



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 277 295**

51 Int. Cl.:
C08K 5/5317 (2006.01)
C08K 5/5313 (2006.01)
C08G 63/00 (2006.01)
C08L 67/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04787159 .5**
86 Fecha de presentación : **17.09.2004**
87 Número de publicación de la solicitud: **1664181**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **07.06.2006**

54 Título: **Procedimiento para mejorar el color de policondensados.**

30 Prioridad: **26.09.2003 EP 03103568**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.07.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.07.2007

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

72 Inventor/es: **Simon, Dirk y**
Ergenc, Nadi

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 277 295 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para mejorar el color de policondensados.

5 El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación o modificación de un policondensado en presencia de una gente de blanqueo fluorescente y por lo menos un fosfonato y/o fosfinato. Otros aspecto del invento son un poliéster preparado de conformidad con este procedimiento y una composición que comprende un policondensado, un agente de blanqueo fluorescente y por lo menos un fosfonato y/o fosfinato. Todavía otro aspecto es el uso de un agente de blanqueo fluorescente y por lo menos un fosfonato y/o fosfinato para mejorar el color de un policondensado.

10 Los policondensados, por ejemplo poliamidas, policarbonatos o poliésteres, en particular polietilentereftalato (PET) y polibutilen tereftalato (PBT) así como copolímeros de poliéster y mezclas de poliéster, por ejemplo con policarbonato (PBT/PC) son termoplásticos importantes pertenecientes al grupo de los plásticos de ingeniería. Los poliésteres parcialmente cristalinos se utilizan para compuestos de moldeo por inyección y se distinguen por alta resistencia y rigidez, alta estabilidad dimensional y favorables características de uso. Los poliésteres amorfos tienen alta transparencia, superior tenacidad y excelente resistencia a la rotura por fatiga y se procesan, por ejemplo, para artículos huecos. Otro campo de aplicación para PET es la producción de fibras y láminas.

20 Para algunas aplicaciones, tal como, por ejemplo, envases para bebidas y fibras técnicas, son necesarios pesos moleculares superiores. Estos pueden obtenerse mediante policondensación de fase sólida (S. Fakirov, Kunststoffe, 74 (1984), 218 y R.E. Grütznner, A. Koine, Kunststoffe, 82 (1991), 284). El prepolímero se somete en este caso a tratamiento térmico por encima de la temperatura de transición vítrea y por de bajo de la temperatura de fusión del polímero bajo gas inerte o bajo vacío. Sin embargo este método consume mucho tiempo y energía. El aumento de la viscosidad intrínseca requiere un tiempo de residencia de hasta 12 horas bajo vacío y bajo gas inerte a temperaturas entre 180 y 240°C.

Dentro del contexto del presente invento el término “reacción de policondensación” significa la policondensación de fusión de monómeros u oligómeros, así como la policondensación en estado sólido.

30 Con frecuencia estos artículos precisan muy buen aspecto, particularmente en términos de color, claridad y brillo. Se conoce en el arte que la adición de un fosfonato durante la reacción de policondensación puede impedir el amarilleamiento de policondensados. Sin embargo esto en algunos casos está acompañado de un descenso de claridad o brillo.

35 Por otra parte la adición de un agente de blanqueo fluorescente puede también mejorar color y brillo del policondensado. Esto se describe, por ejemplo, por A. Wieber en Fluorescent Whitening Agents, editado por R. Aniker y G. Müller, Georg Thieme, 1975 páginas 65-82. Sin embargo, la adición de una gente de blanqueo fluorescente a un policondensado durante la reacción de condensación impone mayores demandas sobre su comportamiento químico y térmico. La estabilidad térmica debe ser alta y el compuesto debe ser inerte bajo las condiciones de reacción de condensación. Además los agentes de blanqueo fluorescente precisan ser estables también durante el procesado de policondensados, lo que se lleva a cabo principalmente a altas temperaturas (por ejemplo por encima de 240°C). En ocasiones se observa la recristalización durante el enfriamiento de la fusión, lo que conduce a una decoloración indeseada, principalmente a un tono verdusco.

45 Otro problema es la contribución de color de los agentes de blanqueo fluorescentes neto. Debido a sus estructuras aromáticas conjugadas con frecuencia los agentes de blanqueo fluorescente muestran un aspecto amarillento. Este color contribuye al color del policondensado y conduce a mas productos finales amarillentos. Se conoce en el arte que es difícil compensar este efecto, mientras que se mejora simultáneamente el brillo de los policondensados.

