



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 297 438**

(51) Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/3492 (2006.01)

C08K 5/3472 (2006.01)

C08K 5/07 (2006.01)

C08K 5/098 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **04741573 .2**

(86) Fecha de presentación : **14.05.2004**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1627011**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **22.02.2006**

(54) Título: **Absorbedor UV polimérico altamente compatible y no migratorio.**

(30) Prioridad: **26.05.2003 EP 03405374**
27.10.2003 EP 03103976

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

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2008

(72) Inventor/es: **Lazzari, Dario;**
Vitali, Manuele;
Bonora, Michela;
Zagnoni, Graziano y
Morvillier, Marie-Raphael

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2008

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

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

DESCRIPCIÓN

Absorbedor UV polimérico altamente compatible y no migratorio.

5 El presente invento se refiere a absorbedores UV de hidroxifeniltriacina altamente compatibles y a material polimérico orgánico, especialmente películas poliméricas termoplásticas que los contienen. El material polimérico así obtenido puede utilizarse como películas de envasado, protección de alimentos envasados, bebidas, productos farmacéuticos, cosméticos, productos de cuidado personal, champús y similares de los efectos perjudiciales de la radiación ultravioleta. Se ha utilizado además en la protección de plantas en invernaderos. El invento se refiere también a un 10 método para prevenir la fotooxidación de alimentos envasados mediante el uso combinado de un absorbedor UV y un captador de oxígeno. Se ha encontrado que ciertas tris-aryl-s-triacinas son especialmente efectivas cuando se incorporan en los contenedores o películas en donde se almacenan estos materiales. Los compuestos del presente invento son además efectivos en formulaciones cosméticas para la protección de piel humana (o animal) o cabello contra la radiación UV.

15 Asimismo se afectan perjudicialmente, o sea se degradan, muchos productos envasados tal como ciertos jugos de fruta, bebidas blandas, cerveza, vinos, productos alimenticios, productos lácteos, cosméticos, champús, vitaminas y productos farmacéuticos, por los efectos de luz ultravioleta (UV) cuando se envasan en contenedores plásticos que permiten la transmisión de esta luz.

20 El uso de absorbedores UV frente a botellas protectoras y contenidos de película es bien conocido. Sin embargo existe una tendencia hacia el uso de contenedores de color claro o ligeramente coloreado. Pueden formarse contenedores mas estéticamente agradables a partir de plásticos claros, que permiten también una visión del contenido. Desafortunadamente contenedores claros y ligeramente coloreados y películas permiten la transmisión de porciones significantes de luz ultravioleta, o sea luz en la gama de 280 a 400 nm. Además existe tendencia hacia contenedores de peso ligero y por tanto mas delgados. Los contenedores de pared delgada, en virtud de una longitud de trayectoria mas corta, permitirán mayor paso de luz UV. Debido a estas tendencias en el envasado existe necesidad de absorbedores de UV mas eficientes para uso en este área.

30 Muchos aceites de cocción y aceites de ensalada se ofrecen ahora en envases de [poli(etilen tereftalato)] PET. Prácticamente todos los aceites vegetales o a base de semillas tal como soja, oliva, girasol, semilla de algodón y com que contienen niveles variables de ácidos olefínicos insaturados o ésteres (por ejemplo linoleatos), que son susceptibles de degradación inducida por la luz. La mayor parte de aceite a base de plantas contienen también clorofila u otros fotosensibilizadores pigmentarios. Pascall *et al.*, J. Food Sci., 60 (5), 1116 (1995), exponen la producción UV de aceite de soja con el uso de Tinuvin® 326 incorporado en contenedores a base de plipropileno multicapa coextruidos. Tinuvin® 326 es un absorbedor UV de benzotriazol, 5-cloro-2-(2-hidroxi-3-ter-butil-5-metilfenil)-2H-benzotriazol, disponible de Ciba Specialty Chemicals Corp.

40 La WO 03/004557 describe ciertos absorbedores UV de hidroxifeniltriacina que tienen buena persistencia en películas poliolefínicas. Se citan también en WO 01/57124 contenedores de plástico o películas que contienen absorbedores UV duraderos.

45 Los actuales absorbedores UV de hidroxifenil triacina presentan excelente compatibilidad y persistencia en una variedad de materiales plásticos y protegen estos materiales de los efectos dañinos de radiación UV. Al mismo tiempo estos absorbedores UV proporcionan protección UV eficiente y selectiva en películas de invernadero, hojas ventana y materiales de envasado. Debido a fracciones de alquilo extremadamente largas son altamente compatibles con muchos polímeros, permitiendo así incorporar mayores cantidades de UVA. Son térmicamente estables y no exudan del polímero, lo que es importante cuando están en contacto con alimentos o bebidas.

50 El presente invento se refiere a un oligo- o poliéster de fórmula (I)



55 en donde

x es un número de 1 a 50;

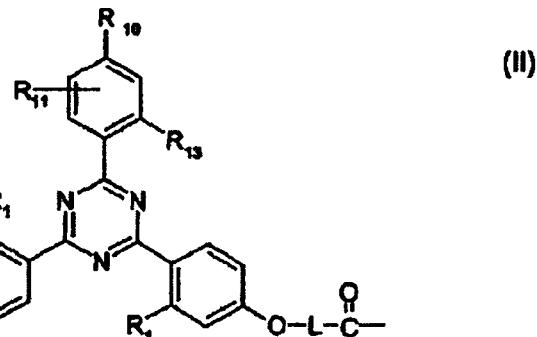
60

65

ES 2 297 438 T3

A es un grupo de la fórmula (II)

5



10

15

o tiene uno de los significados dados para T;

D es alquíleno C₄-C₁₂ o dicho alquíleno sustituido por OH o interrumpido por O o ambos sustituidos por OH e
20 interrumpidos por O;

L es alquíleno C₁-C₁₈; cicloalquileno C₅-C₁₂; alquenileno C₃-C₁₈; o uno de dichos residuos sustituido por fenilo, alquilfenilo C₇-C₁₁, cicloalquilo C₅-C₁₂, OH, halógeno, alcoxilo C₁-C₁₈, cicloalcoxilo C₅-C₁₂, alqueniloxilo C₃-C₁₈, COOH;

25 los R₁ son independientemente uno de otro H, OR₇ u OH, con la condición de que por lo menos uno de R₁ o R₁₃ es OH;

los R₇ son, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂ o un radical de fórmula L-CO-O-R₉;

30 R₉ es H, alquilo C₁-C₁₈, hidroxialquilo C₂-C₁₂;

R₁₀ es hidrógeno, alquilo C₁-C₄, Cl, fenilo o un grupo -OR₇;

35 R₁₁ es hidrógeno o metilo;

R₁₃ es hidrógeno, metilo, OH u OR₇; y

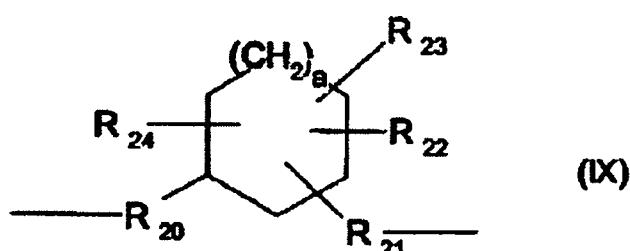
T es el radical acilo divalente de un ácido dicarboxílico alifático o cicloalifático con 13 a 60 átomos de carbono;
40 y que contiene por lo menos una fracción de fórmula (II) y por lo menos una fracción T.

En un compuesto preferido, L es alquíleno C₁-C₄, especialmente alquilideno C₂-C₄-C₂₁₂ o alquíleno C₄-C₁₀ interrumpido por O.

45 T como el residuo de acilo divalente de un ácido dicarboxílico alifático o cicloalifático de 13 a 60 átomos de carbono incluye, por ejemplo, diacilos alifáticos en donde los 2 grupos carbonilo están interconectados por alquíleno C₁₁-C₅₈ o -alquenileno o alquíleno interrumpido por cicloalquileno o cicloalquenileno, cada uno de los cuales está no sustituido o sustituido por alquilo, y conteniendo 11 a 58 átomos de carbono en total, de preferencia 20 a 50 átomos de carbono. Alquíleno o alquenileno puede ser ramificado o no ramificado o, de preferencia, no adyacente a un doble enlace etilénico, interrumpido por oxígeno. En compuestos preferidos, T es -CO-T'-CO-, en donde T' es alquíleno C₂₀-C₅₀ o alquíleno C₂₀-C₅₀ interrumpido por uno o mas átomos de oxígeno; se prefiere especialmente alquíleno C₂₀-C₅₀ no ramificado. En otros compuestos preferidos, T es -CO-T'-CO-, en donde T' es alquíleno interrumpido por cicloalquileño C₅-C₁₂ o cicloalquenileno C₅-C₁₂ o dicho cicloalquileno o cicloalquenileno sustituido por alquilo y conteniendo 11 a 58 átomos de carbono, especialmente 20-50 átomos de carbono, en total; cicloalquileno especialmente preferido es ciclohexileno; cicloalquenileno especialmente preferido es ciclohexenileno. Grupos espaciadores valiosos T' tienen, 55 por ejemplo, de la fórmula IX

60

65

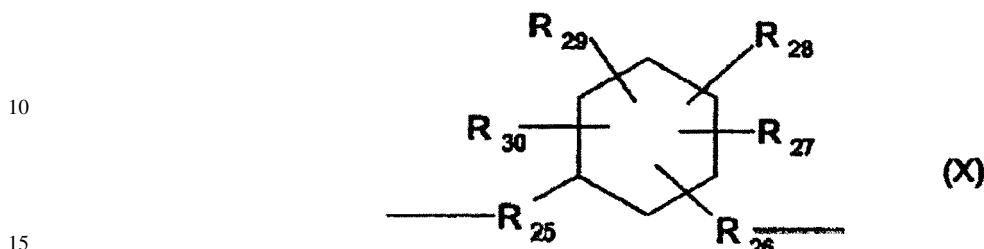


en donde R₂₀ es -(C_bH_{2b}- y R₂₁ es -(C_c-2_{2c}- y

ES 2 297 438 T3

R_{22} , R_{23} y R_{24} son $-(C_4H_{2d})-H$, $-(C_6H_{2e})-H$, y $-(C_7H_{2f})-H$, respectivamente, en donde a tiene un valor en la gama de 0 a 7, y cada uno de los índices b-f tiene una gama entre 0 y 20, con la condición de que la suma a + b + c + d + e + f se encuentra en la gama de 15-45, o de la fórmula X

5



en donde

²⁰ R₂₅ y R₂₆ son cada uno alquíleno C₁-C₁₈ y cada uno de R₂₇, R₂₈, R₂₉ y R₃₀, independientemente, son H o alquilo C₁-C₁₈, y R₂₉ y R₃₀ juntos pueden ser también un enlace químico, con la condición de que el número total de átomos de carbono en la fórmula X oscila entre 20 y 50.

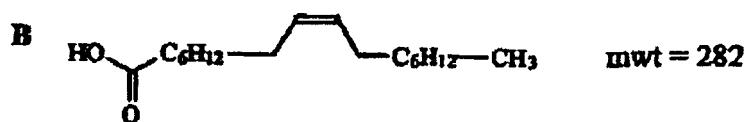
Son de especial importancia grupos espaciadores T' de la fórmula X en donde R₂₅ y R₂₆ independientemente son alquieno de 4-12 átomos de carbono, cada uno de R₂₇ y R₂₈, independientemente, son alquilo C₄-C₁₂, mientras que R₂₉ y R₃₀ son hidrógeno.

30 Diácidos apropiados pueden obtenerse, por ejemplo, mediante dimerización de mono- con un di-ácido graso insaturado; el producto que contiene una estructura de cicloalquenilo puede utilizarse tal cual o es, de preferencia hidrogenado antes de uso en la reparación de los presentes compuestos; en el último caso el diácido hidrogenado con frecuencia es una mezcla de compuestos de tipo (“alquileno”) de cadena abierta y cicloalquileno interrumpido. Un ejemplo para la preparación de un diácido de ácidos grasos A y B se da en el esquema siguiente:

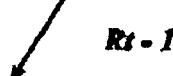
35



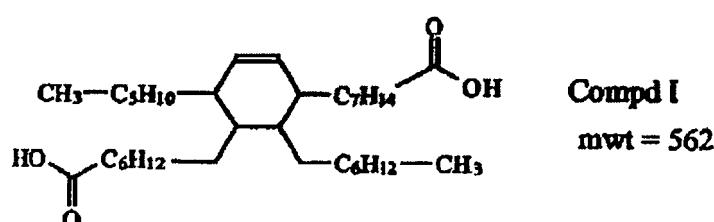
40



45



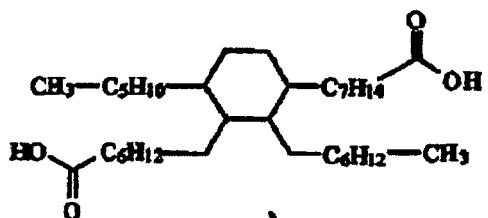
50



55



5



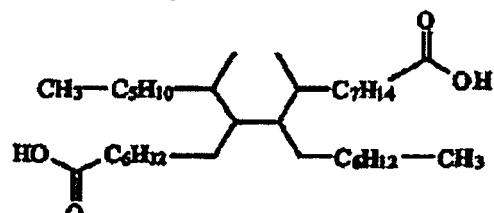
Compd II (Acido dimero cíclico)

mwt = 564

10

15

20

Compd III
(Acido dimero lineal)

mwt = 566

En los compuestos de la presente fórmula I, mas preferentemente, los R₁ son OH;

los R₇ son hidrógeno o metilo;

25 R₁₀ es hidrógeno, metilo o un grupo -OR₇;

R₁₁ es hidrógeno;

30 R₁₃ es hidrógeno, OH o metilo.

Los grupos terminales del oligómero o polímero de fórmula (I) son usualmente -O-D-OR₁₂ u -OR₁₂ si se enlazan a A (lateral izquierdo de fórmula I),

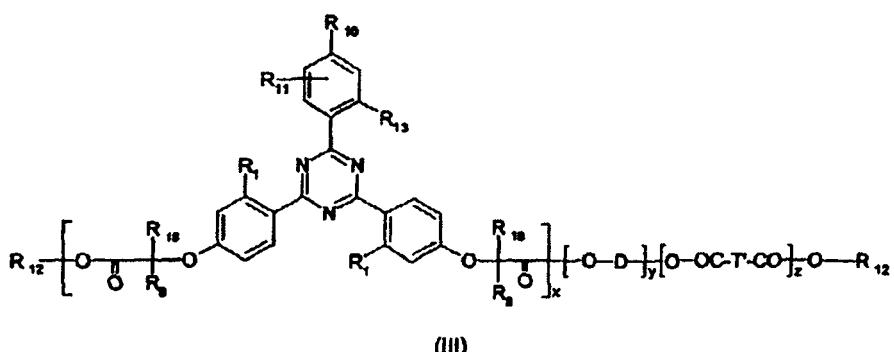
35 o -A-OR₁₂, tal como -T'-COOR₁₂ o -[fórmula II]-OR₁₂, o -R₁₂ si se enlaza a O (lateral derecho de fórmula I), en donde R₁₂ es H o alquilo C₁-C₈.

