grupos amina o éter sililo. Estos sistemas catalizadores se denominan usualmente Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), metalloceno o catalizadores de sitio único (SSC).

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

40 3. Copolímeros de monoolefinas y diolefinas con cada uno o con otros monómeros vinilo, por ejemplo copolímeros de etileno/propileno, polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) y sus mezclas con polietileno de baja densidad (LDPE), copolímeros propileno/but-1-eno, copolímeros propileno/isobutileno, copolímeros etileno/but-1-eno, copolímeros etileno/hexeno, copolímeros etileno/metilpenteno, copolímeros etileno/hepteno, copolímeros etileno/octeno, copolímeros etileno/vinilciclohexano, copolímeros etileno/cicloolefina (por ejemplo etileno/norborneno como COC), copolímeros etileno/1-olefinas, en donde la 1-olefina se genera in-situ; copolímeros propileno/butadieno, copolímeros isobutileno/isopreno,

45

5 copolímeros etileno/vinilciclohexeno, copolímeros etileno/alquil acrilato, copolímeros etileno/alquil metacrilato, copolímeros etileno/vinil acetato o copolímeros etileno/ácido acrílico y sus sales (ionómeros) así como también terpolímeros de etileno con propileno y un dieno tal como hexadieno, dicitlopentadieno o etilideno-norborneno; y mezclas de tales copolímeros con otro diferente y con los polímeros mencionados en 1) anterior, por ejemplo copolímeros polipropileno/etileno-propileno, copolímeros LDPE/etileno-vinil acetato (EVA), copolímeros LDPE/ácido etilenoacrílico (EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA y copolímeros polialquileno/monóxido de carbono alternantes o aleatorizados y sus mezclas con otros polímeros, por ejemplo poliamidas.

10 4. Homopolímeros y copolímeros aromáticos derivados de monómeros aromáticos vinilo que incluyen estireno, α -metilestireno, todos los isómeros de vinil tolueno, especialmente p-viniltolueno, todos los isómeros de etil estireno, propil estireno, vinil bifenilo, vinil naftaleno, y vinil antraceno, y sus mezclas. Los homopolímeros y copolímeros pueden tener cualquier estéreo estructura que incluye sindiotáctica, isotáctica, hemi-isotáctica o atáctica; en donde se prefieren los polímeros atácticos. También se incluyen polímeros estéreo bloque.

15 5. Los copolímeros que incluyen los monómeros aromáticos mencionados anteriormente vinilo y comonómeros seleccionados de etileno, propileno, dienos, nitrilos, ácidos, anhídridos maleicos, maleimidias, vinil acetato y vinil cloruro o derivados acrílicos y sus mezclas, por ejemplo estireno/butadieno, estireno/acrilonitrilo (SAN), estireno/etileno (interpolímeros), estireno/alquilo metacrilato, estireno/butadieno/alquil acrilato, estireno/butadieno/alquil metacrilato, estireno/anhídrido maleico, estireno/acrilonitrilo/metil acrilato; mezclas de resistencia de alto impacto de copolímeros estireno y otro polímero, por ejemplo un poliacrilato, un polímero dieno o un terpolímero etileno/propileno/dieno; y copolímeros de bloque de estireno tal como estireno/butadieno/estireno, estireno/isopreno/estireno, estireno/etileno/butileno/estireno o estireno/etileno/propileno/estireno.

20 6. Copolímeros de injerto de monómeros aromáticos vinilo tal como estireno o α -metilestireno, por ejemplo estireno en polibutadieno, estireno en polibutadieno-estireno o copolímeros polibutadieno-acrilonitrilo; estireno y acrilonitrilo (o metacrilonitrilo) polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y metil metacrilato polibutadieno; estireno y polibutadieno de anhídrido maleico; estireno, acrilonitrilo y anhídrido maleico o maleimida polibutadieno; estireno y maleimida polibutadieno; estireno y alquilo acrilatos o metacrilatos polibutadieno; estireno y acrilonitrilo en terpolímeros etileno/propileno/dieno; 25 polialquiloacrilatos estireno y acrilonitrilo o metacrilatos polialquilo, estireno y acrilonitrilo en acrilato/butadieno, copolímeros así como también sus mezclas con los copolímeros listados bajo 4), por ejemplo las mezclas de copolímero conocidas como polímeros ABS, MBS, ASA o AES.

30 7. Polímeros que contienen halógeno tal como policloropreno, cauchos clorados, copolímero clorado y bromado de isobutileno-isopreno (caucho halobutilo), polietileno clorado o sulfoclorado, copolímeros de etileno y etileno clorado, homo- y copolímeros epiclorohidrina especialmente polímeros de compuestos vinilo que contienen halógeno, por ejemplo cloruro polivinilo (PVC), cloruro polivinilideno, fluoruro polivinilo, fluoruro polivinilideno (PVDF), así como también sus copolímeros tal como copolímeros de cloruro 35 40

de vinilo/cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo/vinil acetato o cloruro de vinilideno/vinil acetato.

5 8. Polímeros derivados de ácidos α,β insaturados y sus derivados tal como poliacrilatos y polimetacrilatos; polimetil metacrilatos (PMMA), poliacrilamidas y poliacrilonitrilos, modificado por impacto con butil acrilato.

10 9. Poliésteres derivados de ácidos dicarboxílicos y dioles y/o de ácidos hidroxicarboxílicos o las lactosas correspondientes, por ejemplo tereftalato polietileno (PET), tereftalato polibutileno (PBT), tereftalato poli-1,4-dimetilolciclohexano, naftalato polialquileno (PAN) y polihidroxibenzoatos, así como también ésteres copoliéter de bloque derivados de poliéteres terminados de hidroxilo; y también poliésteres modificados con policarbonatos o MBS.

10. Policarbonatos y carbonatos poliéster, ya se dieron ejemplos anteriormente.

15 Los polivinilacetales adecuados incluyen polímeros derivados de alcoholes insaturados y aminas (es decir derivados acolo o sus acetales), por ejemplo polivinil acetato, polivinil estearato, polivinil benzoato, polivinil maleato, polivinil butiral, polialil ftalato o polialil melamina; así como también sus copolímeros con las olefinas mencionadas en 1) anteriormente.

20 La incorporación de los compuestos de la Fórmula (I) en la matriz de polímero de plomo a los artículos plásticos que son altamente transparentes; ellos pueden ser incoloros (por ejemplo para películas o vidrioado claro) o con color, por ejemplo mediante la adición de un pigmento o mezcla de pigmentos, por ejemplo para aplicaciones en donde se desea la filtración de luz adecuada o detección de sol. Los actuales compuestos de la Fórmula (I) permiten alta carga, dando acceso a afectos de alta protección al calor.

Las cargas preferibles son de 0.01 a 10%, especialmente 0.1 a 5% en peso de la composición de polímero final.

25 Los polímeros anteriores son todos los polímeros termoplásticos. Sin embargo también es posible incorporar las ftalocianinas actuales en un recubrimiento curable/reticulable, que se aplica a un sustrato transparente, tal como vidrio o uno de los polímeros mencionados anteriormente. Ejemplos para los recubrimientos curables/reticulables se dan adelante.

30 1. Polímeros reticulados derivados de aldehídos por una parte y fenoles, ureas y melaminas por otra parte, tal como resinas fenol/formaldehído, resinas urea/formaldehído y resinas melamina/formaldehído.

2. Secado y no secado de resinas alquido.

35 3. Resinas de poliéster insaturadas derivadas de copoliésteres de ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados con alcoholes polihídricos y compuestos vinilo como agentes reticulados, y también sus modificaciones que contienen halógeno de baja flamabilidad.

4. Resinas acrílicas reticuladas derivadas de acrilatos sustituidos, por ejemplo acrilatos epoxi, acrilatos uretano o acrilatos poliéster.

40 5. Resinas alquido, resinas poliéster y resinas acrilato reticuladas con resinas melamina, resinas urea, isocianatos, isocianuratos, poliisocianatos o resinas epoxi.

6. Resinas epoxi reticuladas derivadas de compuestos glicidilo alifáticos, cicloalifáticos, heterocíclicos o aromáticos, por ejemplo productos de éteres diglicidilo de bisfenol A y bisfenol F, que se reticulan con los endurecedores acostumbrados tal como andridos o aminas, con o sin aceleradores.

45 En general se prefieren polímeros termoplásticos.

Preferiblemente el polímero reticulable o termoplástico comprende policarbonato, una capa coextruída o recubierta en policarbonato, poliésteres, acrílicos, polímeros halogenados, tal como polivinilcloruro, poliolefinas, homopolímeros y copolímeros aromáticos derivados de monómeros aromáticos vinilo y sus copolímeros de injerto tal como terpolímero acrilnitril-butadienoestireno, y polivinilacetales; así como también sus mezclas, aleaciones y copolímeros.

En una realización específica de la invención el polímero reticulable o termoplástico comprende policarbonato, polimetilmetacrilato, polietilenotereftalato, polivinilcloruro, ABS transparente, fluoruro polivinilideno, copolímero estirenoacrilnitrilo, polipropileno, polietileno, o sus mezclas.

La composición descrita anteriormente puede contener como componente adicional un aditivo convencional seleccionado de aditivos de procesamiento, antioxidantes, retardantes de flama, clarificantes, absorbentes de UV y/o aminas estéricamente impedidas. Se dan ejemplos adelante.

1. Antioxidantes

1.1. Monofenoles alquilados, por ejemplo 2,6-di -terc- butil-4-metilfenol, 2 -terc- butil-4,6-dimetilfenol, 2,6-diterc- butil-4-etilfenol, 2,6-di -terc- butil-4-n-butilfenol, 2,6-di -terc- butil-4-isobutilfenol, 2,6-diciclopentil-4- metilfenol, 2-(α -metilciclohexil) -4,6-dimetilfenol, 2,6-dioctadecil-4-metilfenol, 2,4,6-triciclohexilfenol, 2,6-di -terc- butil-4-metoximetilfenol, nonilfenoles que son lineales o ramificados en las cadenas laterales, por ejemplo, 2,6-di-nonil-4-metilfenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metilundec-1'-il) fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metilheptadec- 1'-il) fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metiltridec- 1'-il) fenol y sus mezclas.

1.2. Alquilotiometilfenoles, por ejemplo 2,4-dioctiltiometil-6 -terc- butilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-metilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-etilfenol, 2,6-di-dodeciltiometil-4-nonilfenol.

1.3. Hidroquinonas y hidroquinonas alquiladas, por ejemplo 2,6-di -terc- butil-4-metoxifenol, 2,5-di -terc- butilhidroquinona, 2,5-di -terc- amilhidroquinona, 2,6-difenil-4-octadeciloxifenol, 2,6-di -terc- butilhidroquinona, 2,5-di -terc- butil-4-hidroxianisol, 3,5-di -terc- butil-4-hidroxianisol, 3,5-di -terc- butil-4-hidroxifenil estearato, bis (3,5-di -terc- butil-4-hidroxifenil) adipato.

1.4. Tocoferoles, por ejemplo α -tocoferol, β -tocoferol, γ -tocoferol, δ -tocoferol y sus mezclas (vitamina E).

1.5. Tiodifenil éteres hidroxilados, por ejemplo 2,2'-tiobis (6 -terc- butil-4-metilfenol), 2,2'-tiobis (4-octilfenol), 4,4'-tiobis (6 -terc- butil-3-metilfenol), 4,4'-tiobis (6 -terc- butil-2-metilfenol), 4,4'-tiobis (3,6-di-secamilfenol), 4,4'-bis (2,6-dimetil-4-hidroxifenil) -disulfuro.