50 Sorprendentemente se ha encontrado que policondensados preparados en presencia de un agente de blanqueo fluorescente y un fosfonato o fosfinato muestran excelente brillo y color, en particular se observa sin cambio de color indeseado, tal como un tono verdusco o amarilleado.

55 Estos es de particular interés en las altas aplicaciones que se demandan a los policondensados, en donde es esencial el aspecto y el color, tal como en textiles no coloreados o coloreados, en aplicaciones de envasado, en ventanas y películas de ventana, etc.

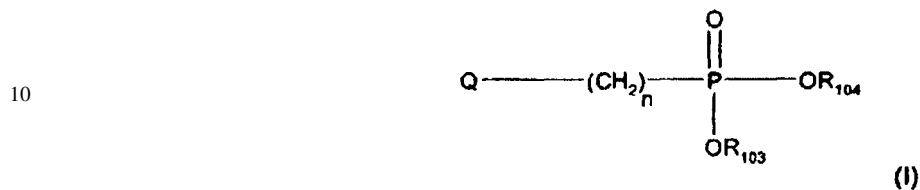
La mejora del color es también ventajosa en el caso de policondensados usados o térmica o hidrolíticamente dañados, en donde el daño típicamente va de mano en mano con una decoloración.

60 Por medio del procedimiento de este invento es posible mejorar el color de los reciclados de policondensados a partir de colecciones de material útiles, tal como envases usados (láminas y botellas) y textiles de desecho. Los reciclados pueden luego utilizarse para reciclado de alta calidad, por ejemplo en forma de fibras de alta prestación, artículos de moldeo por inyección, en aplicaciones de extrusión o en forma de espumas. Estos reciclados se originan, por ejemplo también a partir de colecciones de material útil industrial o doméstico, de desechos de producción, tal como a partir de producción de fibras y recortes, o a partir de retornables obligatorios, tal como colecciones de botellas o envases de bebidas de PET.

ES 2 277 295 T3

Un aspecto del invento es un procedimiento para la preparación de un policondensado en una reacción de condensación de monómeros u oligómeros o la modificación de un policondensado mediante procesado en fusión o policondensación en estado sólido del policondensado, que comprende adicionar durante la reacción de policondensación

5 a1) un compuesto de fórmula (I)



15 en donde

R_{103} es H, alquilo C_1-C_{20} , fenilo no sustituido o alquilo C_1-C_4 sustituido o naftilo,

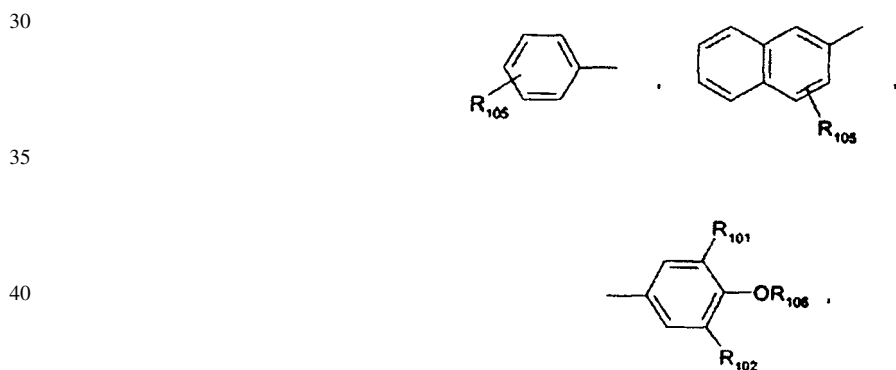
20 R_{104} es hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} , fenilo no sustituido o alquilo C_1-C_4 sustituido o naftilo; o M^{r+}/r ,

M^{r+} es un catión de metal r -valente o el ión de amonio,

25 n es 0, 1, 2, 3, 4, 5 o 6, y

r es 1, 2, 3 o 4;

Q es hidrógeno, $-X-C(O)-OR_{107}$, o un radical



45 R_{101} es isopropilo, ter-butilo, ciclohexilo, o ciclohexilo que está sustituido por 1-3 grupos de alquilo C_1-C_4 ,

R_{102} es hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , ciclohexilo o ciclohexilo que está sustituido por 1-3 grupos de alquilo C_1-C_4 ,

50 R_{105} es H, alquilo C_1-C_{18} , OH, halógeno o cicloalquilo C_3-C_7 ;

R_{106} es H, metilo, trimetilsililo, bencilo, fenilo, sulfonilo o alquilo C_1-18 ;

R_{107} es H, alquilo C_1-C_{10} o cicloalquilo C_3-C_7 ; y

55 X es fenileno, fenileno sustituido por el grupo alquilo C_1-C_4 o ciclohexileno; o

a2) un compuesto de fórmula (II)