Por ejemplo, el éster de fórmula (I) puede conformarse a la fórmula (III)

40

45

50



(III)

55 en donde

x es un número de 1 a 20;

el número y es por lo menos 1 y oscila entre (x + z - 1) y (x + z + 1);

60 z es un número de 1 a 20; y

R₈ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂; cicloalquilo C₅-C₁₂; alquenilo C₂-C₁₂; fenilo; alquilfenilo C₇-C₁₁; alquilo C₁-C₁₂ sustituido por fenilo, OH, halógeno; alcoxilo C₁-C₁₈, cicloalcoxilo C₅-C₁₂, alqueniloxilo C₃-C₁₈ o COOH; especialmente hidrógeno o alquilo C₁-C₄;

R₁₂ es hidrógeno o alquilo C₁-C₈;

ES 2 297 438 T3

R₁₈ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄;

D es alquíleno C₄-C₈ o alquíleno C₄-C₁₀ interrumpido por O; y T' es alquíleno C₂₀-C₅₀ o alquíleno C₂₀-C₅₀ interrumpido por uno o mas átomos de oxígeno;

5 y todos los otros símbolos son como se ha definido para la fórmula I anterior.

T' puede ser también alquíleno interrumpido por cicloalquileno C₅-C₁₂ o dicho cicloalquileno, especialmente ciclohexileno, sustituido por alquilo y conteniendo 20-50 átomos de carbono en total.

10 En el oligo- o poliéster de fórmula (III), cada una de las unidades estructurales divalentes se identifican por los índices x y z enlazados a la unidad estructural -O-D- identificada por el índice y, y/o a un grupo extremo R₁₂ u OR₁₂. En los compuestos de la fórmula (I), x está de preferencia en la gama 2-50, mas preferentemente en la gama de 2-20, especialmente 4-12; el número de fracciones de triacina de la fórmula II frente a residuos diácido T oscila, de preferencia entre 1:3 a 10:1, mas preferentemente entre 1:1 a 5:1. En los compuestos de la fórmula (III), cada uno de x y Z tiene un valor de preferencia en la gama 1-16; mas preferentemente se encuentra en la gama de 1-10 y z oscila entre 2-12.

20 Los ésteres oligoméricos o poliméricos del invento tal como los de fórmula I o III tienen usualmente un peso molecular dentro de la gama 1000 a 50000 g/mol, mas preferentemente 1500 a 20000 g/mol, mas preferentemente 2000 a 10000 g/mol (número medio Mn determinado según cromatografía de permeación de gel GPC).

25 Alquilfenilo es fenilo alquil-sustituido; alquilfenilo C₇-C₁₄ abarca ejemplos tales como metilfenilo (tolilo), di-metilfenilo (xililo), trimetilfenilo (mesitilo), etilfenilo, propilfenilo, butilfenilo, dibutilfenilo, pentilfenilo, hexilfenilo, heptilfenilo y octilfenilo.

Fenilalquilo es alquilo fenil-sustituido; fenilalquilo C₇-C₁₁ abarca ejemplos tales como bencilo, α -metilbencilo, α -etilbencilo, α,α -dimetilbencilo, feniletilo, fenilpropilo, fenilbutilo y fenilpentilo.

30 Alquilo interrumpido por O puede comprender, generalmente, uno o mas átomo(s) de oxígeno no adyacente(s). De preferencia un átomo de carbono de una cadena de alquíleno tal como enlaces D o T' enlaza no mas de 1 heteroátomo.

35 Dentro del alcance de las definiciones indicadas los radicales alquilo son alquilo ramificado o no ramificado tal como metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, t-butilo, 2-ethylbutilo, n-pentilo, isopentilo, 1-metilpentilo, 1,3-dimetilbutilo, n-hexilo, 1-metilhexilo, n-heptilo, isoheptilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1-metilheptilo, 3-metilheptilo, n-octilo, 2-ethylhexilo, 1,1,3-trimetilhexilo, 1,1,3,3-tetrametilpentilo, nonilo, decilo, undecilo, 1-metilundecilo, dodecilo, 1,1,3,3,5,5-hexametilhexilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo y octadecilo.

40 Alquíleno tal como L o D se deriva de alquilos tales como por abstracción de un átomo de hidrógeno.

45 Dentro del alcance de las definiciones expuestas, los radicales alquenilo incluyen alilo, isopropenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, isobutenilo, n-penta-2,4-dienilo, 3-metil-but-2-enilo; n-oct-2-enilo, n-dodec-2-enilo, isododecenilo, n-octadec-2-enilo y n-octadec-4-enilo.

50 Las cadenas pesadas de T, por ejemplo grupos alquíleno de T', pueden tener una cierta distribución molecular entorno de su componente principal. Las oscilaciones pueden estar, por ejemplo, entre 22-26, 28-32 o 34-38 átomos de C. Sin embargo es también posible que se utilicen gamas mas amplias tal como, por ejemplo entre 20 y 40, de 30 a 50 o de 30 a 40 átomos de carbono, cada uno para T' en total.

55 Debido a que los eductos para la preparación de un compuesto de fórmula (I) o (III) son productos comerciales, estos pueden variar dentro de ciertas especificaciones. Este es particularmente el caso para diácidos de alto peso molecular de los que se derivan grupos T, cuando T es alquíleno C₂₀-C₆₀ (que puede interrumpirse como se ha descrito antes).

60 Diácidos o ésteres diácido que se encuentran en el comercio puede contener también pequeñas cantidades de cadenas inferior a C₂₀. Por consiguiente mezclas de compuestos en donde T es una mezcla contenido hasta 10% de cadenas diacilo por debajo de 20 átomos de carbono y 90 a 100% de cadenas diacilo entre 20 y 60, particularmente entre 20 y 40 átomos de carbono constituyen también objeto del invento. El porcentaje es porcentaje en peso, basado en el total de la mezcla.

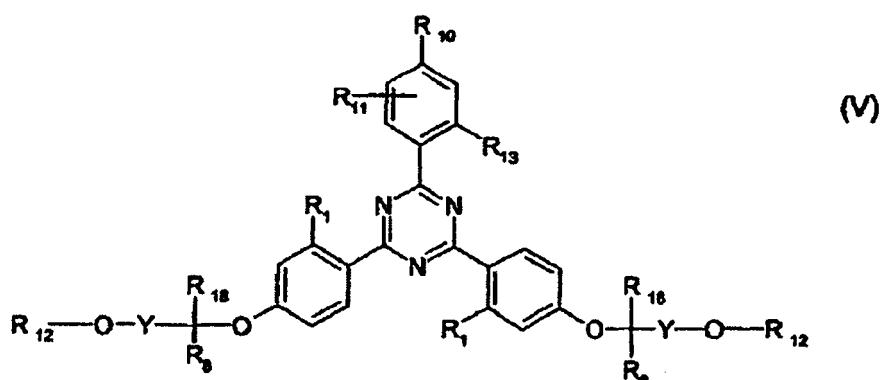
65 Los compuestos de fórmula (I) y (III) o sus precursores pueden prepararse de modo análogo a métodos descritos en WO 03/004557 o publicaciones aquí citadas (por ejemplo EP-A-434 608, H. Brunetti y C.E. Lüthi, Helv. Chim. Acta 55, 1566 (1972), US-3118887, EP-A-165608).

70 Los (poli)ésteres de fórmula (I) o (III) se preparan ventajosamente a partir de tris-aryl-triacinas conteniendo 2 grupos de ácido carboxílico o sus derivados apropiados tales como cloruro ácido, anhídrido o especialmente grupos éster. Estos eductos o sus homólogos se describen, entre otros, en US-4826978, US-5736597 (véase, por ejemplo columnas 11-12), US-5686233, US-5959008 (véase por ejemplo col. 30, línea 35, hasta col. 31, línea 11) y un educto adicional

del mismo tipo, por ejemplo, ácido dicarboxílico alifático, cicloalifático o aromático o sus derivados conteniendo el grupo T. Para esterificación los eductos dicarboxílicos se hacen reaccionar de preferencia de conformidad con métodos conocidos en el arte con cantidades apropiadas, por ejemplo 9,9-1,1 mol por mol de dicarboxilo o cantidades equimolares, de un diol HO-D-OH; de preferencia los dioles incluyen glicol, glicerina, varios polietilen glicoles, o 5 α,ω -dihidroxialcanos de varias longitudes de cadena tal como butandiol, pentadiol, hexandiol, heptandiol, octandiol, nonandiol, decandiol, undecandiol, dodecandiol, tridecandiol, pentadecandiol, octadecandiol, eicosandiol, y sus mezclas. La reacción puede llevarse a cabo con o sin adición de otros componentes tal como disolventes (por ejemplo 10 alcoholes alifáticos, éteres, hidrocarburos aromáticos o hidrocarburos halogenados tal como clorobenceno o mezclas disolventes) o catalizadores, por ejemplo catalizadores de transesterificación tal como ácidos minerales u orgánicos (de tipo Lewis o Broensted) o bases. En el caso de que se utilice disolvente adicional puede utilizarse en exceso un 15 aducto tal como el diol o un éster apropiado de un ácido dicarboxílico y sirve simultáneamente como disolvente. La temperatura y presión usualmente no son críticas, por lo que la reacción con frecuencia se lleva a cabo temperaturas en la gama de -5°C a 200°C, por ejemplo entre 10 y 170°C, y presión próxima a 1 atmósfera, por ejemplo 10⁴ a 10⁶ Pa, con o sin presencia de oxígeno, por ejemplo bajo nitrógeno o argón.

15 El presente invento se refiere también a un oligoéster o poliéster que se obtiene haciendo reaccionar una tris-ariiltriacina de fórmula V

20



25

30

y un compuesto de la fórmula R₁₂-O-T-O-R₁₂,

en donde Y es CO y todos los otros símbolos son como se ha definido antes, con un diol HO-D-OH.

40

El presente invento se refiere también a una composición protegida frente a la permeación de la radiación ultravioleta que comprende

45

- (a) un material polimérico orgánico, por ejemplo un polímero termoplástico sintético, y
- (b) por lo menos un compuesto de fórmula (I) o una mezcla respectiva.

50

Otro objeto del invento es un contenedor plástico transparente o film, que protege contra los efectos perjudiciales de la radiación ultravioleta, y que comprende

55

- (a) un plástico transparente, por ejemplo claro o ligeramente coloreado, y
- (b) por lo menos un compuesto de fórmula (I) o mezcla respectiva.

55

A continuación se dan definiciones y preferencias para los compuestos de fórmula (I).

60

Ejemplos para contenedores son botellas, cajas, blisters o copas, que pueden sellarse mediante materiales de pared gruesa o, por ejemplo, mediante films. El contenedor puede ser totalmente transparente o parcialmente transparente; en estos casos el compuesto presente de la fórmula I usualmente está presente en por lo menos en la parte transparente, por ejemplo el film que sella una copa pigmentada. Ejemplos para artículos envasados en estos contenedores incluyen alimentos y bebidas, artículos cosméticos, preparados médicos y farmacéuticos, etc.

65

Especialmente en el caso de films de invernadero la presente composición puede contener además promotores de crecimiento, tal como el componente (b) de las composiciones descritas en EP-A-1413599, si bien el presente compuesto de la fórmula I puede utilizarse como el UVA (componente c1 de la EP-A-1413599) en estos sistemas.

Los compuestos son útiles para muchos tipos de materiales plásticos con los que pueden fabricarse contenedores, láminas, películas y tejidos o tejidos sin tejer.

ES 2 297 438 T3

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

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

- 10 a) polimerización radicálica (normalmente bajo alta presión y a temperatura elevada).
- b) polimerización catalítica utilizando un catalizador que contiene, normalmente, uno o mas de un metal de los grupos IVb, Vb, VIb o VIII de la Tabla Periódica.

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

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

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

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

Homopolímeros y copolímeros de 1.)-4.) pueden tener cualquier estereoestructura incluyendo sindiotáctica, isotáctica, hemi-isotáctica o atáctica; en donde se prefieren polímeros atácticos. Se incluyen también polímeros de bloque estéreo.

50 5. Poliestireno, poli(p-metilestireno), poli(alfa-metilestireno).

6. Homopolímeros y copolímeros aromáticos derivados de monómeros vinil aromáticos incluyendo estireno, alfa-metilestireno, todos los isómeros de vinil tolueno, especialmente p-viniltolueno, todos los isómeros de etil estireno, propil estireno, vinil difenilo, vinil naftaleno, y vinil antraceno, y sus mezclas. Homopolímeros y copolímeros pueden tener cualquier estereoestructura incluyendo sindiotáctica, isotáctica, hemi-isotáctica o atáctica; en donde se prefieren polímeros atácticos. Se incluyen también polímeros de bloque estéreo.

60 6a. Copolímeros incluyendo los monómeros y comonómeros vinil aromáticos antes citados elegidos entre etileno, propileno, dienos, nitrilos, ácidos, anhídridos maleicos, maleimidas, vinil acetato y cloruro de vinilo o derivados acrílicos y sus mezclas, por ejemplo estireno/butadieno, estireno/acrilonitrilo, estireno/etileno (interpolímeros), estireno/alquil metacrilato, estireno/butandieno/alquil acrilato, estireno/butandieno/alquil metacrilato, estireno/anhídrido maleico, estireno/acrilonitrilo/metil acrilato; mezclas de copolímeros de estireno de alta resistencia al impacto y otro polímero, por ejemplo un poliacrilato, un polímero dieno o un terpolímero de 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.

ES 2 297 438 T3

6b. Polímeros aromáticos hidrogenados derivados de hidrogenación de polímeros citados en 6.), especialmente incluyendo policiclohexiletíleno (PCHE) preparado hidrogenando poliestireno atáctico, con frecuencia referido como polivinilciclohexano (PVCH).

5 6c. Polímeros aromáticos hidrogenados derivados de hidrogenación de polímeros citados en 6a.).

Homopolímeros y copolímeros pueden tener cualquier estereoestructura incluyendo sindiotáctica, isotáctica, hemi-isotáctica o atáctica; en donde se prefieren los polímeros atácticos. Se incluyen también polímeros de bloque estéreo.