1.6. Alquiloidenobisfenoles, por ejemplo 2,2'-metilenobis (6 -terc- butil-4-metilfenol), 2,2'-metilenobis (6-tertbutil-4-etilfenol), 2,2'-metilenobis[4-metil-6-(α -metilciclohexil) -fenol], 2,2'-metilenobis (4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metilenobis (6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metilenobis (4,6-di -terc- butilfenol), 2,2'- etilidenobis (4,6-di -terc- butilfenol), 2,2'-etilidenobis (6 -terc- butil-4-isobutilfenol), 2,2'-metilenobis[6-(α - metilbencil) -4-nonilfenol], 2,2'-metilenobis[6-(α,α -dimetilbencil) -4-nonilfenol], 4,4'-metilenobis (2,6-diterc- butilfenol), 4,4'-metilenobis (6 -terc- butil-2-metilfenol), 1,1-bis (5 -terc- butil-4-hidroxi-2-metilfenil) butano, 2,6-bis (3 -terc- butil-5-metil-2-hidroxibencil) -4-metilfenol, 1,1,3-tris(5 -terc- butil-4-hidroxi-2-metilfenil) butano, 1,1-bis (5 -terc- butil-4-hidroxi-2-metil-fenil) -3-n-dodecilmercaptobutano, etilenglicol bis [3,3-bis (3' -terc- butil-4'-hidroxifenil) butirato], bis (3 -terc- butil-4-hidroxi-5-metil-fenil) diciclopentadieno, bis [2-(3' -terc- butil-2'-hidroxi-5'-metilbencil) -6 -terc- butil-4-metilfenil]tereftalato, 1,1-bis-(3,5-dimetil-2-hidroxifenil) butano, 2,2-bis (3,5-di -terc- butil-4-hidroxifenil) propano, 2,2-bis (5 -terc- butil-4-

hidroxi-2-metilfenil) -4-n-dodecilmercaptobutano, 1,1,5,5-tetra-(5 -terc- butil-4-hidroxi-2-metilfenil) pentano.

1.7. Compuestos O-, N- y S-bencilo, por ejemplo 3,5,3',5'-tetra -terc- butil-4,4'-dihidroxi-dibencil éter, octadecil- 4-hidroxi -3,5- dimetilbencilmercaptoacetato, tridecil-4-hidroxi -3,5- di -terc- butilbencilmercaptoacetato, tris(3,5- di -terc- butil-4-hidroxi-bencil) amina, bis (4 -terc- butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil) ditiotereftalato, bis (3,5-diterc-butil-4-hidroxi-bencil) sulfuro, isoocil -3,5- di -terc- butil-4-hidroxi-bencilmercaptoacetato.

1.8. Malonatos hidroxibencilados, por ejemplo dioctadecil-2,2-bis (3,5-di -terc- butil-2-hidroxi-bencil) malonato, dioctadecil-2-(3 -terc- butil-4-hidroxi-5-metilbencil) malonato, di-dodecilmercaptoetil-2,2-bis (3,5-di -terc- butil-4-hidroxi-bencil) malonato, bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil) fenil]-2,2-bis (3,5-di -terc- butil-4-hidroxi-bencil) malonato.

1.9. Compuestos hidroxibencilo aromáticos, por ejemplo 1,3,5-tris(3,5-di -terc- butil-4-hidroxi-bencil) -2,4,6-trimetilbenceno, 1,4-bis (3,5-di -terc- butil-4-hidroxi-bencil) -2,3,5,6-tetrametilbenceno, 2,4,6-tris(3,5-di -terc- butil-4-hidroxi-bencil) fenol.

1.10. Compuestos triazina, por ejemplo 2,4-bis (octilmercapto) -6-(3,5-di -terc- butil-4-hidroxi-anilino) -1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis (3,5-di -terc- butil-4-hidroxi-anilino) -1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis (3,5-di -terc- butil-4-hidroxi-fenoxi) -1,3,5-triazina, 2,4,6-tris-(3,5-di -terc- butil-4-hidroxi-fenoxi) -1,2,3-triazina, 1,3,5-tris(3,5-diterc-butil-4-hidroxi-bencil) isocianurato, 1,3,5-tris(4 -terc- butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil) isocianurato, 2,4,6-tris-(3,5-di -terc- butil-4-hidroxi-feniletil) -1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di -terc- butil-4-hidroxi-fenilpropionil) - hexahidro-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-diciclohexil-4-hidroxi-bencil) isocianurato.

1.11. Bencilfosfonatos, por ejemplo dimetil-2,5-di -terc- butil-4-hidroxi-bencilfosfonato, dietil -3,5- di-tertbutil- 4-hidroxi-bencilfosfonato, dioctadecil-3,5-di -terc- butil-4-hidroxi-bencilfosfonato, dioctadecil-5-tertbutil- 4-hidroxi-3-metilbencilfosfonato, la sal de calcio del monoetil éster de ácido 3,5-di -terc- butil-4-hidroxi-bencilfosfónico.

1.12. Acilaminofenoles, por ejemplo 4-hidroxi-lauranilida, 4-hidroxi-stearanilida, octilo N-(3,5-di -terc- butil-4-hidroxi-fenil) carbamato.

1.13. Ésteres de ácido β -(3,5-di -terc- butil-4-hidroxi-fenil) propiónico con alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxi-etil) isocianurato, N,N'-bis (hidroxi-etil) oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroxi-metil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.

1.14. Ésteres de ácido β -(5 -terc- butil-4-hidroxi-3-metilfenil) propiónico con alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol; pentaeritritol, tris(hidroxi-etil) isocianurato, N,N'-bis-(hidroxi-etil) oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroxi-metil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano; 3,9-bis[2-{3-(3 -terc- butil-4-hidroxi-5- metilfenil) propioniloxi}-1,1-dimetiletal]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]-undecano.

1.15. Ésteres de ácido β -(3,5-diciclohexil-4-hidroxi-fenil) propiónico con alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxi-etil) isocianurato, N,N'-bis (hidroxi-etil) ox-amida, 3-tiaundecanol, 3-

tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.

5 1.16. Ésteres de ácido 3,5-di -terc- butil-4-hidroxifenil acético con alcoholes mono o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxietil) isocianurato, N,N'-bis (hidroxietil) oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil- 1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.

10 1.17. Amidas de ácido β -(3,5-di -terc- butil-4-hidroxifenil) propiónico por ejemplo N,N'-bis (3,5-di -terc- butil-4-hidroxifenilpropionil) hexametilenodiamida, N,N'-bis (3,5-di -terc- butil-4-hidroxifenilpropionil) trimetilenodiamida, N,N'- bis (3,5-di -terc- butil-4-hidroxifenilpropionil) hidrazida, N,N'-bis[2-(3-[3,5-di -terc- butil-4-hidroxifenil]propioniloxi) etil]oxamida (Naugard®XL-1, suministrado por Uniroyal).

1.18. Ácido ascórbico (vitamina C)

15 1.19. Antioxidantes amínicos, por ejemplo N,N'-di-isopropil-p-fenilenodiamina, N,N'-di-sec-butil-p-fenilenodiamina, N,N'-bis (1,4-dimetilpentil) -p-fenilenodiamina, N,N'-bis (1-etil-3-metilpentil) -p-fenilenodiamina, N, N'-bis (1-metilheptil) -p-fenilenodiamina, N,N'-diclohexil-p-fenilenodiamina, N,N'-difenil-p-fenilenodiamina, N,N'-bis (2-naftil) -p-fenilenodiamina, N-isopropil-N'-fenil-p-fenilenodiamina, N-(1,3-dimetilbutil) - N'-fenil-p-fenilenodiamina, N-(1-metilheptil) -N'-fenil-p-fenilenodiamina, N-ciclohexil-N'-fenil-p-fenilenodiamina, 4-(p-toluenosulfamoil) difenilamina, N,N'-dimetil-N,N'-di-sec-butil-p-fenilenodiamina, difenilamina, N-alildifenilamina, 4-isopropoxidifenilamina, N-fenil-1-naftilamina, N-(4 -terc- octilfenil) - 1-naftilamina, N-fenil-2-naftilamina, difenilamina octilada, por ejemplo p,p'-di -terc- octildifenilamina, 4-n-butilaminofenol, 4-butirilaminofenol, 4-nonanoilaminofenol, 4-dodecanoilaminofenol, 4-octadecanoilaminofenol, bis 20 (4-metoxifenil) amina, 2,6-di -terc- butil-4-dimetilaminometilfenol, 2,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilmetano, N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-diaminodifenilmetano, 1,2-bis[(2- metilfenil) amino]etano, 1,2-bis (fenilamino) propano, (o-tolil) biguanida, bis[4-(1',3'-dimetilbutil) fenil] amina, terc-octilada N-fenil-1-naftilamina, una mezcla de terc-butil/terc-octildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de nonildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de dodecildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de isopropil/isohehexil-difenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de terc-butildifenilaminas mono- y dialquiladas, 2,3-dihidro-3,3-dimetil-4H-1,4-benzotiazina, fenotiazina, una mezcla de terc-butil/terc-octilfenotiazinas mono- y dialquiladas, una mezcla de terc-octil-fenotiazinas mono- y dialquiladas, N-alilfenotiazina, N,N,N',N'-tetrafenil-1,4-diaminobut-2-eno.

35 2. Absorbentes de UV y estabilizantes de luz

2.1. 2-(2'-Hidroxifenil) benzotriazoles, por ejemplo 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil) - benzotriazol, 2-(3',5'-di-tertbutil- 2'-hidroxifenil) benzotriazol, 2-(5' -terc- butil-2'-hidroxifenil) benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil) fenil) benzotriazol, 2-(3',5'-di -terc- butil-2'-hidroxifenil) -5-cloro-benzotriazol, 2-(3' -terc- butil- 2'-hidroxi-5'-metilfenil) -5-cloro-benzotriazol, 40 2-(3'-sec-butil-5' -terc- butil-2'-hidroxifenil) benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-4'-octiloxifenil) benzotriazol, 2-(3',5'-di -terc- amil-2'-hidroxifenil) benzotriazol, 2-(3',5'-bis-(α , α -dimetilbencil) -2'-hidroxifenil) benzotriazol, 2-(3' -terc- butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletil) fenil) - 5-cloro-benzotriazol, 2-(3' -terc- butil-5'-[2-(2-etilhexiloxi) -carboniletil]-2'-hidroxifenil) -5-cloro-benzotriazol, 2-(3' -terc- butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxicarboniletil) fenil) -5-cloro-benzotriazol, 2-(3' -terc- butil-2'-hidroxi- 5'-(2-metoxicarboniletil) fenil) benzotriazol, 2-(3' -terc- butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletil) fenil)

benzotriazol, 2-(3' -terc- butil-5'-[2-(2-etilhexiloxi) carboniletil]-2'-hidroxifenil) benzotriazol, 2-(3'-dodecil-2'-hidroxi-5'-metilfenil) benzotriazol, 2-(3' -terc- butil-2'-hidroxi-5'-(2-isooctiloxicarboniletil) fenil)benzotriazol, 2,2'-metileno-bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil) -6-benzotriazol-2-ilfenol]; el producto de transesterificación de 2-[3' -terc- butil-5'-(2-metoxicarboniletil) -2'-

5 hidroxifenil]-2H-benzotriazol con polietilenglicol 300; $\left[\text{R}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2 \right]_2$, en donde R = 3' -terc- butil-4'-hidroxi-5'-2H-benzotriazol-2-ilfenilo, 2-[2'-hidroxi-3'-(a,a-dimetilbencil) -5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil) -fenil]-benzotriazol; 2-[2'-hidroxi- 3'-(1,1,3,3-tetrametilbutil) -5'-(a,a-dimetilbencil) -fenil]benzotriazol.