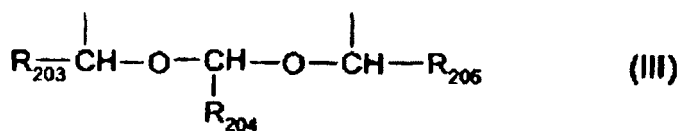


65 en donde

ES 2 277 295 T3

R₂₀₁ es hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀, fenilo o alquilo C₁-C₄, fenilo o fenilo sustituido por alquilo C₁-C₄; difenilo, naftilo, -CH₂-O-alquilo C₁-C₂₀ o -CH₂-S-alquilo C₁-C₂₀,

R₂₀₂ es alquilo C₁-C₂₀, fenilo o alquilo C₁-C₄, fenilo o fenilo sustituido por alquilo C₁-C₄; difenilo, naftilo, -CH₂-O-alquilo C₁-C₂₀ o -CH₂-S-alquilo C₁-C₂₀, o R₁ y R₂ juntos son un radical de la fórmula III



en donde

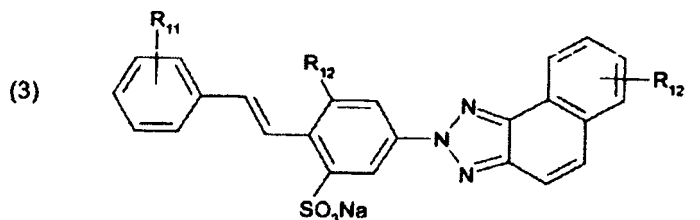
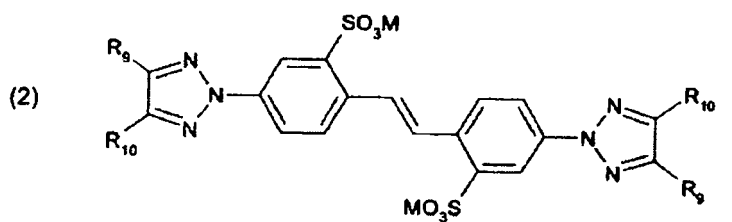
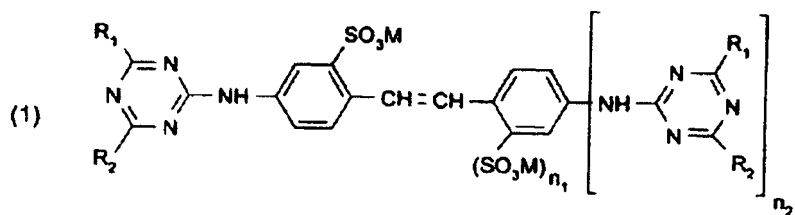
R₂₀₃, R₂₀₄ y R₂₀₅ independientemente uno de otro son alquilo C₁-C₂₀, fenilo o fenilo sustituido por alquilo C₁-C₄; R₂₀₆ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈ o el ión de un metal alcalino o el ión de amonio o