10 7. Copolímeros de injerto de monómeros vinílicos aromáticos tal como estireno o alfa-metilestireno, por ejemplo copolímeros de estireno sobre polibutadieno, estireno sobre polibutadieno-estireno o polibutadieno-acrilonitrilo estireno y acrilonitrilo (o metacrilonitrilo) sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y metil metacrilato sobre polibutadieno; estireno y anhídrido maleico sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y anhídrido maleico o maleimida sobre polibutadieno; estireno y maleimida sobre polibutadieno; estireno y alquil acrilatos o metacrilatos sobre polibutadieno; estireno y acrilonitrilo sobre etileno/propileno/dieno terpolímeros; estireno y acrilonitrilo sobre polialquil acrilatos o polialquil metacrilatos, estireno y copolímeros de acrilonitrilo sobre acrilato/butadieno, así como sus mezclas con los copolímeros expuestos en 6), por ejemplo las mezclas de copolímero conocidas como polímeros ABS, MBS, ASA o AES.

20 8. Polímeros conteniendo halógeno tal como policloropreno, cauchos clorados, copolímero clorado y bromado de isobutilen-isopreno (caucho de halobutilo), polietileno clorado o sulfoclorado, copolímeros de etileno y etileno clorado, homo- y copolímeros de epichlorhidrina, especialmente polímeros de compuestos de vinilo conteniendo halógeno, por ejemplo cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, fluoruro de polivinilo, fluoruro de polivinilideno, así como sus copolímeros tal como cloruro de vinilo/cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo/acetato de vinilo o copolímeros de cloruro de vinilideno/acetato de vinilo.

25 9. Polímeros derivados de ácidos alfa,beta-insaturados y sus derivados tal como poliacrilatos y polimetacrilatos; polimetil metacrilatos, poliacrilamidas y poliacrilonitrilos, modificados al impacto con butil acrilato.

30 10. Copolímeros de los monómeros citados bajo 9) entre sí o con otros monómeros insaturados, por ejemplo copolímeros de acrilonitrilo/butadieno, copolímeros de acrilonitrilo/alquil acrilato, copolímeros de acrilonitrilo/alcoxialquil acrilato o acrilonitrilo/haluro de vinilo o terpolímeros de acrilonitrilo/alquil metacrilato/butadieno.

35 11. Polímeros derivados de alcoholes insaturados y aminas o los derivados de acilo o sus acetales, por ejemplo alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, estearato de polivinilo, benzoato de polivinilo, melato de plivinilo, butiral polivinilo, polialil ftalato o polialil melamina; así como sus copolímeros con olefinas citadas en 1) antes.

40 12. Homopolímeros y copolímeros de éteres cíclicos tal como polialquilenglicos, óxido de polietileno, óxido de polipropileno o sus copolímeros con bisglicidil éteres.

45 13. Poliacetales tal como polioximetileno y aquellos polioximetilenos que contienen óxido de etileno como un comonómero; poliacetales modificados con poliuretanos termoplásticos, acrilatos o MBS.

14. Óxidos y sulfuros de polifenileno y mezclas de óxidos de polifenileno con polímeros o poliamidas de estireno.

45 15. Lauretanos derivados de poliéteres, poliésteres o polibutadienos con terminación de hidroxilo por una parte y poliisocianatos alifáticos o aromáticos por otra, así como sus precursores.

50 16. Poliamidas y copoliamidas derivadas de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o las lactamas correspondientes, por ejemplo poliamida 4, poliamida 6, poliamida 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, poliamida 11, poliamida 12, poliamidas aromáticas a partir de m-xilen diamina y ácido adípico; poliamidas preparadas a partir de hexametilendiamina y ácido isoftálico o/y tereftálico y con o sin un elastómero como modificador, por ejemplo poli-2,4,4-trimetilhexametilen tereftalamida o poli-m-fenilen isoftalamida; y también copolímeros de bloque de las poliamidas antes citadas con poliolefinas, copolímeros olefínicos, ionómeros o elastómeros químicamente enlazados o injertados; o con poliéteres, por ejemplo con polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrametilenglicol; así como poliamidas o copoliamidas modificadas con EPDM o ABS; y poliamidas condensadas durante el proceso (sistemas de poliamida RIM).

60 17. Poliureas, poliimidas, poliamida-imidas, poliesterimidas, polihidantoinas y polibencimidazoles.

65 18. Poliésteres derivados de ácidos dicarboxílicos y dioles y/o de ácidos hidroxicarboxílicos o las lactonas correspondientes, por ejemplo polietilen tereftalato, polibutilen tereftalato, poli-1,4-dimetilolciclohexan tereftalato y polihidroxibenzoatos, así como copoliéter ésteres de bloque derivados de poliéteres con terminación hidroxilo; y también poliésteres modificados con policarbonatos o MBS.

19. Policarbonatos y poliester carbonatos.

ES 2 297 438 T3

20. Policetonas.

21. Polisulfonas, poliéster sulfonas y polieter cetonas.

5 22. Mezclas de los polímeros antes citados (polimezclas, por ejemplo PP/EPDM, poliamida/EPDM o ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/acrilatos, POM/PUR termoplástico, PC/PUR termoplástico, POM/acrilato, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6,6 y copolímeros, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS o PBT/PET/PC).

10 Los compuestos del invento son útiles para muchas clases de materiales plásticos de los que pueden fabricarse contenedores, láminas, films y tejidos o tejidos sin tejer. Los materiales poliméricos preferidos, por ejemplo para films o contenedores plásticos, son una poliolefina, un poliéster, un alcohol polivinílico, un polivinilacetato o un policarbonato; mas preferidos, especialmente para films de envasado de alimentos o contenedores son polietilen-tereftalato (PET) y poliolefinas, en particular polietileno (PE), polipropileno (PP), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), (VLDPE) y (ULDPE). Materiales mas preferidos para láminas son policarbonato, una poliamida, un poliacrilo o ABS transparente, especialmente policarbonato.

15 Mas ventajosamente la composición del invento es un contenedor o film de plástico utilizado como un material de envasado de alimentos o productos médicos; de preferencia el espesor de la película oscila entre 10 μ y 200 μ , mas preferentemente entre 20 μ y 80 μ , y del contenedor plástico entre 200 μ a 1000 μ . De preferencia el compuesto de fórmula (I) está presente en una cantidad de 0,005% a 10%, basado en el peso del material plástico.

20 De preferencia el material polimérico orgánico es un contenedor o película o lámina de plástico en donde el material plástico es transparente, por ejemplo claro o ligeramente coloreado.

25 Especialmente en caso de poliésteres el material polimérico orgánico puede contener, ventajosamente, un aditivo para la reducción del contenido de acetaldehido (véase, por ejemplo, WO 01/02489, US-6166852). Abrillantadores ópticos apropiados incluyen, entre otros, compuestos de las clases estilbeno, cumarina y bis-benzoxazol conocidos para esta aplicación y disponibles, entre otros, bajo los nombres de Blankophoro®, Eastman®, Fluolite®, Hostalux®, Leukopur®, Uvitex®, Whitefluor®, Eccowhite® de varios fabricantes; compuestos apropiados son, por ejemplo, los del CASE núms.

91-44-1 (4-metil-7-dietileminocumarina);

35 53850-91-2 (3-fenil-7-(4-metil-6-butiloxibenzoxazol)cumarina);

5089-22-5; 5242-49-9; 333-62-8; 40470-68-6; y especialmente:

77128-64-5 (2,5-bis(5-ter-butil benzoxazol-2-il)tiofeno) y/o 1533-45-5 (4,4'-bis(benzoxazol-2-il)estilbeno).

40 Los presentes absorbedores UV pueden incorporarse también en lentes o vidrios ópticos, tal como vidrios acrílicos, o recubrimientos para estos. Materiales preferidos para lentes y vidrios ópticos, por ejemplo para vidrios solares son acrílicos o policarbonato, especialmente polimetil metacrilato (PMMA). Otra aplicación importante es en las películas de control solar o acristalamientos arquitectónicos (véase, por ejemplo US-6166852, US-6191199).

45 De preferencia el espesor de la lámina puede variar entre 0,5 y 8 mm, por ejemplo para láminas sólidas, entre 3 a 100 mm, por ejemplo, para láminas de pared dobles o múltiples.

50 Junto con el estabilizador del invento el material plástico del invento puede incluir también otros estabilizadores u otros aditivos, tal como un antioxidante fenólico, una amina estéricamente impedida y/o un fosfito o fosfonito. Ejemplos de otros estabilizantes y aditivos se dan a continuación.

1. Antioxidantes

55 1.1. *Monofenoles alquilados*, por ejemplo 2,6-di-ter-butil-4-metilfenol, 2-ter-butil-4,6-dimetilfenol, 2,6-di-ter-butil-4-etilfenol, 2,6-di-ter-butil-4-n-butilfenol, 2,6-di-ter-butil-4-isobutilfenol, 2,6-diciclopentil-4-metilfenol, 2-(alfa-metil-ciclohexil)-4,6-dimetilfenol, 2,6-dioctadecil-4-metilfenol, 2,4,6-triciclohexilfenol, 2,6-di-ter-butil-4-metoxime-tifeno, nonilfenoles que son lineales o ramificados en las cadenas laterales, por ejemplo 2,6-di-nonil-4-metilfenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metilundec-1'-il)-fenol, 2,4-di-metil-6-(1'-metilheptadec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metiltridec-1'-il)fenol y sus mezclas.

60 1.2. *Alquiliometilfenoles*, por ejemplo 2,4-dioctil-tiometil-6-ter-butilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-metilfenol, 2,4-dioctil-tiometil-6-etylfenol, 2,6-di-dodeciltio-metil-4-nonilfenol.

65 1.3. *Hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas*, por ejemplo 2,6-di-ter-butil-4-metoxifenol, 2,5-di-ter-butil-hidroquinona, 2,5-di-ter-amilhidroquinona, 2,6-difenil-4-octadecicloxfenol, 2,6-di-ter-butilhidroquinona, 2,5-di-ter-butil-4-hidroxianisol, 3,5-di-terbutil-4-hidroxianisol, 3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil estearato, bis-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil)adipato.

1.4. *Tocoferoles*, por ejemplo alfa-tocoferol, beta-tocoferol, gamma-tocoferol, delta-tocoferol y sus mezclas (Vitamina E).

1.5. *Tiodifenil éteres hidroxilados*, por ejemplo 2,2'-tiobis(6-ter-butil-4-metilfenol), 2,2'-tiobis(4-octilfenol), 4,4'-tio-bis-(6-ter-butil-3-metilfenol), 4,4'-tiobis-(6-ter-butil-2-me-tifeno), 4,4'-tiobis-(3,6-di-sec-amilfenol), 4,4'-bis(2,6-dimetil-4-hidroxifenil)disulfuro.

1.6. *Alquilidenbisfenoles*, por ejemplo 2,2'-metilenbis(6-ter-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilenbis(6-ter-butil-4-ethylfenol), 2,2'-metilenbis[4-metil-6-(alfa-metilciclo-hexil)fenol], 2,2'-metilenbis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metilenbis(6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metilenbis(4,6-di-ter-butilfenol), 2,2'-etildenbis(4,6-di-ter-butilfenol), 2,2'-etildenbis(6-ter-butil-4-isobutilfenol), 2,2'-metilenbis[6-(alfa-metilbencil)-4-nonilfenol], 2,2'-metilenbis[6-(alfa,alfa-dimetilbencil)-4-nonilfenol], 4,4'-metilenbis(2,6-di-ter-butilfenol), 4,4'-metilen-bis(6-ter-butil-2-metilfenol), 1,1-bis(5-ter-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 2,6-bis(3-ter-butil-5-metil-2-hidroxibencil)-4-metilfenol, 1,1,3-tris(5-ter-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 1,1-bis(5-ter-butil-4-hidroxi-2-metil-fenil)-3-n-dodecilmercaptopbutano, bis[3,3-bis(3'-terbutil-4'-hidroxifenil)-butirato] de etilenglicol, bis(3-ter-butil-4-hidroxi-5-metil-fenil)diclopentadieno, bis[2-(3'-tri-butil-2'-hidroxi-5'-metilbencil)-6-ter-butil-4-metil-fenil]tereftalato, 1,1-bis-(3,5-dimetil-2-hidroxifenil)butano, 2,2-bis-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(5-ter-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-4-n-dodecil-mercaptopbutano, 1,1,5,5-tetra-(5-ter-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)pentano.

1.7. *Compuestos O-, N- y S-bencilo*, por ejemplo 3,5,3',5'-tetra-ter-butil-4,4'-dihidroxidibencil éter, octadecil-4-hidroxi-3,5-dimetilbencilmercaptoacetato, tridecil-4-hidroxi-3,5-di-ter-butilbencilmercaptoacetato, tris(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)amina, bis(4-ter-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)ditio-tereftalato, bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)sulfuro, iso-octil-3,5-di-ter-butil-4-hidroxi-bencilmercaptoacetato.

1.8. *Malonatos hidroxibencilados*, por ejemplo dioctadecil-2,2-bis-(3,5-di-ter-butil-2-hidroxibencil)-malonato, di-octadecil-2-(3-ter-butil-4-hidroxi-5-metilbencil)-malonato, di-dodecilmer-captoetil-2,2-bis-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)malonato, di[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]-2,2-bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)malonato.

1.9. *Compuestos hidroxibencílicos aromáticos*, por ejemplo 2,3,5-tris-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetil-benceno, 1,4-bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)-2,3,5,6-te-trametilbenceno, 2,4,6-tris(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)-fenol.

1.10. *Compuestos triazínicos*, por ejemplo 2,4-bis(octilmercacho)-6-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triазina, 2-octil-mercacho-4,6-bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercacho-4,6-bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenoxy)-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenoxy)-1,2,3-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)-isocianurato, 1,3,5-tris(4-ter-butil-3-hidroxi-2,6-dimetil-bencil)isocianuarato, 2,4,6-tris(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifeniletil)-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hexahidro-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris-(3,5-di-ciclohexil-4-hidroxibencil)isocianuarato.

1.11. *Bencilfosfonatos*, por ejemplo dimetil-2,5-di-ter-butil-4-hidroxibencilfosfonato, dietil-3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil-fosfonato, dioctadecil-3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencilfosfonato, dioctadecil-5-ter-butil-4-hidroxi-3-metilbencilfosfonato, la sal cállica del éster mono-etílico de ácido 3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencilfosfónico.

1.12. *Acilaminofenoles*, por ejemplo 4-hidroxilauranilida, 4-hidroxiestearanilida, octil N-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil)carbamato.

1.13. *Esteres de ácido beta-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxi-fenil)propiónico* con alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexandiol, 1,9-nonandiol, etilenglicol, 1,2-propandiol, neopentilglicol, tioldietilenglicol, dietilenglicol, trietylenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxietil)isocianuarato, N,N'-bis(hidroxietil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexandiol, tri-metilolpropano, 4-hidroximetal-1-fosfa-2,6,7-trioxabicitlo-[2.2.2]octano.