2.2. 2-Hidroxibenzofenonas, por ejemplo los derivados 4-hidroxi, 4-metoxi, 4-octiloxi, 4-deciloxi, 4-dodeciloxi, 4- benciloxi, 4,2',4'-trihidroxi y 2'-hidroxi-4,4'-dimetoxi.

2.3. Ésteres de ácidos benzoico sustituidos o no sustituidos, por ejemplo 4 -terc- butil-fenil salicilato, fenil salicilato, octilfenil salicilato, dibenzoil resorcinol, bis (4 -terc- butilbenzoil) resorcinol, benzoil resorcinol, 2,4-di-tertbutilfenil 3,5-di -terc- butil-4-hidroxibenzoato, hexadecilo 3,5-di -terc- butil-4-hidroxibenzoato, octadecilo 3,5-diterc- butil-4-hidroxibenzoato, 2-metil-4,6-di -

15 terc- butilfenil 3,5-di -terc- butil-4-hidroxibenzoato.

2.4. Acrilatos, por ejemplo etil β -ciano- β,β -difenilacrilato, isooctilo α -ciano- β,β -difenilacrilato, metil α - carbometoxicinnamato, metil α -ciano- β -metil-p-metoxicinnamato, butil α -ciano- β -metil-p-metoxi-cinnamato, metil α -carbometoxi-p-metoxicinnamato, N-(β -carbometoxi- β -cianovinil) -2-metilindolina, neopentil tetra(α -ciano- β,β -difenilacrilato).

2.5. Compuestos níquel, por ejemplo complejos de níquel de 2,2'-tio-bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil) fenol], tal como el complejo 1:1 o 1:2, con o sin ligandos adicionales tal como n-butilamina, trietanolamina o N-ciclohexildietanolamina, dibutilditiocarbamato níquel, sales de níquel de monoalquil ésteres, por ejemplo el metil o etil éster, de ácido 4-hidroxi -3,5- di -terc- butilbencilfosfónico, complejos de níquel de quetoximas, por ejemplo de 2-hidroxi-4-

25 metilfenilundecilquetoxima, complejos de níquel de 1-fenil-4-lauroil-5-hidroxipirazol, con o sin ligandos adicionales.

2.6. Aminas estéricamente impedidas, por ejemplo bis (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) sebacato, bis (2,2,6,6-tetrametil- 4-piperidil) succinato, bis (1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil) sebacato, bis (1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil) n-butil -

30 3,5- di -terc- butil-4-hidroxibencilmalonato, el condensado de 1-(2-hidroxietyl) -2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico, condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) hexametenodiamina y 4 -terc- octilamino-2,6-dicloro-1,3,5- triazina, tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) nitrilotriacetato, tetrakis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) -1,2,3,4-butanotetracarboxilato, 1,1'-(1,2-etanodiil) -bis (3,3,5,5-tetrametilpiperazinona), 4-benzoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-

35 estearilooxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, bis (1,2,2,6,6-pentametilpiperidil) -2-n-butil-2-(2-hidroxi -3,5- diterc- butilbencil) malonato, 3-n-octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro[4.5]decano-2,4-diona, bis (1-octiloxi- 2,2,6,6-tetrametilpiperidil) sebacato, bis (1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil) succinato, condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) hexametenodiamina y 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5- triazina, el condensado de 2-cloro-4,6-bis (4-n-

40 butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidil) -1,3,5-triazina y 1,2-bis (3-aminopropilamino) etano, el condensado de 2-cloro-4,6-di-(4-n-butilamino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil) - 1,3,5-triazina y 1,2-bis (3-aminopropilamino) etano, 8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro [4.5]decano-2,4-diona, 3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) pirrolidina-2,5-diona, 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil) pirrolidina-2,5-diona, una mezcla de 4-hexadeciloxi- y 4-estearilooxi-2,2,6,6-

tetrametilpiperidina, un condensado de N,N'-bis (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) hexametenodiamina y 4-ciclohexilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, un condensado de 1,2-bis (3-aminopropilamino) etano y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina así como también 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (CAS Reg. No. [136504-96-6]) ; un condensado de 1,6-hexanodiamina y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina así como también N,N-dibutilamina y 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (CAS Reg. No. [192268-64-7]) ; N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-dodecilsuccinimida, N-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-dodecilsuccinimida, 2-undecil-7,7,9,9-tetrametil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4,5]decano, un producto de reacción de 7,7,9,9-tetrametil-2-cicoundecil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-[4,5]decano y epiclorohidrina, 1,1-bis (1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)oxicarbonil)-2-(4-metoxifenil) eteno, N,N'-bis-formil-N,N'-bis (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) hexametenodiamina, un diéster de 4-ácido metoximetilomalónico con 1,2,2,6,6-pentametil-4-hidroxipiperidina, poli[metilpropil-3-oxi-4-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)]siloxano, un producto de reacción de copolímero de anhídrido ácido maleico- α -olefina con 2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiperidina o 1,2,2,6,6-pentametil-4-aminopiperidina, 2,4-bis[N-(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-il)-N-butilamino]-6-(2-hidroxietil)amino-1,3,5-triazina, 1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-4-octadecanoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 5-(2-etilhexanoil)-oximetil-3,3,5-trimetil-2-morfolinona, Sanduvor (Clariant; CAS Reg. No. 106917-31-1), 5-(2-etilhexanoil)oximetil-3,3,5-trimetil-2-morfolinona, el producto de reacción de 2,4-bis-[(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-piperidina-4-il)butilamino]-6-cloro-s-triazina con N,N'-bis (3-aminopropil) etilenodiamina, 1,3,5-tris(N-ciclohexil-N-(2,2,6,6-tetrametilpiperazina-3-ona-4-il)aminos-triazina, 1,3,5-tris(N-ciclohexil-N-(1,2,2,6,6-pentametilpiperazina-3-ona-4-il)-amino)-s-triazina.

2.7. Oxamidas, por ejemplo 4,4'-dioctiloxioxanilida, 2,2'-dietoxioxanilida, 2,2'-dioctiloxi-5,5'-di-terc-butoxanilida, 2,2'-didodeciloxi-5,5'-di-terc-butoxanilida, 2-etoxi-2'-etiloxanilida, N,N'-bis (3-dimetilaminopropil) oxamida, 2-etoxi-5-terc-butil-2'-etoxanilida y sus mezcla con 2-etoxi-2'-etil-5,4'-di-terc-butoxanilida, mezclas de o- y p-metoxi-oxanilidas disustituidas y mezclas de o- y p-etoxi-oxanilidas disustituidas.

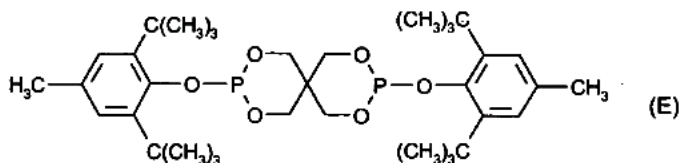
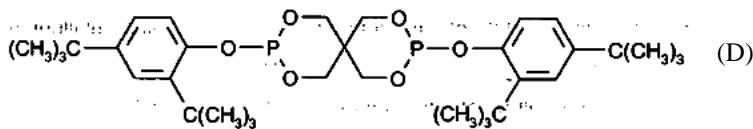
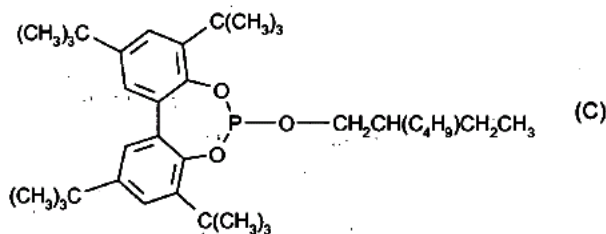
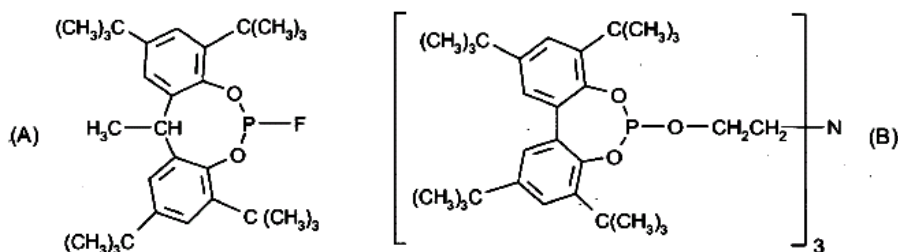
2.8. 2-(2-Hidroxifenil)-1,3,5-triazinas, por ejemplo 2,4,6-tris(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis (2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2,4-dihidroxifenil)-4,6-bis (2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2,4-bis (2-hidroxi-4-propiloxifenil)-6-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis (4-metilfenilil,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-dodeciloxifenil)-4,6-bis (2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-trideciloxifenil)-4,6-bis (2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-butiloxipropoxi)fenil]-4,6-bis (2,4-dimetil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-octiloxipropiloxi)fenil]-4,6-bis (2,4-dimetil)-1,3,5-triazina, 2-[4-(dodeciloxi/trideciloxi-2-hidroxipropoxi)-2-hidroxifenil]-4,6-bis (2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-dodeciloxipropoxi)fenil]-4,6-bis (2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-hexiloxi)fenil-4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-metoxifenil)-4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris[2-hidroxi-4-(3-butoxi-2-hidroxipropoxi)fenil]-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxifenil)-4-(4-metoxifenil)-6-fenil-1,3,5-triazina, 2-{2-hidroxi-4-[3-(2-etilhexil-1-oxi)-2-hidroxipropiloxi]fenil}-4,6-bis (2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2,4-bis (4-[2-etilhexiloxi]-2-hidroxifenil)-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina.

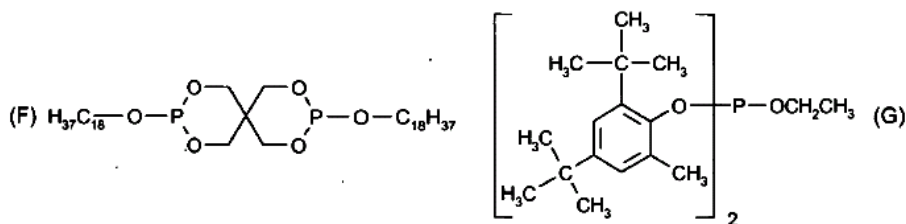
3. Desactivadores de metal, por ejemplo N,N'-difeniloxamida, N-salicilal-N'-saliciloil hidrazina, N,N'-bis (saliciloil) hidrazina, N,N'-bis (3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil) hidrazina, 3-saliciloilamino-1,2,4-triazol, bis (bencilideno) oxalil dihidrazida, oxanilida, isoftalolil dihidrazida, sebacoil bisfenilhidrazida, N,N'-diacetiladipoil dihidrazida, N,N'-bis (saliciloil) oxalil dihidrazida, N,N'-bis (saliciloil) tiopropionil dihidrazida.