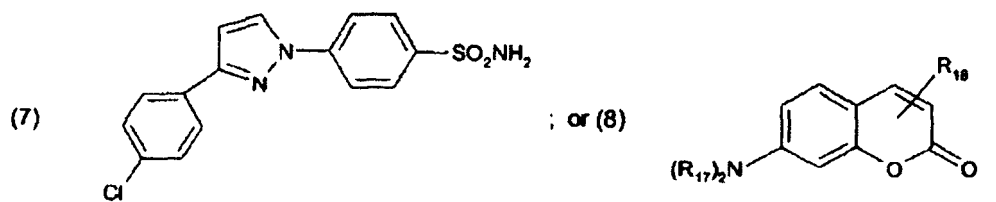
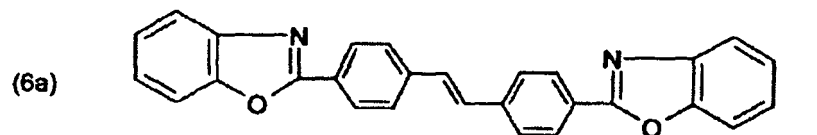
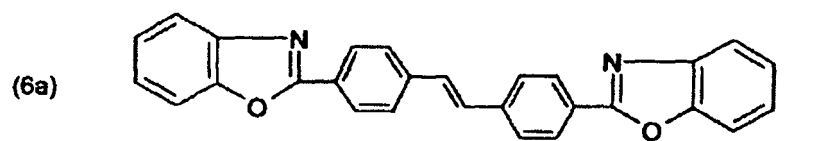
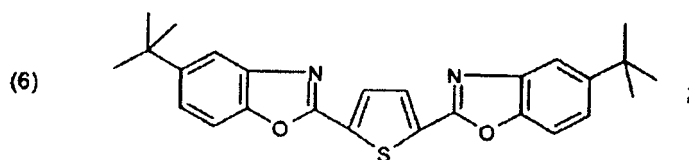
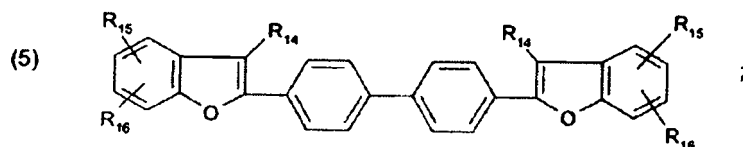
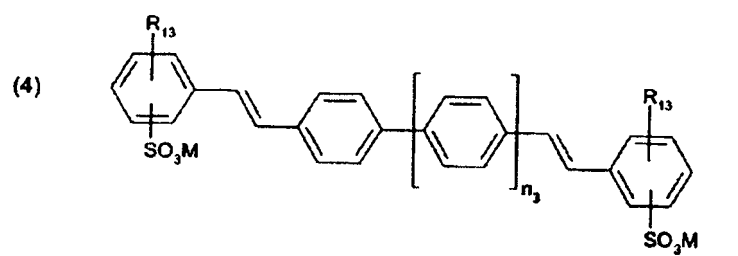
R₂₀₆ es un enlace directo, que forma junto con R₂₀₂ un éster cíclico alifático o aromático; o

a3) un compuesto de fórmula (I) y fórmula (II);

y

b) un agente de blanqueo fluorescente elegido del grupo constituido por un compuesto de conformidad con las fórmulas 1-8 o una mezcla respectiva

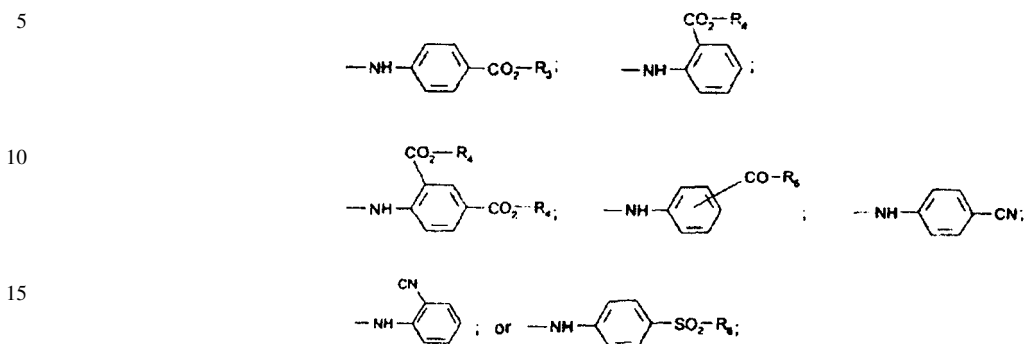




ES 2 277 295 T3

en cuyas fórmulas

R₁ es un radical de la fórmula



20 R₃ es un grupo de alquilo o arilo no sustituido o sustituido;

R₄ es M, o un grupo alquilo o arilo no sustituido o sustituido;

25 R₅ es hidrógeno; un grupo alquilo o arilo no sustituido o sustituido; o -NR₇R₈, en donde R₇ y R₈ son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo de alquilo o arilo no sustituido o sustituido o R₇ y R₈ junto con el átomo de nitrógeno que los enlaza forman un radical heterocíclico, especialmente un radical morfolino o piperidino;

R₆ es hidrógeno, o un grupo de alquilo o arilo no sustituido o sustituido;

30 R₂ es hidrógeno; un grupo de alquilo o arilo no sustituido o sustituido; o un radical de la fórmula



40 R₁ y R₂ son cada uno, independientemente, -OH, -Cl, -NH₂, -O-alquilo C₁-C₄, -O-arilo, -NH-alquilo C₁-C₄, -N(alquilo C₁-C₄)₂, -N(alquilo C₁-C₄)(hidroxialquilo C₁-C₄), -N(hidroxialquilo C₁-C₄)₂, -NH-arilo, morfolino o -S-alquil C₁-C₄(arilo);

R₉ y R₁₀ son cada uno, independientemente, hidrógeno, alquilo C₁-C₄, fenilo o un radical de fórmula



50 R₁₁ es hidrógeno, -Cl o SO₃M;

R₁₂ es -CN, -SO₃M, -S(alquilo C₁-C₄)₂ o -S(arilo)₂;