1.14. *Esteres de ácido beta-(5-ter-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propiónico* con alcoholes mono- o poli-hídricos, por ejemplo con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexandiol, 1,9-nonandiol, etilenglicol, 1,2-propandiol, neopentil glicol, tioldietilenglicol, dietilenglicol, trietylenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxietil)isocianuarato, diamida de ácido N,N'-bis(hidroxietil)oxálico, 3-tiaundecanol, 3-tia-pentadecanol, trimetilhexandiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetal-1-fosfa-2,6,7-trioxabicitlo[2.2.2]octano.

1.15. *Esteres de ácido 3,5-di-ter-butil-4-hidroxi-fenilacético* con alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexandiol, 1,9-nonandiol, etilenglicol, 1,2-propandiol, neopentil glicol, tioldietilenglicol, dietilenglicol, trietylenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxietil)isocianuarato, N,N'-bis(hidroxietil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexandiol, trimetilol-propano, 4-hidroximetal-1-fosfa-2,6,7-trioxabicitlo-[2.2.2]-octano.

1.16. *Esteres de ácido 3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil acético* con alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexandiol, 1,9-nonandiol, etilenglicol, 1,2-propandiol, neopentil glicol, tioldietilenglicol, dietilenglicol, trietylenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxietil)isocianuarato, N,N'-bis(hidroxietil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexandiol, trimetilol-propano, 4-hidroximetal-1-fosfa-2,6,7-trioxabicitlo-[2.2.2]-octano.

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

5

1.18. *Ácido ascórbico* (vitamina C)

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

2. Absorbedores de UV y estabilizadores de luz

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

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

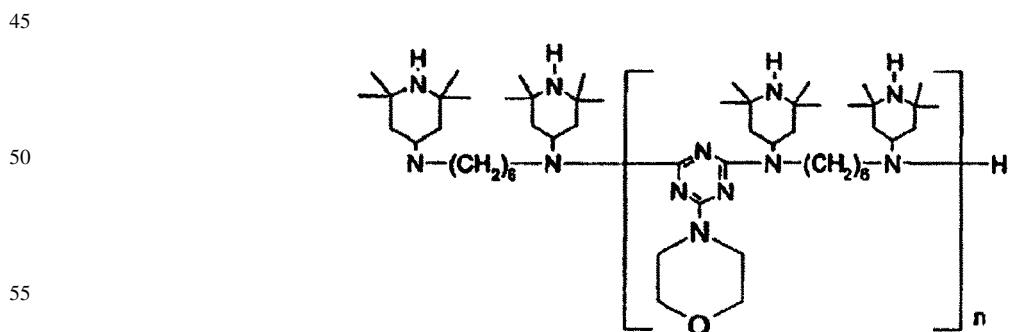
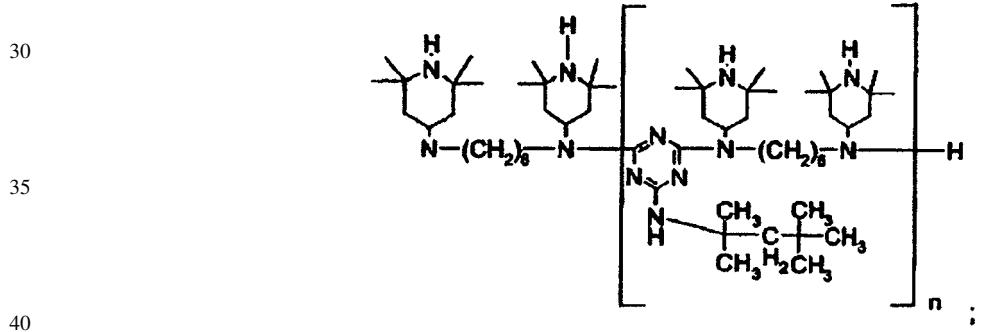
2.3. *Esteres de ácidos benzoicos sustituidos e insustituidos*, como, por ejemplo, 4-terbutilfenil salicilato, fenil salicilato, octilfenil salicilato, dibenzoiresorcínol, bis(4-ter-butil-benzoil)-resorcínol, benzoiressorcínol, 2,4-di-ter-butilfenil 3,5-di-ter-butil-4-hidroxibenzooato, hexadecil 3,5-di-ter-butil-4-hidroxi-benzoato, octadecil 3,5-di-ter-butil-4-hidroxi-benzoato, 2-metil-4,6-di-ter-butilfenil 3,5-di-ter-butil-4-hidroxi-benzoato.

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

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

2.6 *Aminas estéricamente impedidas*, por ejemplo bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis(2,2,6,6-tetra-metil-4-piperidil)succinato, bis(1,2,2,6,6-penta-metil(4-piperidil)sebacato, bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-sebacato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil) n-butil-3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencílmalonato, el condensado de 1-(2-hidroxietil)-2,2,6,6-tetra-metil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico, condensados lineales o cílicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-hexametilendiamina y 4-ter-octilamino-2,6-di-cloro-1,3,5-triacina, tris(2,2,6,6-te-trametil-4-piperidil)-nitrilo-triacetato, tetrakis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butante-tracarboxilato, 1,1'-(1,2-

etandiil)-bis-(3,3,5,5-tetra-metilpiperazinona), 4-benzoil-2,2,6,6-tetra-metilpiperidina, 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina, bis(1,2,2,6,6-penta-metilpiperidil)-2-n-butil-2-(2-hidroxi-3,5-di-ter-butilbencil)-malonato, 3-n-octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro[4.5]-decan-2,4-diona, bis-(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-sebacato, bis(1-octil-oxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)succinato, condensados lineales o cílicos de N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, el condensado de 2-cloro-4,6-bis(4-n-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-amino-propilamino)etano, el condensado de 2-cloro-4,6-di-(4-n-butilamino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-1,3,5-triacina y 1,2-bis-(3-amino-propil-amino)etano, 8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-tri-azaspiro[4.5]decan-2,4-diona, 3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)pirrolidin-2,5-diona, 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)pirrolidin-2,5-diona, una mezcla de 4-hexadeciloxi- y 4-estearilo-10 xi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, un condensado de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-hexametilendiamina y 4-ciclohexilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, un condensado de 1,2-bis(3-amino-propilamino)etano y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina así como 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (CAS Reg. n° [136504-96-6]; un condensado de 1,6-hexandiamina y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triacina, así como N,N-dibutilamina y 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (CAS Reg. N° [192268-64-7]; N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimida, N-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-15 n-dodecilsuccinimida, 2-undecil-7,7,9,9-tetra-metil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-espiro-[4,5]decano, un producto de reacción de 7,7,9,9-tetrametil-2-ciclundecil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4,5]decano y epiclorhidrina, 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidiloxicarbonil)-2-(4-metoxifenil)eteno, N,N'-bis-formil-N,N'-bis-(2,2,6,6-tetra-metil-4-piperidil)hexametilendiamina, diéster de ácido 4-metoximetilenmalónico con 1,2,2,6,6-pentametil-4-hidroxipiperidina, poli [metilpropil-3-oxi-4-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)]siloxano, producto de reacción de anhídrido-alfa-olefina-copolímero de ácido maleico con 2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiperidina o 1,2,2,6,6-pentametil-4-aminopiperidina, 5-(2-etilhexanoil)oximetil-3,3,5-trimetil-2-morfolinona; de especial importancia, especialmente para uso en films tales como films de invernadero, son bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato; bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-sebacato; el condensado de 1-(2-hidroxietil)-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico (CAS N° 65447-77-0); N,N',N'',N'''-tetrakis(4,6-bis(butil-(N-metil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)amino)triacin-2-il)-4,7-diazadecan-1,10-diamina (CAS N° 106990-43-6);

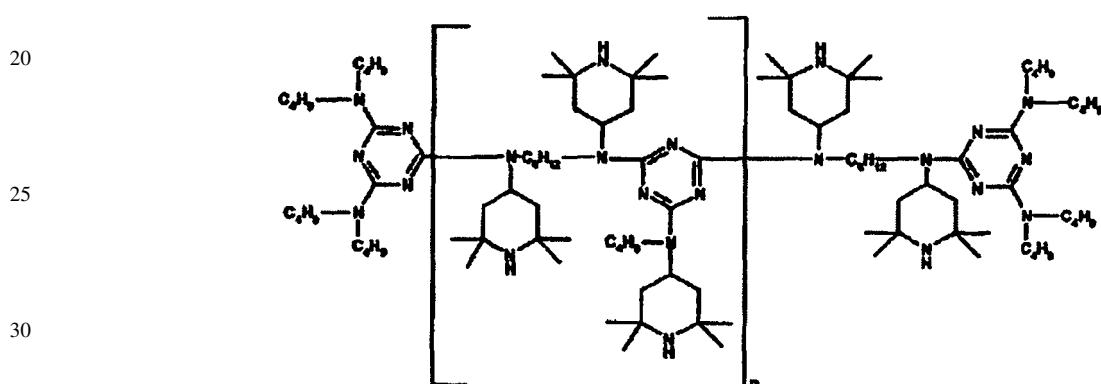
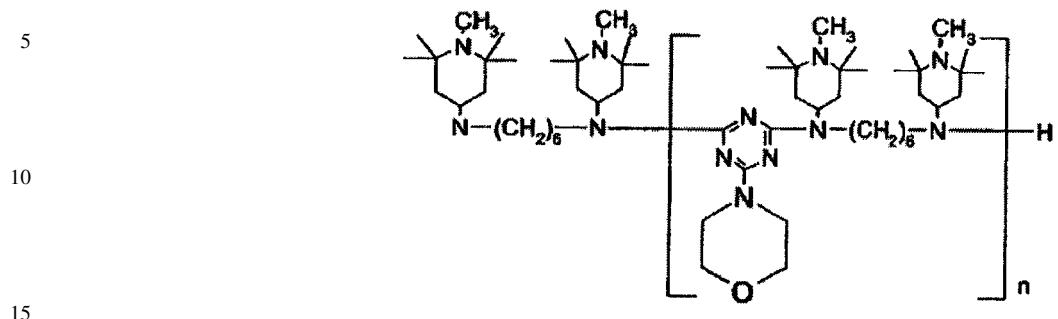


60

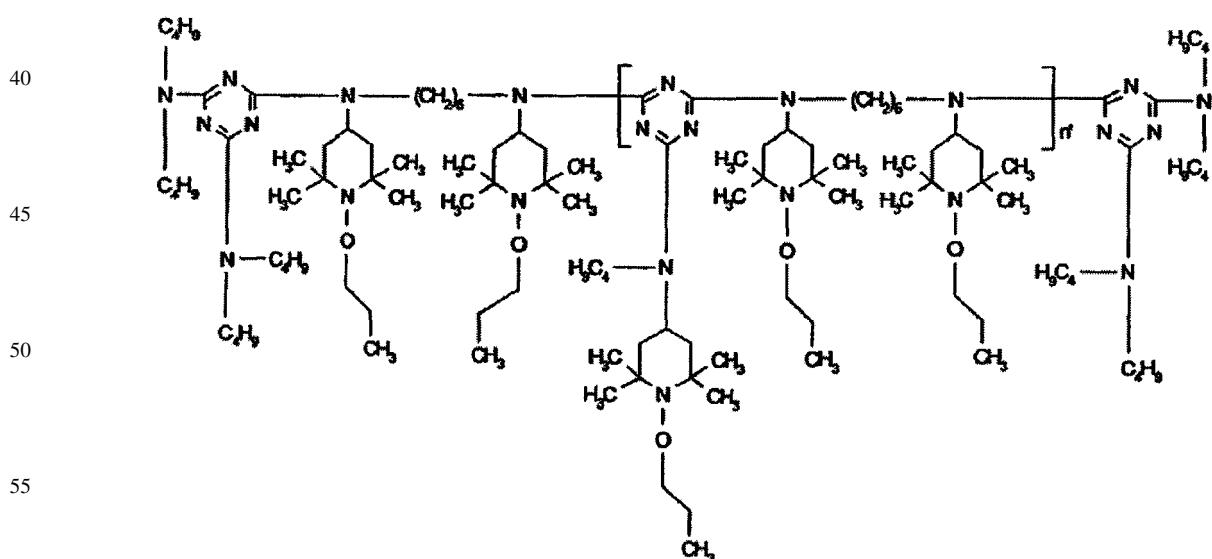
65

ES 2 297 438 T3

(CA-RN 90751-07-8);



35 (Chimassorb® 2020, CAS No. 192268-64-7),



60 en donde n o n' tienen un valor dentro de la gama 3-5; o mezclas de estos compuestos.

2.7. *Oxamidas* por ejemplo 4,4'-dioctiloxioxanilida, 2,2'-dietoxioxanilida, 2,2'-dioctiloxi-5,5'-di-ter-butil oxanilida, 2,2'-didodecilioxi-5,5'-di-ter-butil oxanilida, 2-etoxy-2'-ethyl oxanilida, N,N'-bis(3-dimetil-aminopropil)oxamida, 65 2-etoxy-5-ter-butil-2'-ethyl oxanilida y su mezcla con 2-etoxy-2'-ethyl-5,4'-di-ter-butil oxanilida, mezclas de oxanilidas o- y p-metoxi- y también de o- y p-etoxy-di-sustituidas.

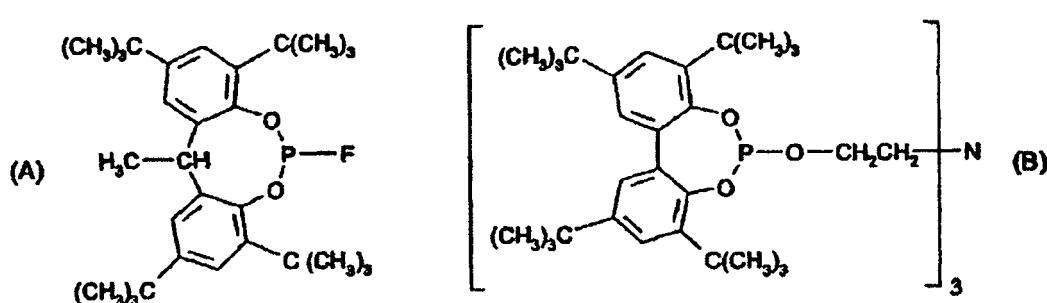
2.8 Otras 2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triacinas, por ejemplo 2,4,6-tris(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-1,3,5-triacina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triacina, 2-(2,4-dihidroxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triacina, 2,4-bis(2-hidroxi-4-propiloxifenil)-6-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triacina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(4-metilfenil)-1,3,5-triacina, 2-(2-hidroxi-4-dodecilioxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triacina, 2-[2-hidroxi-4-tridecilioxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triacina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-butiloxypropoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triacina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-octiloxi-propoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetil)-1,3,5-triacina, 2-[4-(dodecilioxi/tridecilioxi-2-hidroxipropoxi)-2-hidroxi-fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triacina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-dodecilioxi-propoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triacina, 2-(2-hidroxi-4-hexiloxi)fenil-4,6-difenil-1,3,5-triacina, 2-(2-hidroxi-4-metoxifenil)-4,6-difenil-1,3,5-triacina, 2,4,6-tris[2-hidroxi-4-(3-butoxi-2-hidroxi-propoxi)fenil]-1,3,5-triacina, 2-(2-hidroxifenil)-4-(4-metoxifenil)-6-fenil-1,3,5-triacina, 2-{2-hidroxi-4-[3-(2-etil-hexil-1-oxi)-2-hidroxipropoxi]fenil}-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triacina.