4. Fosfitos y fosfonitos, por ejemplo trifenil fosfito, difenilalquil fosfitos, fenildialquilo fosfitos, tris(nonilfenil) fosfito, trilauroil fosfito, trioctadecil fosfito, distearilopentaeritritol difosfito, tris(2,4-di -terc- butilfenil) fosfito, diisodecil pentaeritritol difosfito, bis (2,4-di -terc- butilfenil) pentaeritritol difosfito, bis (2,4-dicumilfenil) pentaeritritol difosfito, bis (2,6-di -terc- butil-4- metilfenil) pentaeritritol difosfito, diisodeciloxipentaeritritol difosfito, bis (2,4-di -terc- butil-6- metilfenil) -pentaeritritol difosfito, bis (2,4,6-tris(terc-butilfenil) pentaeritritol difosfito, tristearilo sorbitol trifosfito, tetrakis(2,4-diterc- butilfenil) 4,4'-bifenileno difosfonito, 6-isooctiloxi-2,4,8,10- tetra -terc- butil-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocino, bis (2,4-di -terc- butil-6-metilfenil) metil fosfito, bis (2,4-di -terc- butil-6-metilfenil) etil fosfito, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra -terc- butil-12-metil- dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocino, 2,2',2''-nitrido-[trietiltris (3,3',5,5'-tetra -terc- butil-1,1'-bifenil-2,2'- diil) fosfito], 2-etilhexil(3,3',5,5'-tetra -terc- butil-1,1'-bifenil-2,2'- diil) fosfito, 5-butyl-5-etil-2- (2,4,6-tri -terc- butilfenoxi) -1,3,2-dioxafosfirano.

Se prefieren especialmente los siguientes fosfitos:

Tris(2,4-di -terc- butilfenil) fosfito (Irgafos®168, Ciba Specialty Chemicals Inc.),
 15 tris(nonilfenil) fosfito,





5. Hidroxilaminas, por ejemplo derivados de N,N-dibencilhidroxilamina, N,N-dietilhidroxilamina, N,N-dioctilhidroxilamina, N,N-dilaurilhidroxilamina, N,N-ditetradecilhidroxilamina, N,N-dihexadecilhidroxilamina, N,N-dioctadecilhidroxilamina, N-hexadecil-
 5 N-octadecilhidroxilamina, N-heptadecil-N-octadecilhidroxilamina, N,N-dialquilohidroxilamina de amina de sebo hidrogenada.

6. Nitronas, por ejemplo, N-bencil-alfa-fenilnitrona, N-etil-alfa-metilnitrona, N-octil-alfa-heptilnitrona, N-lauril-alfa-undecilnitrona, N-tetradecil-alfa-tridecilmnitrona, N-hexadecil-alfa-pentadecilnitrona, N-octadecil- alfa-heptadecilnitrona, N-hexadecil-alfa-heptadecilnitrona, N-
 10 ocatadecil-alfa-pentadecilnitrona, N-heptadecil- alfa-heptadecilnitrona, N-octadecil-alfa-hexadeciinitrona, derivados nitrona de derivados N,N-dialquilhidroxilamina de amina de sebo hidrogenada.

7. Tiosinergistas, por ejemplo dilauril tiodipropionato, dimistril tiodipropionato, distearil tiodipropionato o distearil disulfuro.

15 8. Secuestrantes de peróxido, por ejemplo ésteres de ácido β -tiodipropiónico, por ejemplo los ésteres laurilo, estearilo, miristilo o tridecilo, mercaptobenzimidazol o la sal de zinc de 2-mercaptobenzimidazol, dibutilditiocarbamato de zinc, dioctadecil disulfuro, pentaeritritol tetrakis(β -dodecilmercapto) propionato.

20 9. Estabilizantes poliamida, por ejemplo sales de cobre en combinación con compuestos yoduros y/o fosforosos y sales de manganeso divalente.

10. Coestabilizantes básicos, por ejemplo melamina, povidona, diciandiamida, trialil cianurato, derivados urea, derivados hidrazina, aminas, poliamidas, poliuretanos, sales de metal alcali y sales de metal alcalinotérreo de ácidos grasos mayores, por ejemplo estearato de calcio, estearato de zinc, behenato de magnesio, estearato de magnesio, ricinoleato de sodio y palmitato de potasio,
 25 pirocatecolato de amonio o pirocatecolato de zinc.

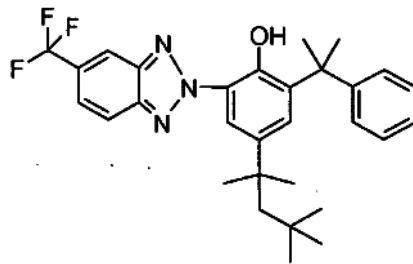
11. Agentes nucleantes, por ejemplo sustancias inorgánicas, tal como talco, óxidos de metal, tal como dióxido de titanio o óxido de magnesio, fosfatos, carbonatos o sulfatos de, preferiblemente, metales alcalinotérreos; compuestos orgánicos, tal como ácidos mono- o policarboxílicos y sus sales, por ejemplo ácido 4 -terc- butilbenzoico, ácido adípico, ácido difenilacético, succinato de sodio o
 30 benzoato de sodio; compuestos poliméricos, tal como copolímeros iónicos (ionómeros). Se prefieren especialmente 1,3:2,4-bis (3',4'-dimetilbencilideno) sorbitol; 1,3:2,4-di (parametildibencilideno) sorbitol, y 1,3: 2,4-di (bencilideno) sorbitol.

12. Rellenos y agentes de refuerzo, por ejemplo carbonato de calcio, silicatos, fibras de vidrio, glóbulos de vidrio, asbestos, talco, caolín, mica, sulfato de bario, óxidos de metal y hidróxidos,
 35 negro de carbón, grafito, harina de madera y harinas o fibras de otros productos naturales, fibras sintéticas.

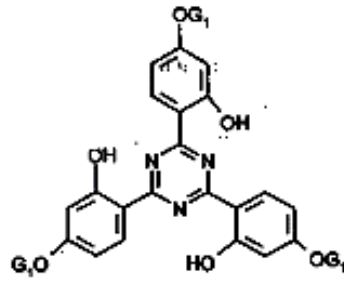
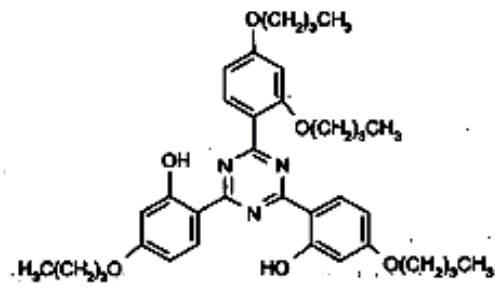
13. Otros aditivos, por ejemplo plastificantes, lubricantes, emulsificantes, pigmentos, aditivos de reología, catalizadores, agentes de control de flujo, abrillantadores ópticos, agentes a prueba de flama, agentes antiestáticos y agentes para quemado.

14. Benzofuranonas y indolinonas, por ejemplo aquellas descritas en la U.S. 4,325,863; U.S. 4,338,244; U.S. 5,175,312; U.S. 5,216,052; U.S. 5,252,643; DE-A-4316611; DE-A-4316622; DE-A-4316876; EP-A-0589839, EPA- 0591102; EP-A-1291384 o 3-[4-(2-acetoxietoxi) fenil] -5,7- di -terc-butilbenzofuran-2-ona, 5,7-di -terc- butil- 3-[4-(2-estearoiloxietoxi) fenil]benzofuran-2-ona, 3,3'-bis[5,7-di -terc- butil-3-(4-[2-hidroxi-etoxi]fenil) benzofuran- 2-ona], 5,7-di -terc- butil-3-(4-etoxifenil) benzofuran-2-ona, 3-(4-acetoxi -3,5- dimetilfenil) -5,7- diterc- butilbenzofuran-2-ona, 3-(3,5-dimetil-4-pivaloiloxifenil) -5,7- di -terc- butilbenzofuran-2-ona, 3-(3,4-dimetilfenil) - 5,7-di -terc-butylbenzofuran-2-ona, 3-(2,3-dimetilfenil) -5,7- di -terc- butilbenzofuran-2-ona, 3-(2-acetil- 5-isooctilfenil) -5-isooctilbenzofuran-2-ona.

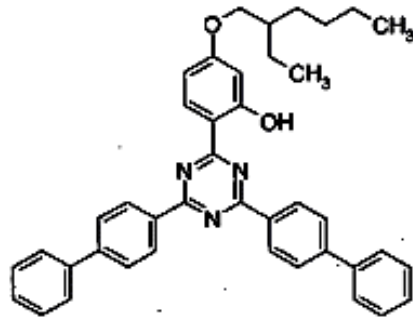
10 Los absorbentes de UV específicos que se pueden mencionar en la presente invención son los siguientes:



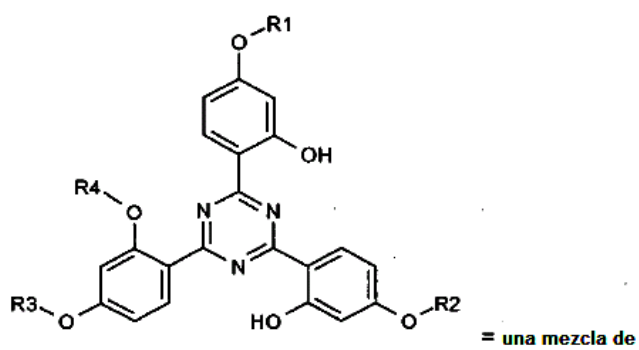
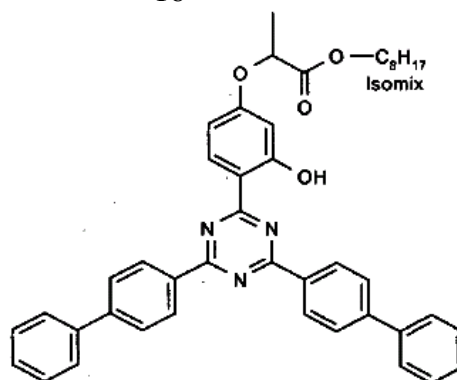
15