R₁₃ es hidrógeno, -SO₃M, -O-alquilo C₁-C₄, -CN, -Cl, -COO-alquilo C₁-C₄ o -CON(alquilo C₁-C₄)₂;

55 R₁₄ es hidrógeno, alquilo C₁-C₄, -Cl o -SO₃M;

R₁₅ y R₁₆ son independientemente es hidrógeno, alquilo C₁-C₄, -SO₃M, -Cl o -O-alquilo C₁-C₄;

60 R₁₇ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄;

R₁₈ es hidrógeno, alquilo C₁-C₄, -CN, -Cl, -COO-alquilo C₁-C₄, -CON(alquilo C₁-C₄)₂, arilo u -O-arilo;

65 M es hidrógeno, sodio, potasio, calcio, magnesio, amonio, mono-, di-, tri- o tetra-alquilamonio C₁-C₄, mono-, di- o tri-hidroxialquilamonio C₁-C₄, o amonio di- o tri- sustituido por una mezcla de grupos de alquilo C₁-C₄ e hidroxialquilo C₁-C₄; y

n₁, n₂ y n₃ son cada uno independientemente 0 o 1.

ES 2 277 295 T3

De preferencia no está presente catalizador de condensación conteniendo Al o se ha utilizado en la reacción de policondensación.

5 En adición a poliéster, poliamida o policarbonato este invento abarca también los copolímeros correspondientes y mezclas, por ejemplo PBT/PS, PBT/ASA, PBT/ABS, PBT/PC, PET/ABS, PET/PC, PBT/PET/PC, PBT/PET, PA/PP, PA/PE y PA/ABS. Sin embargo, es preciso tener en cuenta que el nuevo procedimiento, como todos los métodos que permiten reacciones de intercambio entre los componentes de la mezcla, puede influenciar las mezclas, o sea puede resultar en la formación de estructuras copoliméricas.

10 Un procedimiento preferido es aquel en donde el policondensado es un poliéster alifático o aromático, una poliamida alifática o aromática o policarbonato, o una mezcla o su copolímero.

15 El policondensado es, por ejemplo, polietileno tereftalato (PET), polibuteno tereftalato (PBT), polietileno naftalato (PEN), politrimetileno tereftalato (PTT), un copoliéster, PA 6, PA 6,6, un bisfenol A conteniendo policarbonato, bisfenol Z o bisfenol F enlazado vía grupos carbonato.

Policondensados preferidos son PBT, PET o un copolímero con PBT o PET.

20 El policondensado puede ser también un reciclado.

En una modalidad específica del invento el policondensado de conformidad con el procedimiento anterior exhibe un valor L, que es superior a 80 y un valor b que es inferior a 2, como medido con un espcirómetro de conformidad con ASTM D 1925.

25 Por poliamidas, o sea poliamidas vírgenes y reciclados de poliamida se entiende, por ejemplo, poliamidas alifáticas y aromáticas o copoliamidas que se derivan de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o ácido aminocarboxílico o las lactamas correspondientes. Poliamidas apropiadas son, por ejemplo: PA 6, PA 11, PA 12, PA 46, PA 66, PA 69, PA 610, PA 612, PA 101,12, PA 12,12 y también poliamidas amorfas y elastómeros de poliamida termoplásticos tal como amidas de poliéster del tipo Vestamid, Grilamid ELY60, Pebax, Nyim y Grilon ELX. Poliamidas del tipo citado son conocidas comúnmente y se encuentran en el comercio.

Las poliamidas utilizadas son de preferencia poliamidas cristalinas o parcialmente cristalinas y, en particular, PA6 y PA 6,6 o sus mezclas, así como reciclados en esta base, o sus copolímeros.

35 Los poliésteres, o sea poliéster virgen, así como reciclado de poliéster, pueden ser homopoliésteres o copoliésteres que están constituidos por ácidos dicarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos y dioles o ácidos hidroxicarboxílicos.

40 Los poliésteres pueden prepararse mediante esterificación directa (procedimiento PTA) y también mediante transesterificación (procedimiento DMT). cualquiera de los sistemas catalíticos conocidos puede utilizarse para la preparación.

45 Los componentes a1, a2, a3) y b) pueden adicionarse en cualquier etapa de la reacción de condensación en cualquier proceso. De preferencia están presentes desde el inicio. En caso de que se desee altos pesos moleculares después de la policondensación en fusión el policondensado puede someterse a una policondensación de estado sólido.