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

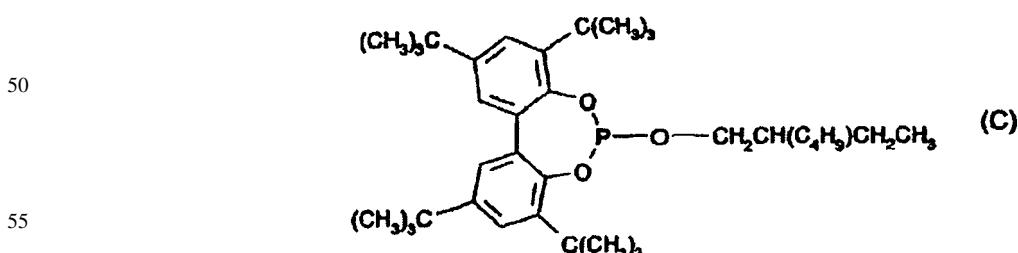
4. Fosfitos y fosfonitos, por ejemplo trifenil fosfito, difenil alquil fosfitos, fenil dialquil fosfitos, tris(nonil-fenil)fosfito, trilauryl fosfito, trioctadecil fosfito, distearil pentaeritritol difosfito, tris(2,4-di-ter-butil-fenil)fosfito, diisodecil pentaeritritol difosfito, bis(2,4-di-ter-butilfenil)pentaeritritol difosfito, bis(2,6-di-ter-butil-4-metil-fenil)-pentaeritritol difosfito, diisodeciloxy-pentaeritritol difosfito, bis(2,4-di-ter-butil-6-metilfenil)-pentaeritritol difosfito, bis(2,4,6-tri-ter-butilfenil)pentaeritritol difosfito, tris-tearilsorbitol trifosfito, tetrakis(2,4-di-ter-butilfenil)-4,4'-difenilen difosfonito, 6-isooctiloxi-2,4,8,10-tetra-ter-butil-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, bis(2,4-di-ter-butil-6-metilfenil)metil-fosfito, bis(2,4-di-ter-butil-6-metilfenil)-etilfosfito, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-ter-butil-12-metil-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, 2,2',2"-nitrilo[tri-etyl-tris(3,3',5,5'-tetra-ter-butil-1,1'-difenil-2,2'-diil)-fosfito], 2-etylhexil(3,3',5,5'-tetra-ter-butil-1,1'-difenil-2,2'-diil)-fosfito, 5-butyl-5-etyl-2-(2,4,6-tri-ter-butil-fenoxy)-1,3,2-dioxafosfirano.

Se prefiere especialmente los fosfitos siguientes:

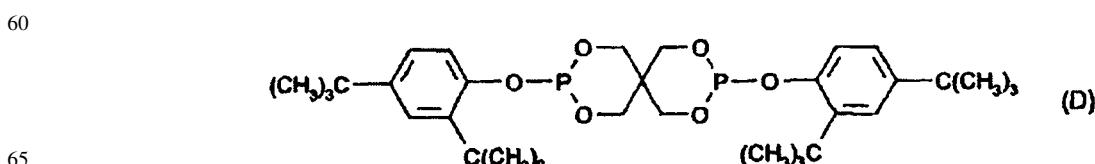
Tris(2,4-di-ter-butilfenil)fosfito (Irgafos^R 168, Ciba-Geigy), tris(nonilfenil)fosfito,



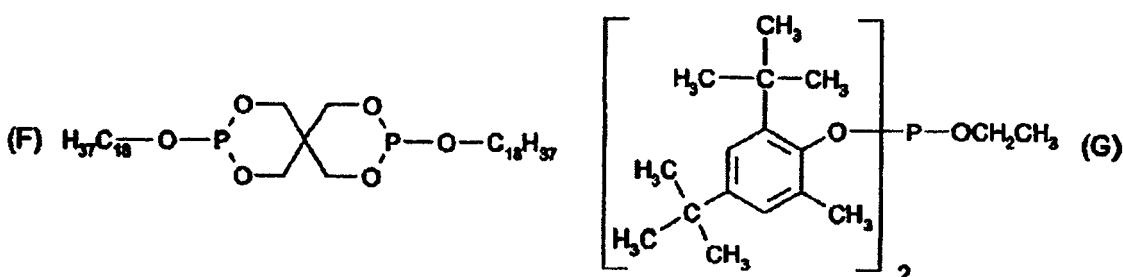
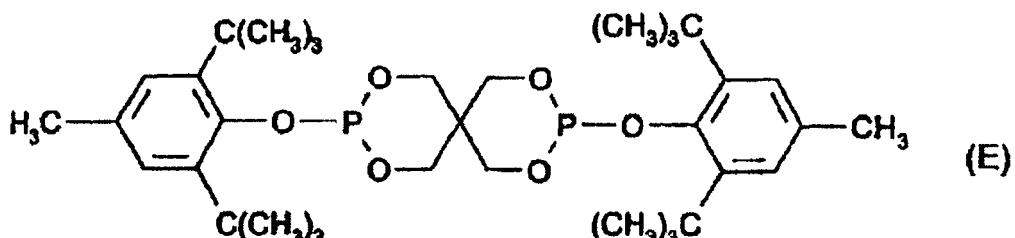
45



50



55



- 25 5. *Hidroxilaminas*, por ejemplo, N,N-dibencihidroxilamina, N,N-diethylhidroxilamina, N,N-dioctilhidroxilamina, N,N-dilauryl-hidroxilamina, N,N-ditetradecilhidroxilamina, N,N-dihexadecil-hidroxilamina, N,N-dioctadecilhidroxilamina, N-hexadecil-N-octadecilhidroxilamina, N-heptadecil-N-octadecilhidroxilamina, N,N-dialquilhidroxilamina derivados de aminas grasas de sebo hidrogenado.
- 30 6. *Nitronas*, por ejemplo N-bencil-alfa-fenil-nitrona, N-etil-alfa-metil-nitrona, N-octil-alfa-heptil-nitrona, N-lauril-alfa-undecil-nitrona, N-tetradecil-alfa-tridecil-nitrona, N-hexa-decil-alfa-pentadecil-nitrona, N-octadecil-alfa-heptadecil-nitrona, N-hexadecil-alfa-heptadecil-nitrona, N-octadecil-alfa-pentadecil-nitrona, N-heptadecil-alfa-heptadecil-nitrona, N-octadecil-alfa-hexadecil-nitrona, derivado de nitrona de la N,N-dialquilhidroxilamina derivada de amina grasa de sebo hidrogenado.
- 35 7. *Tiosinergistas*, por ejemplo dilauril tiodipropionato o distearil tiodipropionato.
8. *Captadores de peróxido*, por ejemplo ésteres de ácido beta-tiodipropiónico, por ejemplo los ésteres de laurilo, es-tearilo, miristilo o tridecilo, mercaptobencimidazol o la sal de zinc de 2-mercaptobencimidazol, dibutilditiocarbamato de zinc, disulfuro de diotadecilo, tetrakis(beta-dodecil-mercaptopropionato de pentaeritritol).
- 40 9. *Estabilizadores de poliamida*, por ejemplo sales de cobre en combinación con yoduros y/o compuestos de fósforo y sales de manganeso divalente.
- 45 10. *Co-estabilizadores básicos*, por ejemplo melamina, polivinilpirrolidona, diciandiamida, trialil cianurato, derivados de urea, derivados de hidracina, aminas, poliamidas, poliuretanos, sales de metal alcalino y sales de metal alcalino-térreo de ácidos grasos superiores, por ejemplo estearato cálcico, estearato de zinc, behenato de magnesio, estearato de magnesio, ricinoleato sódico y palmitato potásico, pirocatecolato de antimonio o pirocatecolato de zinc.
- 50 11. *Agentes nucleantes*, por ejemplo sustancias inorgánicas tal como talco, óxidos metálicos tales como dióxido de titanio u óxido de magnesio, fosfatos, carbonatos o sulfatos de preferencia de metales alcalinotérreos; compuestos orgánicos tales como ácidos mono- o policarboxílicos y sus sales, por ejemplo ácido 4-ter-butilbenzoico, ácido adipíco, ácido difenilacético, succinato sódico o benzoato sódico; compuestos poliméricos tales como copolímeros iónicos (ionómeros). Se prefiere especialmente 1,3:2,4-bis(3',4'-dimetilbenciliden)-sorbitol, 1,3:2,4-di(parametildibenciliden)sorbitol y 1,3:2,4-di(benciliden)sorbitol.
- 55 12. *Rellenos y agentes de refuerzo*, por ejemplo carbonato cálcico, silicatos, fibras de vidrio, bulbos de vidrio, asbestos, talco, caolin, mica, sulfato de bario, óxidos metálicos e hidróxidos, negro de humo, grafito, harina de madera y polvos o fibras de otros productos naturales, fibras sintéticas.
- 60 13. *Otros aditivos*, por ejemplo, absorbedores de oxígeno, captadores de acetaldehido, coadyuvantes de procesado, lubricantes, emulgentes, clarificados, pigmentos, aditivos reológicos, catalizadores, agentes de control de flujo, abrillantadores ópticos, agentes a prueba de llama, agentes antiestáticos y agentes de soplando.
- 65 14. *Benzofuranonas e indolinonas*, por ejemplo los descritos en 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 o EP-A-0591102 o 3-[4-(2-acetoxietoxi)-fenil]-5,7-di-ter-butilbenzofuran-2-ona, 5,7-di-ter-butil-3-[4-(2-estearoiloxietoxi)fenil]-benzofuran-2-ona, 3,3'-bis[5,7-di-ter-butil-3-(4-[2-hidroxietoxi]-fenil)-benzofuran-2-ona], 5,7-di-ter-butil-3-(4-etoxifenil)-

ES 2 297 438 T3

benzofuran-2-ona, 3-(4-acetoxi-3,5-dimetilfenil)-5,7-di-ter-butilbenzofuran-2-ona, 3-(3,5-dimetil-4-pivaloiloxyfenil)-5,7-di-ter-butilbenzofuran-2-ona, 3-(3,4-dimetilfenil)-5,7-di-ter-butilbenzofuran-2-ona, 3-(2,3-dimetilfenil)-5,7-di-ter-butilbenzofuran-2-ona.

5 La naturaleza y cantidad de los estabilizadores adicionales se determina por la naturaleza del sustrato que ha de estabilizarse y el uso previsto; en muchos casos se utiliza de 0,01 a 5% en peso basado en el polímero que ha de estabilizarse.

10 De cierta importancia técnica es la adición de un medio de procesado, por ejemplo un fluoro elastómero, que puede impedir la formación de depósitos durante o después de la extrusión del film colado. Estos medios de procesado se adicionan con frecuencia en una cantidad de 0,12 a 2%, típicamente de 0,2-1%, respecto al peso del polímero de base (por ejemplo: polietileno). Así pues un LLDPE típico formulado de conformidad con el presente invento contiene, además del compuesto de la fórmula I, alrededor de 500 ppm de un fluoro elastómero, tal como Dynamar® FX9614 (disponible de 3M).

15 El contenedor plástico o película puede contener también adicionalmente un absorbedor de oxígeno, especialmente un aditivo a base de hierro como absorbedor de oxígeno (secuestrado de oxígeno).

20 Se ha encontrado que la frescura del alimento sellado en un envase para alimentos transparente con el empleo de un absorbedor de oxígeno puede mejorarse inesperadamente, cuando el material de envasado transparente contiene un absorbedor UV. Después del envasado bajo atmósfera normal o atmósfera modificada con presión parcial de oxígeno reducida (utilizando vacío o gases inertes tal como nitrógeno, dióxido de carbono, argón) y sellado hermético al aire, el catador actúa reduciendo la presión parcial de oxígeno con el tiempo hasta un nivel inofensivo. Dependiendo de parámetros como el tipo de absorbedor de oxígeno utilizado, temperatura, dimensiones del envase, este período de inducción típicamente dura entre varias horas y varios días, durante los cuales los procesos de oxidación pueden continuar para alterar las propiedades del alimento, especialmente mediante reacciones de fotooxidación rápida. Con el bloqueo de la parte principal de luz UV con un absorbedor UV dentro de la pared de contenedor transparente, la fotooxidación puede impedirse y cerrarse el espacio de protección durante el período de inducción. De este modo puede mantenerse mas tiempo en el almacenamiento y conservar mejor la calidad y aspecto de frutas y verduras y especialmente alimentos frescos de alto contenido de proteína y/o grasa, tal como carne, pescado, productos lácteos, etc.

30 Otro objeto del invento es, por consiguiente, un envase o contenedor de alimentos sellado que comprende una lámina o film transparente, especialmente clara o ligeramente coloreada obtenida de material plástico, caracterizado porque

a) el material plástico contiene un absorbedor UV,

b) el envase comprende además un captador de oxígeno.

40 El absorbedor UV en el material plástico se elige entre hidroxifenil-s-triacinas, 2-(2'-hidroxifenil)benzotriazoles, 2-hidroxibenzofenonas y sus mezclas, tal como compuestos antes relacionados bajo las secciones 3,2, 2,2 y 2,8 y compuestos de la fórmula presente (I); se prefiere especialmente hidroxifenil-s-triacinas tal como compuestos de la fórmula (I) descrita antes, así como los compuestos

45 2-(2-hidroxi-3-t-butil-5-metilfenil)-5-clorobenzotriazol,

2-(2-hidroxi-3,5-di-t-butilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)-benzotriazol,

50 2-hidroxi-4-octiloxibenzofenona,

2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triacina,

55 2-[4-(dodeciloxi/trideciloxi-2-hidroxipropoxi)-2-hidroxi-fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triacina,

2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-di(4-fenilfenil)-1,3,5-triacina.

60 Ventajosamente el tipo y cantidad de absorbedor UV (a) es suficiente para reducir la radiación UV de la luz del día en el envase hasta un nivel que sustancialmente no cause fotooxidación dentro del tiempo de inducción del captador de oxígeno (b), especialmente reduciendo la intensidad de luz transmitida a través del material polimérico transparente en la gama de 280-380 nm a 10% o menos, especialmente a 5% o menos.