G1 = CH(CH₃)-COO-C₂H₅

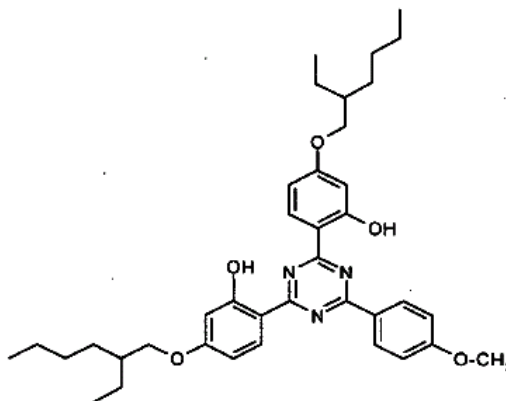


16

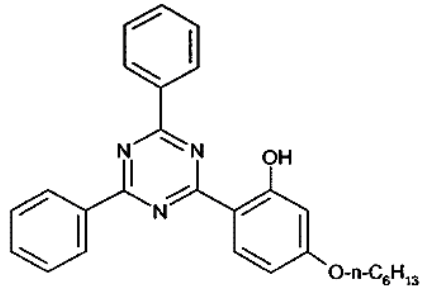
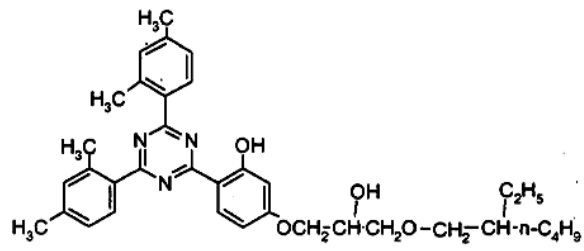
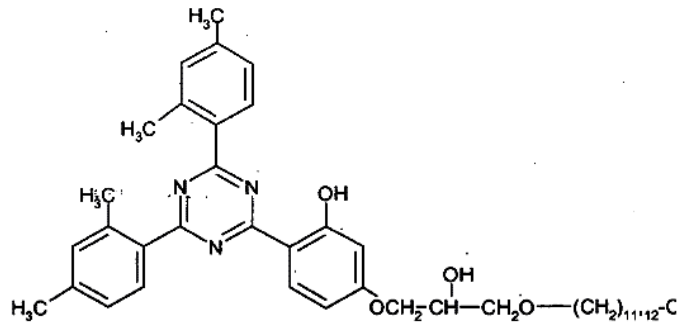


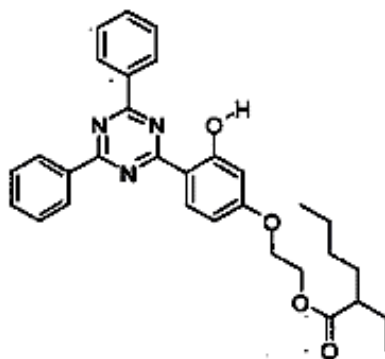
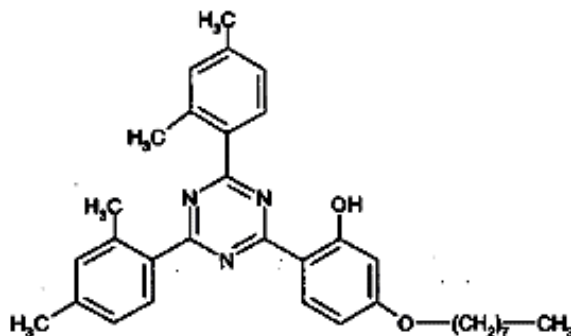
- a) $R1 = R2 = CH(CH_3) - COO - C_8H_{17}$, $R3 = R4 = H$;
 b) $R1 = R2 = R3 = CH(CH_3) - COO - C_8H_{17}$, $R4 = H$;
 c) $R1 = R2 = R3 = R4 = CH(CH_3) - COO - C_8H_{17}$

5



17





Se conocen absorbentes de UV hidroxifenil triazina y son ítems parcialmente de comercio.

Los absorbentes de UV benzotriazol adecuados están disponibles comercialmente bajo los Nombres Comerciales TINOUVIN 213 (RTM), TINOUVIN 326 (RTM), TINOUVIN 900 (RTM),
 5 TINOUVIN 328 (RTM) y TINOUVIN 350 (RTM) TINOUVIN 360 (RTM), TINOUVIN 571 (RTM).

Uno o más de estos aditivos adicionales se contienen usualmente en una cantidad de 0.01 a aproximadamente 10 % de la composición, frecuentemente en un nivel de concentración de aproximadamente 0.1 a 5 % en peso de la composición final. Son importantes, por ejemplo, antioxidantes (por ejemplo antioxidantes fenólicos y/o fosf(on) itos listados anteriormente) y, para
 10 muchas aplicaciones, retardantes de flama. Los agentes clarificantes/nucleantes se pueden agregar para proporcionar o mejorar la transparencia, especialmente en composiciones de poliolefina. Se prefiere especialmente la combinación de las ftalocianinas actuales con estabilizantes de luz tal como absorbentes de UV y/o aminas estéricamente impedidas (HALS).

En otra realización adicional de la invención pueden estar presentes las ftalocianinas de la
 15 Fórmula (I) en la composición como componentes adicionales de partículas nano escaladas sólidas de un espesor de menos de 200 nm, que consisten de un óxido de zinc y/o un nitruro de un metal de transición del grupo III, IV, V, VI del sistema periódico, cada uno de los cuales se dopa con uno o más de los elementos que pertenecen a los grupos principales III y IV del sistema periódico, o consiste de nitruro de vanadio no dopado o nitruro de escandio.

20 En particular el nitruro se selecciona de nitruros de escandio, itrio, lantano que incluye los lantánidos, titanio, zirconio, hafnio, vanadio, niobio, tantalio, cromo, molibdeno, wolframio; los elementos de dopado se seleccionan de boro, aluminio, galio, indio, talio, carbono, silicio, germanio, estaño, plomo; la partícula consiste preferiblemente de óxido de zinc dopado con aluminio, óxido de

zinc dopado con indio, óxido de zinc dopado con galio, nitruro de titanio dopado con aluminio, nitruro de titanio dopado con indio, nitruro de titanio dopado con galio, nitruro de vanadio dopado con aluminio, nitruro de vanadio dopado con indio, nitruro de vanadio dopado con galio, nitruro de vanadio, nitruro de escandio dopado con aluminio, nitruro de escandio dopado con indio, nitruro de escandio dopado con galio, nitruro de escandio.

Los óxidos útiles, por ejemplo, son óxidos de zinc dopados tal como

AZO (Óxido de Aluminio Zinc)

IZO (Óxido de Indio Zinc)

GaZO (Óxido de Galio Zinc)

Ejemplos de nitruro y materiales nitruro dopados útiles como componentes adicionales en la invención son las siguientes:

AlTiN (nitruro de titanio dopado con Aluminio)

InTiN (nitruro de titanio dopado con Indio)

GaTiN (nitruro de titanio dopado con Galio)

VN (nitruro de vanadio)

AlVN (nitruro de vanadio dopado con Aluminio)

InVN (nitruro de vanadio dopado con Indio)

GaVN (nitruro de vanadio dopado con Galio)

ScN (nitruro de escandio)

AlScN (nitruro de escandio dopado con Aluminio)

InScN (nitruro de escandio dopado con Indio)

GaScN (nitruro de escandio dopado con Galio)

El Óxido de Zinc Normal no muestra absorción en la región NIR: el dopado transforma el material no conductor en un material conductor que muestra absorción en la región NIR.

Con respecto al nivel de dopado, los actuales óxidos y nitruros se pueden representar por las Fórmulas:



en donde X es uno o más de los elementos que pertenecen al grupo principal III y/o IV del sistema periódico, Y es un metal de transición que pertenece al grupo III, IV, V y/o VI (ver atrás para más detalles de elementos que pertenecen a estos grupos) ; los índices a-e indican la abundancia de los componentes, con la fórmula (II) que obedece a la condición $a < b < c$, y fórmula (III) que obedece a la condición $a < d$ menos o igual a e. Los niveles de dopaje, por ejemplo de Al, Ga y/o In en ZnO o Estaño, frecuentemente están en el rango de 0.01 a aproximadamente 20, especialmente 0.1 a 10 % en peso del material de partícula final. Las nanopartículas son sólidas y frecuentemente, pero no necesariamente, cristalinas. Ellas se pueden preparar de acuerdo con los métodos conocidos en la técnica, utilizando por ejemplo pulverización por corriente continua, evaporación térmica, deposición de vapor químico (CVD), pirólisis de rociado y procesos de sol-gel; los materiales frecuentemente están disponibles comercialmente.

Los materiales preferidos son óxido de zinc dopado con Al, Ga, In; nitruro de titanio dopado con Al; nitruro de vanadio o especialmente nitruro de escandio; o nitruro de vanadio o especialmente nitruro de escandio dopado con Al, Ga, In. Son de especial importancia Ga o especialmente Al como elementos de dopado.

También son de especial interés los siguientes materiales: ATO (Óxido de estaño dopado con antimonio), ITO (Óxido de estaño dopado con indio), AZO (Óxido de zinc dopado con aluminio), IZO

(Óxido de zinc dopado con indio), GaZO (Óxido de zinc dopado con galio), LaB6 y óxidos de tungsteno dopados (YWOx). Nanopartículas de oro o plata, nanoprismas o nanovarillas, nanotubos de carbono.

5 Tales óxidos dopados y su uso en aplicaciones de protección IR por se ejemplo describen en la US 2003/0122114 y US 7 074 351.

Se pueden utilizar uno o más de estos materiales.

Las nanopartículas de los óxidos o nitruros utilizadas como componentes adicionales dentro de la presente invención se encuentran que no interactúan con la luz como reflejantes pero si como absorbente (la protección está presente pero solo da una pequeña contribución).

10 Los materiales plásticos, especialmente películas de la presente invención, que contienen polímeros y nanopartículas como se describió anteriormente, se puede utilizar ventajosamente en campos de aplicación técnica tal como vidriado arquitectónico, vidriado en edificios y construcción, vidriado automotriz, vidriado de transporte, película agrícolas y estructuras. Los materiales pueden ser láminas sólidas, láminas monolíticas, láminas de doble pared, láminas multipared, láminas planas,
15 láminas corrugadas, películas, películas mono o biaxialmente orientadas, películas de laminación, películas de capa externa.

Los campos de aplicación específicos incluyen construcciones de invernadero y terrazas, fachadas, tragaluces, recubrimientos y encerramientos para piscina, estructuras de techo, bóvedas, carreteras, viviendas, señalización, elementos de diseño interior y exterior, pantallas para sol, ventana lateral, ventana trasera, techo de panorama, jardines.

20 Muchas aplicaciones son para protección del calor, manejo de la luz, manejo del calor, manejo de la energía, controlar la luz solar; también son de importancia la soldadura láser, características de seguridad, marcados, marcadores, transferencia de calor.

25 Las composiciones de la invención no son plastificadas preferiblemente. Las composiciones de la invención no requieren metales o partículas metálicas y usualmente no contienen tales componentes. Son de especial interés técnico las composiciones rígidas, transparentes, tal como placas o láminas, para vidriados automotrices o arquitectónicos, o películas de copolímero de poliolefina o poliolefina translúcida o transparente, especialmente para aplicaciones agrícolas.

30 Los aditivos de la invención y los componentes opcionales adicionales se pueden agregar al material de polímero individualmente o se mezclan con otro diferente. Si se desea, los componentes individuales se pueden mezclar con otra incorporación antes diferente en el polímero por ejemplo mediante mezcla por secado, compactación o en fusión.