50 Alternativamente los componentes a1), a2), a3) y b) pueden adicionarse durante el proceso en fusión. A continuación el policondensado puede someterse a una policondensación de estado sólido. Los componentes a1), a2), a3) y b) pueden adicionarse todos de una vez, o en etapas de proceso diferentes, por ejemplo el componente a1), a2, a3) y b) durante la policondensación en fusión, o el componente a1), a2), a3 durante la policondensación en fusión y el componente b) durante el procesado en fusión, o viceversa.

55 Los ácidos dicarboxílicos alifáticos pueden contener de 2 a 40 átomos de carbono, los ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos de 6 a 10 átomos de carbono, los ácidos dicarboxílicos aromáticos de 8 a 14 átomos de carbono, los ácidos hidroxicarboxílicos alifáticos de 2 a 12 átomos de carbono y los ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos y cicloalifáticos de 7 a 14 átomos de carbono.

Pueden utilizarse también polioxialquilenglicoles que tienen pesos moleculares entre 150 y 40000.

60 Los dioles aromáticos son aquellos en donde se enlazan dos grupos hidroxilo a uno o a diferentes radicales hidrocarbúricos aromáticos.

Los ácidos dicarboxílicos apropiados son ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados lineales y ramificados, ácidos dicarboxílicos aromáticos y ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos.

65 Ácidos dicarboxílicos alifáticos apropiados son los que contienen de 2 a 40 átomos de carbono, por ejemplo ácido oxálico, ácido malónico, ácido dimetilmalónico, ácido succínico, ácido pimélico, ácido adípico, ácido trimetiladípico.

co, ácido sebáico, ácido azelaico y ácidos diméricos (productos de dimerización de ácidos carboxílicos alifáticos insaturados tal como ácido oleico), ácidos malónico y succínicos alquilados tal como ácido octadecilsuccínico.

Ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos apropiados son ácido 1,3-ciclobutandicarboxílico, ácido 1,3-ciclopentan-dicarboxílico, ácido 1,3- y 1,4-ciclohexandicarboxílico, 1,3- y 1,4-(dicarboxilmetilciclohexano, ácido 4,4'-diciclohexil-dicarboxílico.

Los ácidos dicarboxílicos aromáticos apropiados son: en particular ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido o-ftálico, y ácido 1,3-, 1,4-, 2,6- o 2,7-naftalendicarboxílico, ácido 4,4'-difenildicarboxílico, ácido 4,4'-difenilsulfondicarboxílico, ácido 4,4'-benzofenondicarboxílico, 1,1,3-trimetil-5-carboxil-3-(p-carboxilfenil)indano, ácido dicarboxílico del éter 4,4'-difenílico, bis-p-(carboxilfenil)metano o bis-p-(carboxilfenil)etano.

Se prefieren los ácidos dicarboxílicos aromáticos, en particular ácido tereftálico, ácido isoftálico y ácido 2,6-naftalendicarboxílico.

Otros ácidos dicarboxílicos apropiados son los que contienen grupos -CO-NH; estos se describen en DE-A2414349. Los ácidos dicarboxílicos que contienen anillos N-heterocíclicos son también apropiados, por ejemplo los que se derivan de ácidos monoamin-s-triacindicarboxílicos carboxilalquilados, carboxilfenilados o carboxibencilados (viz. DE-A-2121184 y 2533675), mono- o bishidantoinas, opcionalmente benzimidazoles halogenados o ácido parabánico. El grupo carboxialquilo puede contener, en este caso, de 3 a 20 átomos de carbono.