65 Dependiendo del tipo exacto de absorbedor UV utilizado y el efecto de bloqueo deseado, el absorbedor UV incorporado en el film transparente o pared de contenedor resulta ventajosamente en 0,01 a 10 g, por ejemplo de 0,05 a 5 g, especialmente de 0,12-1 g, de absorbedor UV por m² de film o pared.

Los films o láminas de envasado del invento contienen con frecuencia mas de una capa, por lo menos una capa respectiva conteniendo el absorbedor UV de fórmula I (material multicapa, véase a continuación).

El material polimérico es de preferencia como se ha descrito antes para composiciones que contienen el compuesto de fórmula (I), por ejemplo elegido entre poliéster, poliolefina o copolímero de etileno-vinilacetato. El material polimérico puede comprender uno o mas aditivos adicionales, por ejemplo elegidos entre clarificadores, antioxidantes fenólicos, fosfitos y fosfonitos, óxidos metálicos e hidrotalcitas, abrillantadores fluorescentes, plastificantes, sales de 5 ácido carboxílico tal como estearatos.

El material polimérico transparente es con frecuencia un film de envasado o film protector de UV de espesor de 10-200 µm, o una pared de un contenedor plástico. El captador de oxígeno (b) puede incorporarse al material polimérico transparente o a otra parte del envase o almacenarse separadamente en el envase.

10 Por consiguiente el invento tiene por objeto además un método para prevenir la fotooxidación de alimentos envasados, caracterizado porque el alimento se sella en un envase que comprende un contenedor o film transparente, especialmente claro o ligeramente coloreado obtenido de material plástico, en donde el material plástico contiene un absorbedor UV, y el envase contiene además un captador de oxígeno, y al uso de un captador de oxígeno y contenedor 15 o film plástico transparente contenido un absorbedor UV como un material de envase de alimentos que protege el alimento envasado de la fotooxidación.

Absorbedores de oxígeno para utilizarse de conformidad con el presente invento pueden ser componentes conocidos incluyendo compuestos o sistemas descritos en las patentes estadounidenses núms. 5.364.555; 4.536.409; 20 4.702.966; 5.605.996; 5.866.649; 5.096.724; 5.202.052; 94/09.084; 6.162.806; 6.083.585; 6.348.308; 6.406.766; 6.506.463; 5.509.436; 5.639.815; 5.627.239; 5.641.825; 5.660.761; 5.736.616; 5.744.246; 5.776.361; 5.859.145; 6.139.770; 6.323.288; 6.333.087; 5.744.056; 6.369.148; 5.021.515; 5.049.624; 5.239.016; 5.952.066; 5.759.653; 6.210.601; 6.290.871; 5.981.676; 6.133.352; 6.143.197; 6.214.254; 6.254.802; 6.387.461; 6.139.770; 5.958.254; 25 6.346.200; 6.517.728; 6.410.156; 6.423.776; 6.479.160; 5.176.849; 5.211.875; 5.310.497; 5.346.644; 5.350.622; 5.425.896; 5.492.742; 5.529.833; 5.648.020; 5.798.055; 5.811.027; 6.284.153; 6.391.406; 6.465.065; 5.744.056; 5.885.481; 6.369.148 o en las publicaciones WO 98/04.558; WO 01/129.116; WO 01/88.023; WO 00/37321; WO 98/12.127; WO 99/15432; WO 99/15.433; US-A-2001-0023025; WO 95/02.616; WO 95/04.776; WO 96/08.371; WO 96/40.799; WO 99/48.963; WO 00/011.972; WO 01/90.202; WO 01/90.238; WO 02/28.944; WO 02/33.024; WO 02/36.670; WO 02/57.328; US-A-2002-0037377; US-A-2002-0022144; WO 96/18685; WO 96/18686; US-A- 30 2002-0063238; WO 00/64.775; WO 01/34.479; WO 01/03.521; WO 99/10.251; WO 02/051.825; WO 02/076.916; WO 01/89.830; US-A-2002-0099125; US-A-2003-0036605; WO 97/32.925; WO 98/12.250; WO 98/53.026; WO 91/17.044, incluyendo sistemas puramente orgánicos (por ejemplo basados en ácido salicílico, ácido láctico, aminas, etc.); o sistemas basados en componente de metal oxidable (por ejemplo los metales Fe, Zn, Co, Al, Mg, Cu, Sn, o aleaciones oxidables, sales, complejos o sus compuestos metal-orgánicos) y auxiliares opcionales tales como electrolitos, fosfatos, ligantes, acidificantes. El uso e incorporación del captador de oxígeno puede seguir el método descrito 35 en la literatura, respectivamente.

De preferencia el captador de oxígeno es un aditivo a base de un hierro oxidable o compuesto de hierro, por ejemplo como se describe US-5.744.056; US-5.885.481; US-6.369.148.

40 Los aditivos del invento y componentes adicionales opcionales pueden adicionarse al material polimérico individualmente o mezclados entre sí. Si se desea los componentes individuales pueden mezclarse entre sí antes de la incorporación al polímero por ejemplo mediante mezcla en seco, compactación o en la fusión.

45 La incorporación de los aditivos del invento y componentes adicionales opcionales en polímero se lleva a cabo con métodos conocidos tales como mezclado en seco en forma de polvo, o mezclado en húmedo en forma de soluciones, dispersiones o suspensiones, por ejemplo en un disolvente inerte, agua o aceite. Los aditivos del invento y otros aditivos opcionales pueden incorporarse, por ejemplo, antes o después del moldeo o también aplicando el aditivo disuelto o dispersado o mezcla de aditivos al material polimérico, con o sin evaporación subsiguiente del disolvente o el 50 agente de suspensión/dispersión. Pueden adicionarse directamente en el aparato de procesado (por ejemplo extrusoras, mezcladoras internas, etc.), por ejemplo como una mezcla en seco o polvo o como solución o dispersión o suspensión o fusión.

55 La incorporación puede llevarse a cabo en cualquier equipo contenedor calentable con agitador, por ejemplo en un aparato cerrado tal como una amasadora, mezcladora o recipiente agitado. La incorporación se lleva a cabo de preferencia en una extrusora o en una amasadora. Carece de importancia si el proceso tiene lugar en una atmósfera inerte o en presencia de oxígeno, siempre que el captador de oxígeno, de estar presente, no se desactive.

60 La adición del aditivo o mezcla de aditivos al polímero puede llevarse a cabo en cualquier máquina de mezclado usual en donde se funde el polímero y mezcla con los aditivos. Máquinas apropiadas son conocidas por los expertos en el arte. Estas son predominantemente mezcladoras, amasadoras y extrusoras.

El proceso de lleva a cabo de preferencia en una extrusora introduciendo el aditivo durante el proceso.

65 Las máquinas de procesado particularmente preferidas son extrusoras de un solo tornillo, extrusoras de doble tornillo contragiratorios o cogiratorios, extrusoras de engranajes planetarios, extrusoras de anillo o coamasadoras. También es posible utilizar máquinas de procesado provistas con por lo menos un compartimiento de separación de gas al que puede aplicarse vacío.

ES 2 297 438 T3

Extrusoras y amasadoras apropiadas se describen, por ejemplo, en Handbuch der Kunststoffextrusion, Vol. 1 Grundlagen, Editors F. Hesen, W. Knappe, H. Potente, 1989, pp. 3-7, ISBN:3-446-14339-4 (Vol. 2 Extrusionsanlagen 1986, ISBN 3-446-14329-7).

5 Por ejemplo la longitud del tornillo es de 1-60 diámetros de tornillo, de preferencia 35-48 diámetros de tornillo. La velocidad de giro del tornillo es de preferencia 10-600 rotaciones por minuto (rpm), muy particularmente de preferencia 25-300 rpm.

10 El rendimiento máximo depende del diámetro del tornillo, la velocidad de giro y la fuerza impulsora. El proceso del presente invento puede llevarse a cabo también a un nivel inferior al máximo rendimiento variando los parámetros citados o utilizando máquinas de peso que suministran cantidades dosificadas.

15 En caso de adicionarse una pluralidad de componentes estos pueden premezclarse o adicionarse de forma individual. Los aditivos del invento y otros aditivos opcionales pueden también rociarse sobre el material polimérico. Estos son aptos para diluir otros aditivos (por ejemplo los aditivos convencionales antes indicados) o sus fusiones de modo que puedan rociarse también conjuntamente con estos aditivos sobre el material. La adición mediante rociado durante la desactivación de los catalizadores de polimerización es particularmente ventajoso; en este caso el vapor generado puede utilizarse para la desactivación del catalizador. En el caso de poliolefinas esféricamente polimerizadas puede ser ventajoso, por ejemplo, aplicar los aditivos del invento, opcionalmente junto con otros aditivos, mediante rociado.

20 25 Los aditivos del invento y otros aditivos opcionales pueden adicionarse también al polímero en forma de una partida maestra ("concentrado") que contenga los componentes en una concentración de, por ejemplo 1% al 40% y de preferencia < 2% al 20% en peso incorporado en un polímero. El polímero no debe ser necesariamente de idéntica estructura que el polímero en donde se adicionan finalmente los aditivos. En estas operaciones el polímero puede utilizarse en forma de polvo, gránulos, soluciones, suspensiones o en forma de latices.

30 35 La incorporación puede tener lugar antes o durante la operación de conformado, o aplicando el compuesto disuelto o dispersado al polímero, con o sin evaporación subsiguiente del disolvente. En el caso de elastómeros estos pueden estabilizarse también como latices. Otra posibilidad de incorporación de los aditivos del invento en polímeros es adicionarlos antes, durante o directamente después de la polimerización de los monómeros correspondientes o antes de la reticulación. En este contexto el aditivo del invento puede adicionarse tal cual o también en forma encapsulada (por ejemplo en ceras, aceites o polímeros).

40 45 En una modalidad específica el contenedor o película o lámina de plástico es una construcción multicapa de 2 a 7 capas de polímero contenido el absorbente UV del invento o una mezcla respectiva en por lo menos 1 capa. En este caso la composición de polímero del invento puede contener una cantidad relativamente grande del estabilizador de hidroxifeniltriacina compatible, por ejemplo 1-15% en peso, y se aplica o incorpora en una capa delgada (por ejemplo 5-100 μ) a un artículo configurado obtenido a partir de un polímero contenido poco o ningún estabilizador del invento, por ejemplo una película. La aplicación puede realizarse al mismo tiempo que la conformación del artículo de base, por ejemplo mediante coextrusión. Alternativamente la aplicación puede realizarse al artículo de base después que se ha configurado, por ejemplo mediante laminación con una película o mediante recubrimiento con una solución. La capa o capas externas del artículo acabado tiene o tienen la función de un filtro UV que protege el interior del artículo y/o capa(s) interna(s) frente a la luz UV.

50 55 Todavía otro objeto del invento es el empleo de un compuesto de fórmula (I) o (III) o una mezcla respectiva que se incorpora en un contenedor o película o lámina de plástico para protección contenida de los alimentos, bebidas, productos farmacéuticos, cosméticos o de cuidado personal envasados.

Los ejemplos que siguen ilustran el invento. Todas las partes o porcentajes, en los ejemplos como en el resto de la descripción y en las reivindicaciones, son en peso a menos que se indique de otro modo. Temperatura ambiente denota una temperatura en la gama de 20-30°C, a menos que se indique de otro modo. Los datos dados para el análisis elemental son en % en peso calculado (cal) o medido experimentalmente (exp) para los elementos C, H y N. En los ejemplos se utilizan las abreviaciones siguientes:

55	% p/p	por ciento en peso;
	1	litro;
60	p.f.	punto de fusión;
	PP	polipropileno;
	LDPE	polietileno de baja densidad;
65	vDSC	calorimetría de exploración diferencial;
	RMN	resonancia magnética nuclear de ^1H , si no se indica de otro modo);

ES 2 297 438 T3

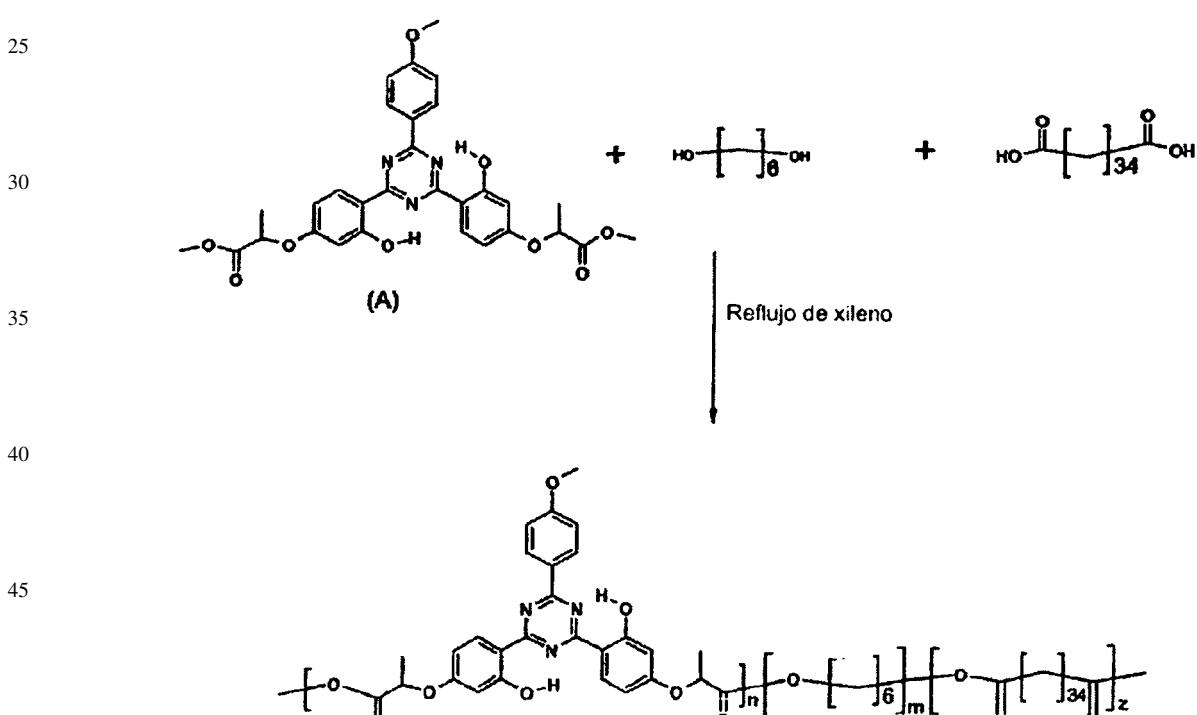
- ε a λ_{\max} coeficiente de extinción molar ($l^{-} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) a máximo de absorción UV de larga longitud de onda;
- Mn número medio de masa molecular (g/mol) determinado mediante GPC;
- 5 GPC chromatografía de permeación de gel;
- PDI relación de polidispersidad (relación de masa y número medio de peso molecular).