35 La incorporación de los aditivos de la invención y los componentes opcionales adicionales en el polímero se lleva a cabo mediante métodos conocidos tal como mezcla por secado en la forma de un polvo, o mezcla húmeda en la forma de soluciones, dispersiones o suspensiones por ejemplo en un disolvente inerte, agua o aceite. Los aditivos de la invención y los aditivos opcionales adicionales se pueden incorporar, por ejemplo, antes o después de moldeo o también al aplicar el aditivo disuelto o disperso o mezcla de aditivo con el material de polímero, con o sin evaporación posterior del disolvente o el agente de suspensión/dispersión. Ellos se pueden agregar directamente en el aparato de procesamiento (por ejemplo extrusores, mezcladores internos, etc.), por ejemplo como una mezcla o
40 polvo seco o como solución o dispersión o suspensión o fusión.

45 La incorporación se puede llevar a cabo en cualquier contenedor calentable equipado con un agitador, por ejemplo en un aparato cerrado tal como un recipiente amasador, mezclador o de agitación. La incorporación se lleva a cabo preferiblemente en un extrusor o en un amasador. Este es inmaterial si el procesamiento tiene lugar en una atmósfera inerte o en la presencia de oxígeno.

La adición del aditivo o mezcla de aditivo en el polímero termoplástico se puede llevar a cabo en todas las máquinas de mezcla acostumbradas en las que el polímero se funde y se mezcla con los aditivos. Las máquinas adecuadas se conocen por aquellos expertos en la técnica. Ellos son predominantemente mezcladores, amasadores y extrusores.

5 El proceso se lleva a cabo preferiblemente en un extrusor al introducir el aditivo durante procesamiento.

Las máquinas de procesamiento particularmente preferidas son extrusores de un solo tornillo, extrusores contrarrotatorios y extrusores contrarrotatorios sinfín, extrusores engranaje planetario, extrusores de anillo o coamasadores. También es posible utilizar máquinas de procesamiento
10 proporcionadas con por lo menos un compartimiento de remoción a gas al que se puede aplicar vacío.

Se describen extrusores y amasadores adecuados, por ejemplo, e Handbuch der Kunststoffextrusion, Vol. 1 Grundlagen, Editors F. Hensen, W. Knappe, H. Potente, 1989, pp. 3-7, ISBN:3-446-14339-4 (Vol. 2 Extrusionsanlagen 1986, ISBN 3-446-14329-7).

Por ejemplo, la longitud del tornillo es tornillos de 1 - 60 de diámetro, preferiblemente
15 tornillos de 20-48 de diámetro. La velocidad rotacional del tornillo es preferiblemente 1 - 800 rotaciones por minuto (rpm), muy particularmente preferiblemente 25 - 400 rpm.

El rendimiento máximo es dependiente del diámetro de tornillo, la velocidad rotacional y la fuerza de conducción. El proceso de la presente invención también se puede llevar a cabo en un nivel inferior que el rendimiento máximo al variar los parámetros mencionados o empleando máquinas para
20 pesar que suministren cantidades de dosificación.

Si se agrega una pluralidad de los componentes, este se puede premezclar o agregar individualmente.

Los aditivos de la invención y los aditivos opcionales adicionales también se pueden agregar al polímero en la forma de una tanda maestra ("concentrado") que contiene los componentes en una
25 concentración de, por ejemplo, aproximadamente 1 % a aproximadamente 40% y preferiblemente 2 % a aproximadamente 20 % en peso se incorpora en un polímero. El polímero no puede ser necesariamente de estructura idéntica que el polímero en donde se agregan finalmente los aditivos. En tales operaciones, se puede utilizar el polímero en la forma de polvo, gránulos, soluciones, suspensiones o en la forma de redes.

La incorporación puede tener lugar antes de o durante la operación de formación, o al aplicar el compuesto disuelto o disperso al polímero, con o sin evaporación posterior del disolvente. Una posibilidad adicional para incorporar los aditivos de la invención en los polímeros es agregarlos antes, durante o directamente después de la polimerización de los monómeros correspondientes o antes de reticulación. En este contexto el aditivo de la invención se puede agregar como está o en forma
35 encapsulada (por ejemplo en ceras, aceites o polímeros).

Los materiales que contienen los aditivos de la invención descritos aquí se pueden utilizar para la producción de moldes, artículos de rotomoldeo, artículos de moldeo por inyección, artículos de moldeo por soplado, películas, cintas, mono-filamentos, fibras, no tejidos, perfiles, adhesivos o masillas, recubrimientos de superficie y similares.

40 Un aspecto adicional de la invención es un proceso para la preparación de un material protector de calor transparente o translúcido, cuyo proceso comprende la adición de un compuesto de la Fórmula (I) como se describió anteriormente a un polímero reticulable o termoplástico.

Todavía otros aspectos de la invención son el uso de un compuesto como se describió anteriormente como un aditivo protector de calor en un polímero reticulable o matriz termoplástica y

el uso de la composición transparente o translúcida como se describió anteriormente como un vidriado protector del calor automotriz o arquitectónico o película agrícola.

En otro aspecto, la invención también se relaciona con el uso de compuestos de la Fórmula (I) para soldadura láser, impresión de papel y impresión de seguridad.

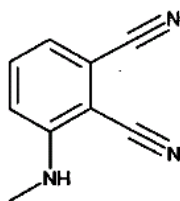
5 Las definiciones y preferencias dadas anteriormente también aplican a otros aspectos de la invención.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

A) Ejemplos de Preparación

Compuesto intermedio 1:

10



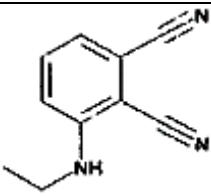
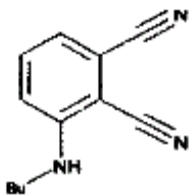
Compuesto intermedio 1

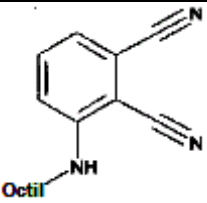
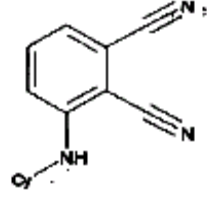
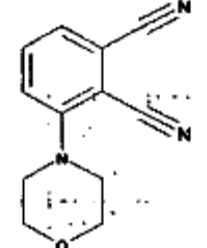
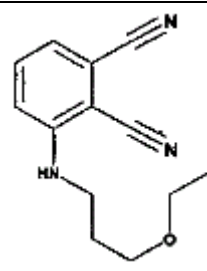
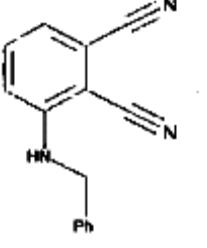
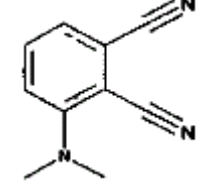
Se disuelven 3-nitro-aminofetonitrilo (100g), y trietilamina (116.3g) en N,N-dimetilacetamida (200ml). La mezcla se agita. Una solución acuosa de metilamina (40%) se calienta y la solución gaseosa se burbujea en la mezcla de reacción a 30-35°C hasta que ha desaparecido el material de partida. La reacción se sigue por medio de cromatografía de capa delgada (TLC), (tolueno: THF 1: 1). La mezcla luego se transfiere 600ml de agua y se deja agitando durante 1 h a 25°C. El precipitado se filtra y se lava con agua. Esto luego se redispersa en xileno y se calienta con el fin de destilar el agua. Una vez enfriado, el producto se precipita. El producto crudo se filtra y se lava con xileno y n-hexano, luego se seca bajo vacío durante la noche a 60°C. Se obtienen 74 g de un sólido amarillo (producción: 82%). pf: 177-179°C 1H RMN (CDCl₃, 300MHz) : δ 6.77-7.56 (m, 3H) ; 5.0 (br s, 1H) ; 2.9 (d, 3H).

15

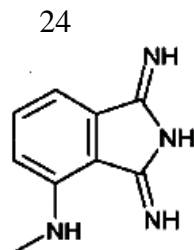
20

Se preparan los siguientes compuestos intermedios en analogía al ejemplo anterior.

Número de compuesto intermedio	Amina utilizada	Estructura obtenida	Producción (%)	p.f. (°C)
2	NH ₂ Et ac		67	120-122
3	NH ₂ -n-Bu		93	92-94

23				
4	NH ₂ - <i>n</i> -octilo		70	63-66
5	NH ₂ -Ci		34	106-108
6	Morfolino		64	168-170
7	EtO(CH ₂) ₃ NH ₂		71	67-70
8	PhCH ₂ NH ₂		48	159-162
9	Me ₂ NH		84	119-121

Compuesto intermedio 10:

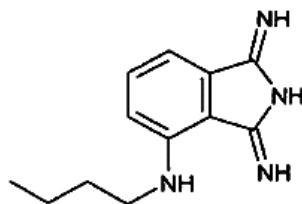


En un matraz de reacción de 500 ml, se disuelven 130 g del compuesto intermedio 1 (0.47mol) en THF (150ml) y metanol (50ml) bajo agitación. Después de unos pocos minutos, se agrega una solución 30% p/p en metanol de metilato de sodio (0.28mol) y se burbujea amoniaco en la mezcla durante 8 horas. El progreso de la reacción se sigue mediante TLC hasta la conversión completa del reactivo. (Eluyente: 48:16:32 = tolueno: metanol: THF y 4% de hidróxido de amoniaco concentrado).

10 Cuando se completa la reacción, el disolvente se remueve utilizando un evaporador rotatorio. El producto crudo se purifica mediante cristalización del acetato de etilo y se seca durante la noche a 50°C bajo presión reducida (producción 44%) obteniendo un sólido naranja.

Anal. Calcd. para $C_9H_{10}N_4$: C: 62.05%, H: 5.79%, N: 32.16% Encontrado: C%= 61.52%, H%= 5.59%, N%= 32.89%; p.f. > 300 °C.

Compuesto intermedio 11:



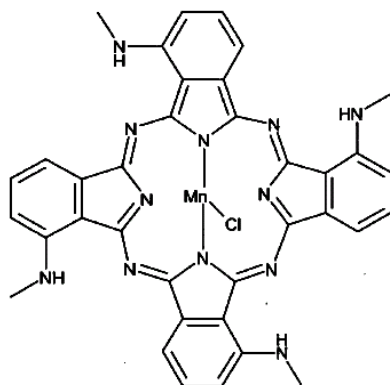
15 En un matraz de reacción de 500 ml, se disuelven 124 g del compuesto intermedio 3 (0.62 mol) en THF (150ml) y metanol (50ml) bajo agitación. Después de unos pocos minutos, se agrega una solución a 30% p/p en metanol de metilato de sodio (0.25 mol) y se burbujea amoniaco en la mezcla durante 12 horas. El progreso de la reacción se sigue mediante TLC hasta la conversión completa del reactivo (eluyente: 48:16:32 = tolueno: metanol: THF y 4% de hidróxido de amoniaco concentrado).

20 Cuando se completa la reacción, el disolvente se remueve utilizando un evaporador rotatorio. El producto crudo se purifica mediante cristalización del acetato de etilo y se seca durante la noche a 50°C bajo presión reducida, obteniendo un sólido amarillo. Anal. Calcd. Para $C_{12}H_{16}N_4$: C% = 66.64%, H% = 7.46%, N% = 25.90% Encontrado: C% = 65.97%, H% = 7.42%, N% = 26.61%; p.f.: 146 - 147 °C.