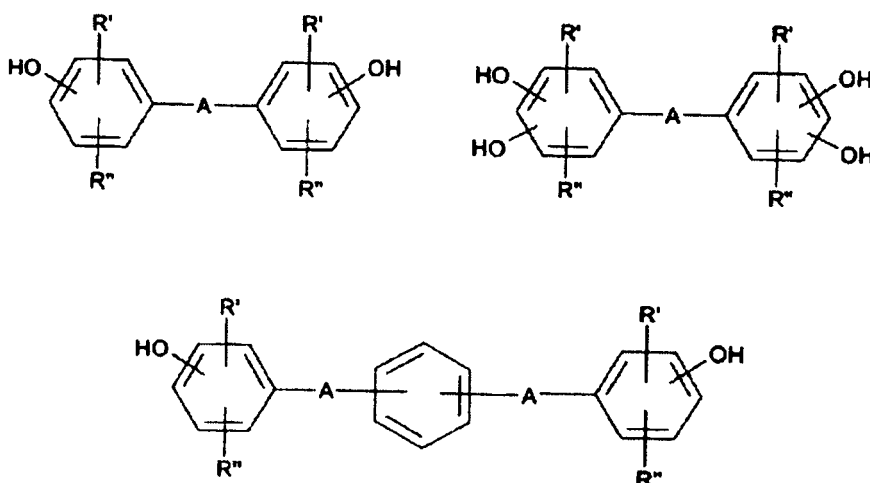
Dioles alifáticos apropiados son los glicoles alifáticos lineales y ramificados, en particular los que contienen de 2 a 12 átomos de carbono, de preferencia 2 a 6 en la molécula, por ejemplo: etilenglicol, 1,2- y 1,3-propilenglicol, 1,2-, 1,3-, 2,3- o 1,4-butandiol, pentil glicol, neopentil glicol, 1,6-hexandiol, 1,12-dodecandiol. Un diol cicloalifático apropiado es, por ejemplo 1,4-dihidroxiciclohexano. Otros dioles alifáticos apropiados son, por ejemplo 1,4-bis(hidroxiometil)ciclohexano, dioles aromático-alifáticos tal como p-xililen glicol o 2,5-dicloro-p-xililen glicol, 2,2-(β -hidroxietoxifenil)propano y también polioxialquilen glicoles tal como dietilenglicol, trietilenglicol, polietilen glicol o polipropilenglicol. Los dioles de alquilenos son de preferencia lineales y de preferencia contienen 2 a 4 átomos de carbono.

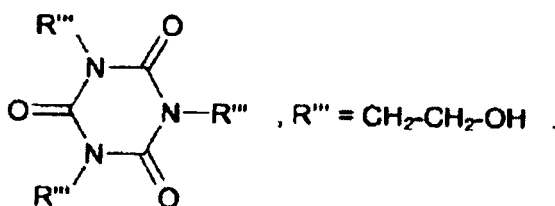
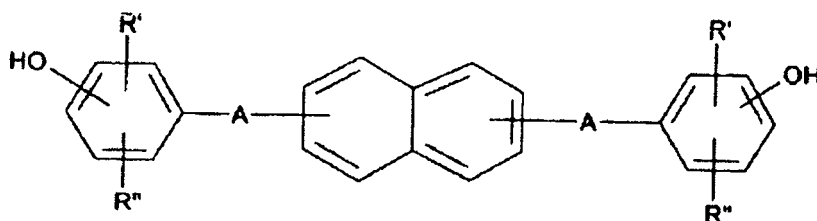
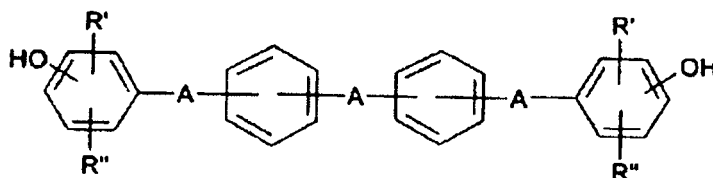
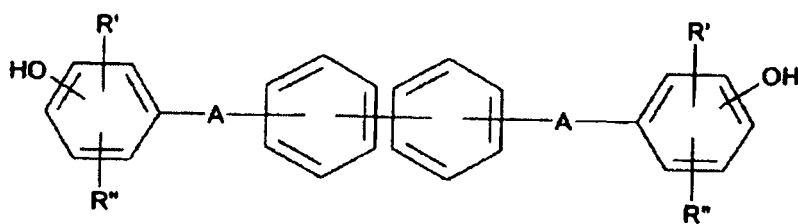
Los dioles preferidos son los alquilendioles, 1,4-dihidroxiciclohexano y 1,4-bis(hidroxiometil)ciclohexano. Se prefiere particularmente etilenglicol, 1,4-butandiol y 1,2- y 1,3-propilenglicol.

Otros dioles alifáticos apropiados son los β -hidroxilados, en particular bisfenoles β -hidroxietilados tal como 2,2-bis[4'-(β -hidroxietoxi)fenil]propano. A continuación se citarán otros bisfenoles.

Otro grupo de dioles alifáticos apropiados son los dioles heterocíclicos descritos en DE-A-1812003, DE-A-2342432, DE-A-2342372 y DE-A-2453326, por ejemplo N,N'-bis(β -hidroxietil)-5,5-dimetilhidantoina, N,N'-bis(β -hidroxipropil)-5,5-dimetilhidantoina, metilénbis[N-(β -hidroxietil)-5-metil-5-etilhidantoina], metilénbis[N-(β -hidroxietil)-5,5-dimetilhidantoina], N,N'-bis(β -hidroxietil)becimidazolona, N,N'-bis(β -hidroxietil)-(tetracloro)bencimidazolona o N,N'-bis(β -hidroxietil)-(tetrabromo)bencimidazolona.