10 En los ejemplos que siguen los parámetros de peso molecular (Mn, Mw, PDI) se determinan mediante GPC (Cromatografía de Permeación de Gel). Las mediciones de GPC se llevan a cabo sobre un cromatógrafo de líquido LC 50 Perkin Elmer equipado con un Perkin Elmer LC 30 de índice reflectivo y los datos se calculan utilizando un software Perkin Elmer (TurboSEC). Todas las mediciones de GPC se llevan a cabo utilizando solución de di-etanol-amina 0,02 M en tetrahidrofurano de grado cromatográfico (THF) como disolvente a 45°C. Las columnas utilizadas son PLGEL (Polymer Laboratories) 300 mm x 7,5 mm, fase estacionaria 3 mm Mixed E, suministrado por Polymer Laboratories.

15 Se utilizan estandares de poliestireno para la curva de calibración. Puntos de fusión visuales y gamas de fusión se miden utilizando un equipo Gallenkamp. Los coeficientes de extinción (e) se calculan registrando el espectro UV de los productos en cloruro de metileno o soluciones de tolueno sobre un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 2S.

A: Ejemplo de preparación

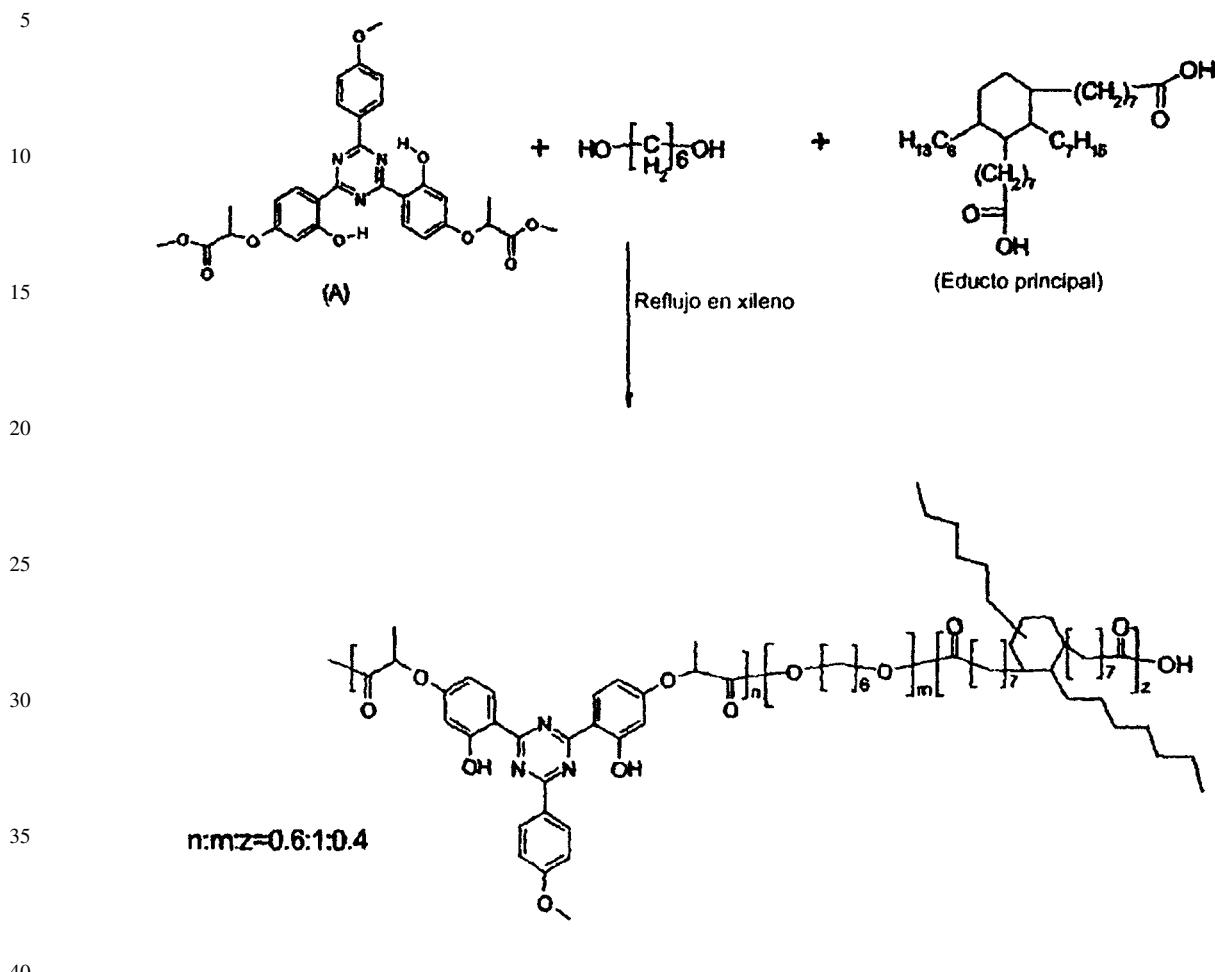
20 Ejemplo A1



$$n:m:z = 0,6:1:0,4$$

55 En un matraz de reacción se adiciona 103,59 g (0,18 mol) de monómero (A), 35,4 g (0,3 mol) de 1,6-hexanodiol, 68,4 g (0,12 mol) de ácido dímero hidrogenado y 2 g de ácido p-toluen-sulfónico en 210 ml de xileno. Se somete a reflujo la mezcla durante 9 horas y se separa por destilación xileno, agua y metanol. Se enfriá la masa reaccional hasta 120°C y se adicionan 750 ml de xileno. Se enfriá la solución a 80°C y se lava cuatro veces con agua. La fase orgánica se seca luego bajo vacío, dando un producto con gama de fusión de 80-92°C.

Ejemplo A2



En un matraz de reacción se adiciona 103,59 g (0,18 mol) de monómero (A), 35,4 g (0,3 mol) de 1,6-hexandiol, 68,4 g (0,12 mol) del diácido de cicloalquileno anterior (CASE 68783-41-5; mezcla isomérica; disponible a partir de Cognis o Sigma) y se adicionan 2 g de ácido p-toluen-sulfónico en 210 ml de xileno. Se somete a reflujo la mezcla durante 9 horas y se separa por destilación xileno, agua y metanol. Se enfriá la masa reacional hasta 120°C y se adicionan 750 ml de xileno. Se enfriá la solución a 80°C y se lava cuatro veces con agua. La fase orgánica se seca luego bajo vacío, dando un producto con gama de fusión de 80-92°C.

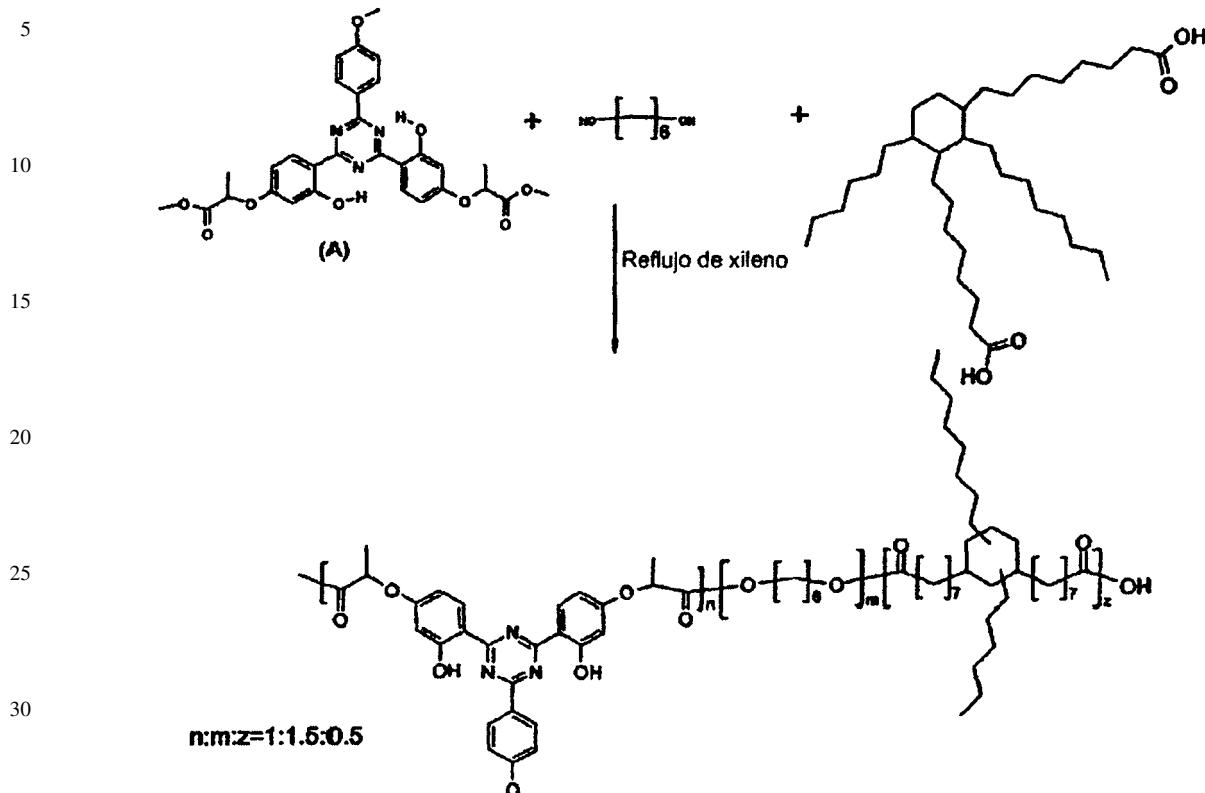
El aducto del CASE N° 68783-41-5 es una mezcla de compuestos; además el educto principal mostrado en el, esquema anterior, contiene usualmente componentes de cadena abierta y/o insaturados, el peso molecular oscila entre 562 y 566 g/mol.

55

60

65

Ejemplo A3



En un matraz de reacción se adiciona 57,50 g (0,10 mol) de monómero (A), 17,70 g (0,15 mol) de 1,6-hexandiol, 28,50 g (0,05 mol) del diácido de cicloalquíleno anterior (CASE 68783-41-5; mezcla isomérica; disponible a partir de Cognis o Sigma) y se adiciona 1,2 g de ácido p-toluen-sulfónico en 100 ml de xileno. Se somete a reflujo la mezcla durante 10 horas y se separa por destilación xileno, agua y metanol. Se enfriá la masa reaccional hasta 120°C y se adicionan 500 ml de xileno. Se enfriá la solución a 80°C y se lava cuatro veces con agua. La fase orgánica se seca luego bajo vacío, dando un producto con gama de fusión de 90-99°C.

B: Ejemplos de aplicación

45 Ejemplo B1

Se mezclan 17 g del producto del ejemplo A2 con 983 g de LLDPE molidurado (Dowlex[®]NG 5056E), suministrado por Dow Chemical, caracterizado por una densidad de 0,919 g/cm³ y un índice de flujo en fusión (190°C/2,16 kg) de 1,1. Se extruye la mezcla a 230°C en una extrusora de doble tornillo OMC[®]. Se soplan los granulos obtenidos (extrusora de soplado de escala de laboratorio Formac[®]) a 230°C a una film de alrededor de 50 µm de espesor.

El espectro UV-Vis se recoge de el film en la gama de 200-800 nm (espectrofotómetro Perkin-Elmer lambda 20, equipado con una esfera de integración RSWA-PE-20 Labsphere), que muestra un máximo de absorción amplio a alrededor de 336 nm; los datos de transmitancia y transmitancia integrada se muestran en la tabla siguiente.

Longitud de onda (nm)	315	365	280-370	280-390	400-700
Transmitancia (%)	2,0	5,2	3,2	8,1	92

60 Se prepara otra muestra de film correspondientemente sin absorbador UV para fines comparativos (film testigo), mostrando una transmitancia del 93% en la gama de 400-700 nm.

El film del invento muestra las propiedades adicionales siguientes:

65 Diferencia de Indice de Amarilleamiento frente a film testigo (ASTM E 313-96): 1,5

Valor de turbidez (ASTM D 1003-61): 8,6%

ES 2 297 438 T3

La composición de polímero del invento muestra buena absorción UV, excelente transmitancia de luz visible y bajo amarilleamiento y turbidez.

Ejemplo B2

5 Se procesan 20 g del producto del ejemplo A3 en las mismas condiciones que en el ejemplo B1 para dar un film de LLDPE de alrededor de 50 μm de espesor.

10 El espectro UV-Vis registrado del film en la gama de 200-800 nm muestra un máximo de absorción amplio a alrededor de 337 nm. Los datos de transmitancia y transmitancia integrada determinados como en el ejemplo B se muestran en la Tabla siguiente.

15	Longitud de onda (nm)	315	365	280-370	280-390	400-700
	Transmitancia (%)	1,0	2,2	1,5	5,1	91

El film del invento muestra las propiedades adicionales siguientes:

Diferencia de Indice de Amarilleamiento frente a film testigo (ASTM E 313-96): 1,8

20 Valor de turbidez (ASTM D 1003-61): 14,3%

La composición de polímero del invento muestra buena absorción UV, excelente transmitancia de luz visible y bajo amarilleamiento y turbidez.

Ejemplo B3

25 Se mezclan 13 g del producto del ejemplo A2 con 6 g de óxido de zinc micronizado o 2 g de dióxido de titanio micronizado respectivamente y con 981 o 985 g respectivamente de LLDPE molido y luego se procesa en las mismas condiciones de los ejemplos precedentes para dar films de alrededor de 50 μm de espesor.

30 Los datos de transmitancia integrada y los valores de turbidez determinados en los ejemplos precedentes se muestran en la tabla siguiente.

35	Longitud de onda (nm)	%T 280-390	%T400-700	Turbidez %
	1,3% ej.A2+0,6% ZnO	9,9	91	13,8
	1,3% ej.A2+0,2% TiO ₂	9,9	91	14,1

40 La composición de polímero del invento muestra buena absorción UV, buena transmitancia de luz visible y baja turbidez.

Ejemplo B4

45 Se utiliza el producto del ejemplo A2 en la preparación de una film colada por extrusión multi-capa industrial. Una film de esta índole de 5 capas, que tiene la estructura y composición siguientes, yendo de una superficie a la otra (el espesor aproximado de cada capa se expone entre paréntesis):

- 50 - LLDPE (Dowlex® NG 5056E, Dow Chemical) conteniendo 1,7% en peso del producto del ejemplo A2 (20 μm)
- 55 - Capa adhesiva (Admer® NF518E, Mitsu Chemicals, 3 μm)
- Capa de barrera EVOH (tipo F171B, Eval Europe) (10 μm)
- 60 - Capa adhesiva (Admer® NF518E, Mitsu Chemicals, 3 μm)
- LLDPE (Dowlex® NG 5056E, Dow Chemical) conteniendo 1,7% en peso del producto del ejemplo A2 (20 μm)

65 Se prepara otra film correspondientemente sin absorbador UV con fines comparativos (film testigo).

Los datos de transmitancia integrada determinados como en los ejemplos precedentes se muestran en la Tabla siguiente.