25

A1 Preparación del compuesto 101: ftalocianina de 1,8(11),15(18),22(25) -Tetrametilamino manganeso

25

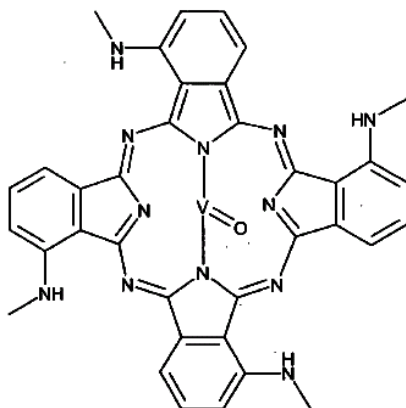


Compuesto 101

Se agitan el compuesto intermedio 1 3-N-metil-aminoftalonnitrilo (16g), cloruro de magnesio (3g), 1,8-diazabicyclo [5.4.0]undec-7-eno (DBU, 3.8g) bajo atmósfera de nitrógeno durante 16h (T: 155°C). El disolvente utilizado es n-hexanol (80ml). Después del tiempo de reacción, la mezcla se le permite enfriar a temperatura ambiente y luego se filtra. Se desarrollan varios ciclos de lavado (n-hexanol, metanol, agua) con el material crudo. El producto filtrado se seca bajo vacío a 160°C durante la noche y se obtienen 16.4g de un polvo negro (producción: 96%).

Anal. Calcd. Para $C_{36}H_{28}ClMnN_{12}$: C, 60.13%; H, 3.92%; Cl, 4.93%; Mn, 7.64%; N, 23.37%
 Encontrado: C, 59.80%; H, 3.96%; N, 21.62%; Mn (ICP) :7.73%; Cl: 4.79%. HPLC APCI-MS (polarización negativa) : m/z 718; pf >300°C; UV-VIS (DMSO) : A_{max} : 897 nm (ϵ : 82150). A2

Preparación del compuesto 102: ftalocianina de 1,8(11),15(18),22(25) -Tetrametilamino vanadilo



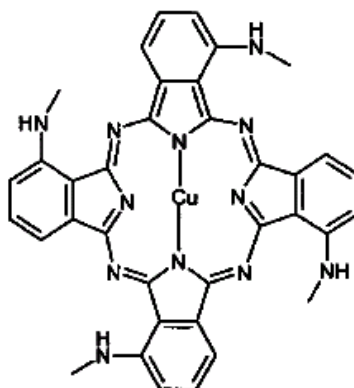
Compuesto 102

Se agitan 3-N-metil-aminoftalonnitrilo (17g), compuesto intermedio 1, cloruro de vanadio (4g), 1,8-diazabicyclo [5.4.0]undec-7-eno (DBU, 12g) bajo atmósfera de nitrógeno a 16h (T: 155°C). El disolvente utilizado es n-hexanol (100ml). Después del tiempo de reacción, la mezcla se le permite enfriar a temperatura ambiente y luego se filtra. Se desarrollan varios ciclos de lavado (n-hexanol, metanol, agua) con el material crudo. El producto filtrado se seca bajo vacío a 170°C durante la noche y 6.0g de un polvo negro se obtienen (producción: 34%). Anal. Calcd. Para $C_{36}H_{28}N_{12}OV$: C, 62.16%; H, 4.06%; N, 24.16%; O: 2.30%; V: 7.32% Encontrado: C, 61.79%; H, 4.32%; N, 24.25%; V (ICP) : 4.75%. HPLC APCI-MS (polarización positiva) : m/z (M^{++1}) 696.3. pf >300°C. UV-VIS ($CHCl_3$) : A_{max} : 824 nm (ϵ : 97881)

Los siguientes compuestos ftalocianina se preparan en analogía.

Número de compuesto	Número de intermedio	Metal	UV-VIS (disol) : A _{max}	$\epsilon\lambda_{\max}$
103	2	Mn	(CHCl ₃) 876 nm	58469
104	3	Mn	(CHCl ₃) 881 m,	54202
105	4	Mn	(CHCl ₃) 882 nm	60532
106	5	Mn	(CHCl ₃) 890 nm	68446
107	6	Mn	(CHCl ₃) 826 nm	51171
108	7	Mn	(CHCl ₃) 879 nm	57255
109	1	Cu	(DMSO) 782 nm	4100
110	3	Cu	(CHCl ₃) 789 nm	44731
111	1	Al	(DMSO) 822 nm	110354
112	1	Co	(DMSO) 758 nm	64052
113	1	Sn	(CHCl ₃) 865 nm	32806
114	7	Sn	(CHCl ₃) 878 nm	26265
115	1	Zn	(CHCl ₃) 772 nm	19414
116	2	Zn	(CHCl ₃) 775 nm	38776
117	3	Zn	(CHCl ₃) 778 nm	91818
118	5	Zn	(CHCl ₃) 782 nm	110932
119	6	Zn	(CHCl ₃) 741 nm	68794
120	8	Zn	(CHCl ₃) 767 nm	73040
121	1	Ti=O	(CHCl ₃) 834 nm	43544
122	3	Ti=O	(CHCl ₃) 842 nm	40691
123	4	Ti=O	(CHCl ₃) 814 nm	76646

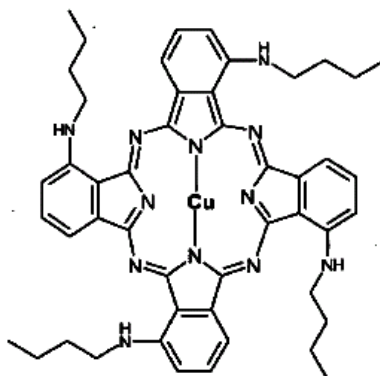
A3) Preparación del compuesto 124: ftalocianina 1,8(11),15(18),22(25) -Tetrametilamino de cobre



- 5 En un matraz de reacción de 250 ml, 15 g del compuesto intermedio 10 (0.086 mol) se disuelven en *n*-hexanol (150ml) bajo agitación y después de unos pocos minutos, se agregan 3.4 g de CuCl₂ (0.02mol) y 6.1 g de DBU (0.04mol). La reacción luego se calienta, se pone en reflujo durante 16h y se filtra cuando se enfría a temperatura ambiente. El sólido se lava en el filtro con 50 ml de metanol durante dos veces. El producto sólido se seca finalmente durante la noche a 140°C bajo presión reducida, proporcionando 13.8 g de un polvo negro. Anal. Calcd. Para C₃₆H₂₈CuN₁₂: C: 62.46%, H: 4.08%, N: 24.28%, Cu 9.18% Encontrado: C: 61.73%, H: 4.10%, N: 23.63%, Cu: 8.32 %;
- 10

HPLC APCI-MS (polarización positiva) $m/z = 692.1$; p.f.: $> 300^{\circ}\text{C}$; UV-Vis (DMSO) : A_{max} : 787 nm (ϵ : 3777)

A4) Preparación del compuesto 125: ftalocianina 1,8(11),15(18),22(25) -Tetrabutilamino de cobre



5

En un matraz de reacción de 250 ml, 15.0 g del compuesto intermedio 11 (0.07mol) se disuelven en *n*-hexanol (100ml) bajo agitación y después de unos pocos minutos, se agregan 3.4 g de CuCl_2 (0.02mol) y 3.2 g de DBU (0.02ml). La reacción luego se calienta a reflujo durante 16h. Cuando se enfría a temperatura ambiente se agregan 50 ml de isopropanol, el crudo se filtra y el sólido obtenido se lava dos veces con 20ml de isopropanol. El producto sólido se seca finalmente durante la noche a 140°C bajo presión reducida, proporcionando 8.9 g de un polvo negro. Anal. Calcd. Para $\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{CuN}_{12}$: C: 66.69%, H: 6.09%, N: 19.53%; Cu 7.38% Encontrado: C 63.84% H 6.01%, N 20.07%, Cu 6.88 %. HPLC APCI-MS (polarización positiva) $m/z = 860$; p.f.: 250°C (R) $280^{\circ} - 290^{\circ}\text{C}$; UV-Vis (CHCl_3) : A_{max} : 789 nm (ϵ : 44731)

15

B) Ejemplos de aplicación

B1) Ejemplos de moldeo por inyección PC /extrusión de película PC

Mezcla y compuesto

Se secan 3.0 kg de policarbonato molido (Makrolon 3103) en un horno de vacío a 120°C durante 8 horas. El polvo se mezcla con los aditivos listados en la Tabla B1 durante 3 minutos a 80°C en un Turbomezclador 5I Henschel y después de esto se compone en un Berstorff ZE 25x32D a 280°C . Se granula la hebra de polímero.

20

Extrusión de lámina

Los glóbulos se utilizan para producir una película fundida de espesor de 100 mm (platte) en una línea de extrusión de lámina Collin CR-136 / 350 a una temperatura máxima de 280°C .

25

Clima Artificial

Las muestras se irradian en un Weather-Ometer Ci65 de ATLAS de acuerdo con ASTM G 155/ASTM G 151, lámpara Xenon con 2 filtros de borosilicato, 0.35 W/m^2 a 340 nm, $63 \pm 3^{\circ}\text{C}$ temperatura de panel negro, 102 min seco y luz, 18 min rociado con agua y luz.

Evaluación

30

Se miden los valores ΔE de acuerdo con DIN 6174.

Se registra el espectro UV-VIS-NIR en un Shimadzu UV3101UV con esfera de integración ISR3100: Parámetro: Ancho de ranura 20, longitud de onda 250 - 1800 nm, velocidad rápida de exploración, cambio de Fuente de Luz a 360nm y cambio de Detector a 830 nm.

35

La absorción relativa se calcula mediante la absorción en el máximo dividido mediante la absorción inicial en la misma longitud de onda.

Se mide la neblina en un Haze-gard plus de Byk Gardner de acuerdo con ASTM D-1003. Los resultados se presentan en la Tabla B2. Muestra de Película PC, Espesor 100 mm: Valores iniciales

Tabla B1

Estructura	Conc. [%]	Niebla inicial [%]	Max. Absorción	Max [nm]	TINUVIN 360 [%]
101	0.03	1.3	0.158	867	5
101	0.05	1.9	0.241	867	5
101	0.1	4.6	0.358	867	5
102	0.1	0.6	0.862	828	5
103	0.05	0.4	0.350	870	5
103	0.1	2.0	0.703	870	5
104	0.1	0,6	0.689	878	5
105	0.1	0	0,534	873	5
107	0.05	0.4	0.200	830	5
107	0.1	0.5	0.404	830	5
108	0.1	2.2	0.527	871	5

Muestra de película PC, Espesor 100 µm: muestras antiguas

5

Tabla B2

Estructura	Conc. [%]	Niebla después de 500 horas de humedad WOM	ΔE después de 500 horas de humedad WOM	Rel. Absorción después de 500 horas de humedad WOM
101	0.03	0	0.3	94 %
101	0.05	2	0.6	96 %
101	0.1	4.5	0.7	90 %
102	0.1	1.5	1.6	93 %
103	0.05	1.1	1.7	83 %
103	0.1	1.7	2.2	99 %
104	0.1	0.2	3.1	93 %
105	0.1	0.5	3.5	92 %
107	0.05	1.0	4.1	77 %
107	0.1	1.0	6.0	73 %
108	0.1	0.3	3.0	86 %

B2) Ejemplos de polimerización MMA

Preparación de lámina

10 Se polimeriza 70 g de metilmetacrilato frescamente destilado con 0.1 % lauroilperóxido, 0.15 % ESTAÑOUVIN P, 0.15 % ESTAÑOUVIN 770 y 0.01 % Compuesto 102. Después de degasificación. Primero la mezcla se prepolimeriza a 60 °C en un vidrio twist-off durante ca. 2 horas y luego en una segunda etapa el jarabe se polimeriza entre las placas de vidrio a 60 °C en un baño de agua luego de 15 horas en horno seguido por la polimerización final: 3 horas en horno a 120 °C, resultando en un espesor final de ca. 1.8 mm.