Longitud de onda (nm)	280-370	280-390	400-700
Transmitancia (%)	8,8	14,6	92

ES 2 297 438 T3

El film del invento muestra las propiedades adicionales siguientes:

Diferencia de Indice de Amarilleamiento frente a film testigo (ASTM E 313-96): 0,5

5 Valor de turbidez (ASTM D 1003-61): 3,6%

La composición de polímero del invento muestra buena absorción UV, excelente transmitancia de luz visible, muy bajo amarilleamiento y mínima turbidez.

10 Ejemplo B5

Con el fin de determinar el efecto positivo de la protección de la radiación UV de las composiciones poliméricas del invento con el almacenamiento de productos comestibles se utiliza la composición polimérica del ejemplo B1 para el experimento siguiente, en donde se dispone un trozo de jamón hervido en el interior de un envase constituido de la forma siguiente: el envase se obtiene de un contenedor de vidrio con válvulas de entrada y salida para purga de gas y una cubrición de cuarzo que puede sellarse herméticamente. Se hace fluir una atmósfera contenido 2% de oxígeno en el interior del contenedor y el film con la posición polimérica del ejemplo B1 se dispone en la parte superior de la cubrición de cuarzo. Se dispone el contenedor a 5°C bajo cuatro lámparas fluorescentes del tipo “frío blanco”. Despues de 4 días el índice de color a* (ASTM E 313-96) del jamón se mide con un colorímetro, en comparación con una envase de film y almacenado en las mismas condiciones, pero sin filtro UV. El resultado se expone en la Tabla siguiente:

	muestra	índice a*
25	1,7% ej A2	-5,2
	film testigo	-9,3

30 El jamón envasado bajo la film del invento conserva el tono rojo de la carne distintivamente mejor que el jamón envasado con una film convencional (film testigo).

Ejemplo B6

Se utiliza la film de 5 capas de barrera del ejemplo B4 como una film de envasado de alimentos en el experimento siguiente: Se guardan trozos de jamón hervido en contenedores de vidrio abiertos por la parte superior (105 mm de diámetro, altura 60 mm, designados A, B y C, respectivamente) y equipado con las válvulas de admisión y salida para purgado de gas.

40 El contenedor A se cubre con la film de barrera descrita en el ejemplo B4 (film del invento contenido UVA del ejemplo A2). La film se dispone en la parte superior del contenedor y sellado con silicona. Se hace fluir una atmósfera contenido 5% de oxígeno en el interior del envase. Alrededor de 200 cm₂ de las paredes laterales interiores se revisten con una película de LDPE colada por extrusión de un espesor de 125 µm (6401, Dow Chemicals) contenido 50% del captador de oxígeno Shelfplus® O₂, con el fin ampliar la reducción del nivel de oxígeno en el envase.

45 Shelfplus® es un captador de oxígeno a base hierro disponible a partir de Ciba Specialty Chemicals.

El contenedor B (muestra comparativa) se sella con una film de barrera testigo que tiene la misma estructura y composición que el film del contenedor A, pero sin producto UVA. Las paredes laterales internas del contenedor B se recubren con la misma film que la utilizada para el contenedor A. La atmósfera interior del envase es la misma que la del contenedor A.

50 El contenedor C (muestra comparativa) se sella con la film testigo utilizada para el contenedor B, pero el film a su vez se cubre con un trozo negro de cartulina, de modo que no pueda penetrar luz en el envase. Las paredes interiores laterales del contenedor C se recubren con el misma film que el film utilizado para el contenedor A. La atmósfera interior del envase es la misma que la del contenedor A.

Los contenedores se guardan a 5°C bajo cuatro lámparas fluorescentes “frío blanco”; el aspecto del jamón envasado se evalúa con respecto a cambios en aspectos visuales y color.

60 El jamón envasado de conformidad con el invento conserva el tono rojo de la carne distintivamente mejor que el jamón envasado bajo un film convencional (B, film testigo).

REIVINDICACIONES

1. Un oligoéster o poliéster de fórmula (I)

5



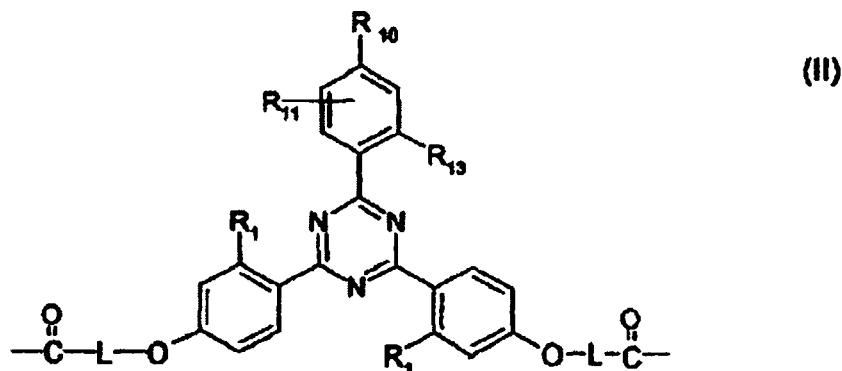
en donde

10

x es un número de 1 a 50:

A es un grupo de la fórmula (II)

15



o tiene uno de los significados dados para T;

D es alquíleno C₄-C₁₂ o dicho alquíleno sustituido por OH o interrumpido por O o ambos sustituidos por OH e interrumpidos por O;

³⁵ Los alquileno C₁-C₁₈; cicloalquileno C₅-C₁₂; alquenileno C₃-C₁₈; o uno de dichos residuos sustituido por fenilo, alquilfenilo C₇-C₁₁, cicloalquilo C₅-C₁₂, OH, halógeno, alcoxilo C₁-C₁₈, cicloalcoxilo C₅-C₁₂, alqueniloxilo C₃-C₁₈, COOH;

los R₁ son independientemente uno de otro H, OR₇ u OH, con la condición de que por lo menos uno de R₁ o R₁₃ es OH;

los R₇ son, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂ o un radical de fórmula L-CO-O-R₈;

R₉ es H, alquilo C₁-C₁₈, hidroxialquilo C₂-C₁₂;

⁴⁵ R₁₀ es hidrógeno, alquilo C₁-C₄, Cl, fenilo o un grupo -OR₇.

R_{11} es hidrógeno o metilo:

R_{13} es hidrógeno, metilo, OH u OR₇; y

T es el radical acilo divalente de un ácido dicarboxílico alifático o cicloalifático con 13 a 60 átomos de carbono:

y que contiene por lo menos una fracción de fórmula (II) y por lo menos una fracción T.

⁵⁵ ? Oligoester o poliéster de la reivindicación 1, en donde

D alquieno C₄-C₁₂ o alquieno C₄-C₁₈ es interrumpido por O:

Les alquilenos C₁-C₄:

en donde T' es alquíleno C₂₀-C₅₀ o alquíleno C₂₀-C₅₀ interrumpido por uno o mas átomos de oxígeno; o alquíleno interrumpido por cicloalquíleno C₅-C₁₂ o cicloalquenileno C₅-C₁₂, cada uno de los cuales está no sustituido o sustituido por alquilo y T' contiene 20-50 átomos de carbono en total;

⁶⁵ R- es hidrógeno, metilo o un grupo -OR-;

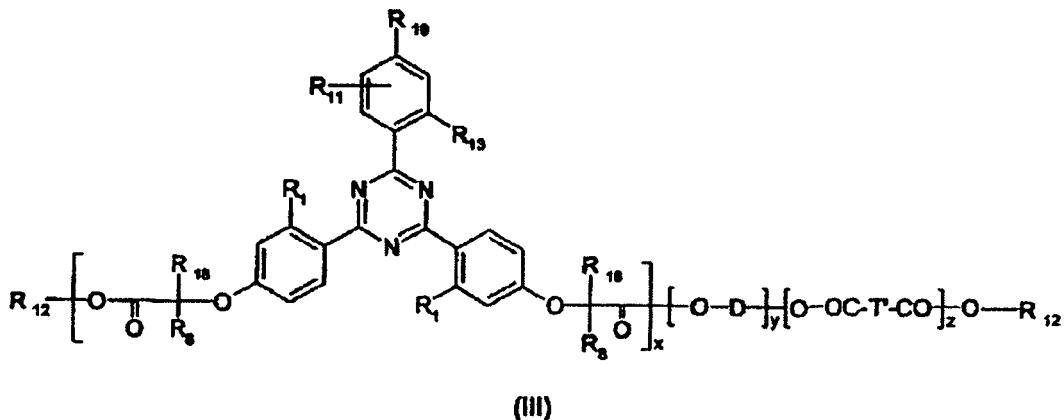
R₁ es hidrógeno, metilo o un grupo -OR-;

ES 2 297 438 T3

R₁₁ es hidrógeno;

R₁₃ es hidrógeno, OH o metilo.

5 3. Oligómero o poliéster de la reivindicación 1, de conformidad con la fórmula (III)



en donde

25 x es un número de 1 a 20;

el número y es por lo menos 1 y oscila entre (x + z - 1) y (x + z + 1);

z es un número de 1 a 20; y

30 R₈ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂; cicloalquilo C₅-C₁₂; alquenilo C₂-C₁₂; fenilo; alquilfenilo C₇-C₁₁; alquilo C₁-C₁₂ sustituido por fenilo, OH, halógeno; alcoxilo C₁-C₁₈, cicloalcoxilo C₅-C₁₂, alqueniloxilo C₃-C₁₈ o COOH; especialmente hidrógeno o alquilo C₁-C₄;

35 R₁₂ es hidrógeno o alquilo C₁-C₈;

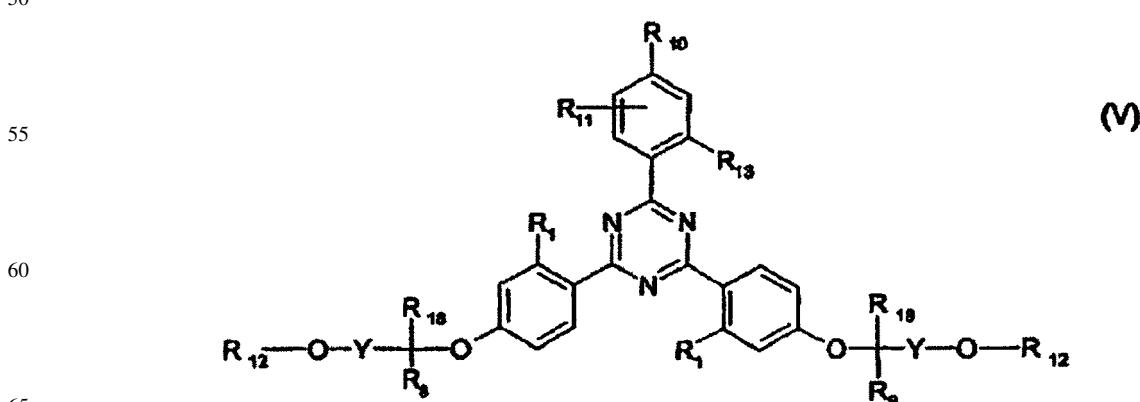
R₁₈ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄;

40 D es alquieno C₄-C₈ o alquieno C₄-C₁₀ interrumpido por O; y T' es alquieno C₂₀-C₅₀ o alquieno C₂₀-C₅₀ interrumpido por uno o mas átomos de oxígeno; o alquieno interrumpido por cicloalquieno C₅-C₁₂ o por cicloalquenileno C₅-C₁₂, cada uno de los cuales está sin sustituir o sustituido por alquilo, mientras T' contiene 20-50 átomos de carbono en total;

45 y todos los otros símbolos son como se ha definido para la fórmula I de la reivindicación 1.

46 4. Oligoéster o poliéster de la reivindicación 1, en donde x tiene un valor en la gama de 2-50, y el número de fracciones de triacina de la fórmula II frente a radicales de ácido divalente T está entre 1 a 3 y 10 a 1.

47 5. Oligoéster o poliéster de la reivindicación 1, que se obtiene haciendo reaccionar una tris-aryl-triacina de la fórmula (V)



65 y un compuesto de la fórmula R₁₂-O-OC-T'-CO-O-R₁₂

ES 2 297 438 T3

con un diol de la fórmula HO-D-OH,

en donde Y es CO y todos los otros símbolos son como se ha definido para la fórmula (III) en la reivindicación 3.

5 6. Composición protegida contra la permeación de radiación ultravioleta que comprende

- (a) un material de polímero orgánico y
- (b) por lo menos un oligoéster o poliéster de fórmula
10 (I) de la reivindicación 1 o una mezcla de estos.

7. Composición de la reivindicación 6, que es un contenedor o film plástico transparente o película multicapa.

15 8. Composición de la reivindicación 6, en donde el material polimérico orgánico es un polímero termoplástico, especialmente una poliolefina, un poliéster, un alcohol polivinílico, un polivinilacetato, una polilactona o un policarbonato.

20 9. Composición de la reivindicación 6, en donde el material polimérico orgánico es un film de 10μ a 200μ de espesor o un contenedor plástico de 200μ a 1000μ de espesor de pared, y contenido el compuesto de fórmula (I) en una cantidad de 0,005% y 10%, basado en el peso del material polimérico orgánico.

25 10. Composición de la reivindicación 6 que contiene un componente adicional elegido entre antioxidantes fenólicos, aminas estéricamente impedidas, otros absorbedores UV, fosfitos y fosfonitos, sales de metal alcalina y sales de metal alcalinotérreo o ácidos grasos superiores, rellenos, óxidos metálicos, hidrotalcitas, captadores de oxígeno, captadores de acetaldehído, plastificantes, clarificantes, lubricantes, emulgentes, pigmentos, aditivos de reología, catalizadores, agentes de control de fluidez, coadyuvantes de elaboración, abrillantadores ópticos, agentes a prueba de llama, agentes antiestáticos y agentes de soplando.

30 11. Un método para proteger un contenedor o film plástico transparente y su contenido frente a los efectos perjudiciales de radiación ultravioleta, cuyo método comprende incorporar un oligoéster o poliéster de la reivindicación 1 a dicho contenedor o film plástico.

35 12. Uso de un oligoéster o poliéster de la reivindicación 1 para proteger un contenedor o film plástico transparente y su contenido frente a los efectos perjudiciales de radiación ultravioleta.

40 13. Un método para prevenir la fotooxidación de alimentos envasados, caracterizado porque el alimento se sella en un contenedor o film plástico transparente o film multicapa de la reivindicación 7, especialmente un envase o contenedor que comprende una lámina o film transparente, y el envase contiene además un captador de oxígeno.

45

50

55

60

65