Clima Artificial

15 Las muestras luego se irradian en un Weather-Ometer Ci65 de ATLAS De acuerdo con ASTM G 155/ASTM G 151,. Lámpara de Xenon con 2 filtros de borosilicato, 0.35 W/m² a 340 nm, 63 6 3 °C temperatura de panel negro, ciclo seco con humedad relativa de ca. 50 - 60 %)

Evaluación

Se mide el valor ΔE se acuerdo con DIN 6174

- Se registra el espectro UV-VIS-NIR en un Shimadzu UV 3101 UV con esfera integrante
 5 ISR3100: Parámetro: Ancho de ranura 20, longitud de onda 250 - 1800 nm, Rápida velocidad de exploración, cambio de Fuente de Luz a 360 nm y cambio de Detector a 830 nm.

Tabla B3

Estructura	Conc [%]	Max. Absorción	Max [nm]	TINUVIN 360 [%] TINUVIN 770 [%]	ΔE después de 500 horas de humedad WOM	Rel. Absorción % después de 500 horas de humedad WOM
102	0.01	0.141	800	0.15/0.15	6.3	89

B3) Ejemplos de extrusión de película PET-G

- El polvo de PET-G (Estar 6763 de Eastman), 1% Tinuvin 1577, 0.1% de ftalocianina 1,8(11),15(18),22(25) -Tetrametilamino manganeso (compuesto 101) se turbo-mezclan, se secan a
 10 70°C durante 12 horas, luego se componen en un Extrusor sinfín Collin. Los glóbulos obtenidos se secan de nuevo y se extruyen en una línea de moldeo Collin para obtener una película de 300 micras PET-G.

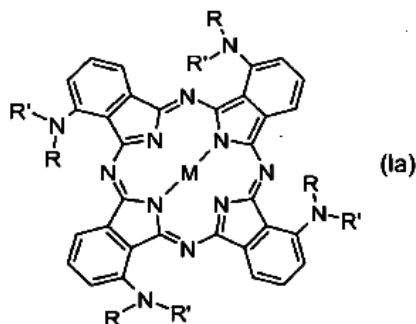
C) Evaluación de Protección al Calor

- Las muestras que contienen aditivos que controlan la luz solar se evalúan utilizando un
 15 equipo interno (ver fig. 1). Este instrumento compara la temperatura construida de un panel de aluminio negro entre las dos muestras plásticas (tamaño A4), una muestra que contiene el aditivo que controla la luz solar la otra es una referencia sin ningún aditivo. Las dos muestras se montan en la parte frontal de dos cámaras diferentes que se exponen a la luz de una lámpara de halógeno de 500 W con temperatura de color de 5000 K. Se utilizan dos sondas PT100 conectadas a los datos PC data por
 20 tener mejor exactitud.

30

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de la Fórmula (Ia)



en donde R es hidrógeno, alquilo C_1-C_{18} , alquilo C_3-C_{18} interrumpido por uno o más átomos O, bencilo, ciclohexilo o R y R' junto con el átomo de nitrógeno al que ellos se unen forman un grupo morfolino;

R' es hidrógeno o alquilo C_1-C_{18} ;

M es Mn, Zn, V(O), Ti(O), Si, Al, Sn, Cu y Co

con la condición que

si R es metilo y R' es hidrógeno, M no es Zn

si R y R' son butilo o octilo M no es Sn y

si R y R' son metilo M no es Zn, Ti(O), V(O), Cu y Co.

2. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 en donde M es Mn, Cu, V(O), Co o Al.

3. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 en donde R es alquilo C_1-C_{18} ;

R' es H y

M es Mn, Cu, V(O), Co o Al.

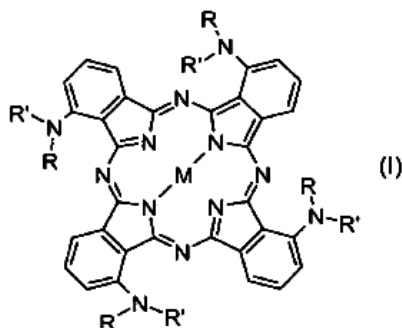
4. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 en donde

R es CH_3

R' es hidrógeno y

M es Mn, V(O), Cu o Co.

5. Una composición transparente o translúcida que comprende
a) un compuesto de la Fórmula (I)



en donde R es hidrógeno, alquilo C_1-C_{18} , alquilo C_3-C_{18} interrumpido por uno o más átomos O, bencilo, ciclohexilo o R y R' junto con el átomo de nitrógeno al que ellos se unen forman un grupo morfolino;

R' es hidrógeno o alquilo C_1-C_{18} ;

M es Mn, Zn, V(O), Ti(O), Si, Al, Sn, Cu y Co.

que se dispersa en

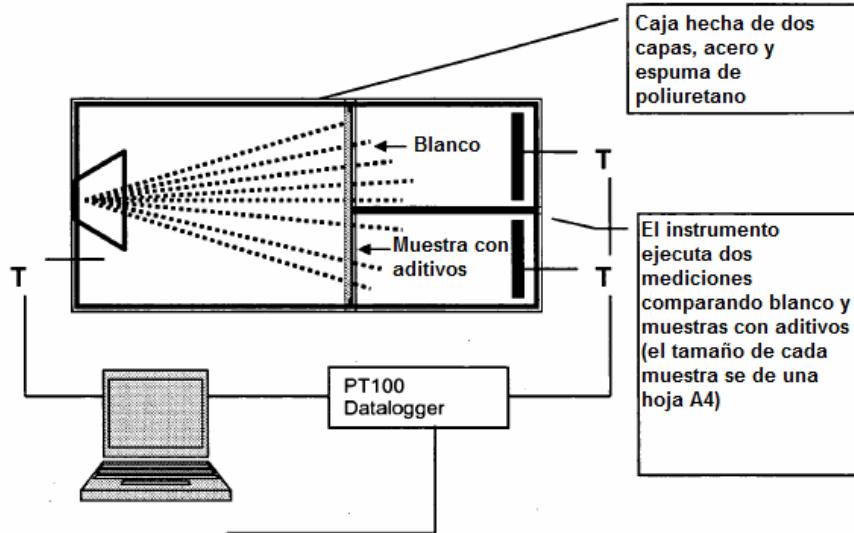
b) un polímero reticulable o termoplástico.

- 5 6. Una composición de acuerdo con la reivindicación 5 en donde el polímero reticulable o termoplástico comprende policarbonato, una capa coextruída o recubierta en policarbonato, poliésteres, acrílicos, polímeros halogenados, tal como polivinilcloruro, poliolefinas, homopolímeros y copolímeros aromáticos derivados de monómeros aromáticos vinilo y sus copolímeros de injerto tal como termopolímero acrilnitril-butadieno-estireno, y polivinilacetales; así como también sus mezclas, aleaciones y copolímeros.
- 10 7. Una composición de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el polímero reticulable o termoplástico comprende policarbonato, polimetilmetacrilato, polietilenotereftalato, polivinilcloruro, ABS transparente, fluoruro polivinilideno, copolímero estireno-acrilnitrilo, polipropileno, polietileno, o sus mezclas.
- 15 8. Una composición de acuerdo con la reivindicación 5 en donde el compuesto de la Fórmula (I) está presente en una cantidad de 0.01 a 10% en peso, con base en el peso del polímero reticulable o termoplástico.
- 20 9. Una composición de acuerdo con la reivindicación 5, que contiene como componente adicional un aditivo convencional seleccionado de antioxidantes, retardantes de flama, clarificantes, absorbentes de UV y/o aminas estéricamente impedidas.
- 25 10. Una composición de acuerdo con la reivindicación 5 que contiene como componente adicional partículas nano escaladas sólidas de un espesor de menos de 200 nm, que consiste de un óxido de zinc y/o un nitruro de un metal de transición del grupo III, IV, V, VI del sistema periódico, cada uno de los cuales se dopa con uno o más de los elementos que pertenecen a los grupos principales III y IV del sistema periódico, o consiste de nitruro de vanadio no dopado o nitruro de escandio.
- 30 11. Una composición de acuerdo con la reivindicación 10 en donde el nitruro se selecciona de nitruros de escandio, itrio, lantano que incluye los lantánidos, titanio, zirconio, hafnio, vanadio, niobio, tantaló, cromo, molibdeno, wolframio; los elementos de dopado se seleccionan de boro, aluminio, galio, indio, talio, carbono, silicón, germanio, estaño, plomo; la partícula consiste preferiblemente de óxido de zinc dopado con aluminio, óxido de zinc dopado con indio, óxido de zinc dopado con galio, nitruro de titanio dopado con aluminio, nitruro de titanio dopado con indio, nitruro de titanio dopado con galio, nitruro de vanadio dopado con aluminio, nitruro de vanadio dopado con indio, nitruro de vanadio dopado con galio, nitruro de vanadio, nitruro de escandio dopado con aluminio, nitruro de escandio dopado con indio, nitruro de escandio dopado con galio, nitruro de escandio.
- 35 12. Una composición de acuerdo con la reivindicación 5 que contiene como componente adicional óxido de estaño dopado con antimonio (ATO), óxido de estaño dopado con indio (ITO), óxido de zinc dopado con aluminio (AZO), óxido de zinc dopado con indio (IZO), óxido de zinc dopado con galio (GaZO), LaB₆ y óxidos de tungsteno dopados (YWO_x), nanopartículas de oro o plata, nanoprismas o nanovarillas o nanotubos de carbono.
- 40 13. Vidriado automotriz o arquitectónico en forma de una lámina o placa sólida, una lámina monolítica, una lámina de pared doble, una lámina multipared, una lámina plana, una
- 45

lámina corrugada; o una película agrícola en forma de una película orientada mono o biaxialmente, una película laminada, una película capa externa, que comprende una composición de acuerdo con la reivindicación 5.

- 5
14. Proceso para la preparación de un material protector de calor transparente o translúcido, cuyo proceso comprende la adición de un compuesto de la Fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 5 con un polímero reticulable o termoplástico.
15. Uso de un compuesto de acuerdo con la reivindicación 5 como un aditivo protector de calor en un polímero reticulable o matriz termoplástica.
- 10
16. Uso de un compuesto de acuerdo con la reivindicación 5 para soldadura láser, impresión de papel y impresión de seguridad.
17. Uso de la composición transparente o translúcida de acuerdo con la reivindicación 5 como un vidriado protector del calor automotriz o arquitectónico o película agrícola.

Figura 1: Disposición de equipo de evaluación



Resultado para una muestra de 300 um de PET-G con compuesto 101

El factor de escudo de calor resultante (HS) después de 90 segundos, expresado como DELTA T(°C) 900 segundos es 0.79