Los dioles aromáticos apropiados son difenoles mononucleares y, en particular difenoles dinucleares que comportan un grupo hidroxilo en cada núcleo aromático. Aromático se tomará para significar de preferencia radicales hidrocarbonaromáticos, tal como fenileno o naftileno. Además, por ejemplo hidroquinona, resorcinol o 1,5-, 2,6- y 2,7-dihidroxi-naftaleno, los bisfenoles han de citarse en particular, los cuales pueden representarse por las fórmulas siguientes:





Los grupos hidroxilo pueden estar en posición m, de preferencia en posición p, y R' y R'' en estas fórmulas pueden ser alquilo conteniendo 1 a 6 átomos de carbono, halógeno, tal como cloro o bromo, y, en particular, átomos de hidrógeno. A puede ser un enlace directo u -O-, -S-, -(O)S(O)-, -C(O)-, -P(O)(alquilo C₁-C₂₀)-, alquilideno no sustituido o sustituido, cicloalquilideno o alquileno.

Ejemplos de alquilideno no sustituidos o sustituidos son etilideno, 1,1- o 2,2-propilideno, 2,2-butilideno, 1,1-isobutilideno, pentilideno, hexilideno, heptilideno, octilideno, dicloroetilideno, tricloroetilideno.

Ejemplos de alquileno no sustituido o sustituido son metileno, etileno, fenilmetileno, difenilmetileno, metilfenilmetileno. Ejemplos de cicloalquilideno son ciclopentilideno, ciclohexilideno, cicloheptilideno y ciclooctilideno.

Ejemplos de bisfenoles son: bis(p-hidroxifenil)éter o bis(p-hidroxifenil)tioéter, bis(p-hidroxifenil)sulfona, bis-(p-hidroxifenil)metano, bis(4-hidroxifenil)-2,2'-difenilo, fenilhidroquinona, 1,2-bis(p-hidroxifenil)etano, 1-fenil-bis(p-hidroxifenil)etano, difenilbis(p-hidroxifenil)metano, difenilbis(p-hidroxifenil)etano, bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)sulfona, bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-p-diisopropilbenceno, bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-m-diisopropilbenceno, 2,2-bis(3',5'-dimetil-4'-hidroxifenil)propano, 1,1- o 2,2-bis(p-hidroxifenil)butano, 2,2-bis(p-hidroxifenil)hexafluoropropano, 1,1-dicloro- o 1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-hidroxifenil)etano, 1,1-bis(p-hidroxifenil)ciclopentano y, en particular, 2,2-bis(p-hidroxifenil)propano (bisfenol A) y 1,1-bis(p-hidroxifenil)ciclohexano (bisfenol C).

Los poliésteres apropiados de ácidos hidroxil-carboxílicos son, por ejemplo, policaprolactona, polipivalolactona o los poliésteres de ácido 4-hidroxiciclohexancarboxílico, ácido 2-hidroxil-6-naftalen carboxílico o ácido 4-hidroxibenzoico.

Otros compuestos apropiados son polímeros que pueden contener predominantemente enlaces de éster o también otros enlaces, por ejemplo poliéster amidas o poliéster imidas.

ES 2 277 295 T3

Se han vuelto mas importantes poliésteres conteniendo ácidos dicarboxílicos aromáticos, en particular los polialquilen tereftalatos. Así pues se prefieren las nuevas composiciones de moldeo en donde el poliéster consiste de por lo menos 30% en moles, de preferencia hasta por lo menos 40% en moles, de ácidos dicarboxílicos aromáticos y por lo menos 30% en moles, de preferencia por lo menos 40% en moles, de alquilendiolos conteniendo, de preferencia, 2 a 12 átomos de carbono, basado en el poliéster.

En este caso el alquilendiolo es, en particular, lineal y contiene 2 a 6 átomos de carbono, por ejemplo etilenglicol, tri-, tetra- o hexametilenglicol y el ácido dicarboxílico aromático, ácido tereftálico y/o ácido isoftálico.

Poliésteres particularmente apropiados son PET, PBT, PEN, PIT y copolímeros correspondientes, prefiriéndose especialmente PET y su copolímero. El procedimiento es también particularmente importante en el caso de reciclados de PET que se originan, por ejemplo, de recogidas de botellas tal como recogidas de la industria de bebidas. Estos materiales comprenden, de preferencia, ácido tereftálico, ácido 2,6-naftalendicarboxílico y/o ácido isoftálico en combinación con etilenglicol, dietilenglicol y/o 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano.

Mezclas de poliéster que han de citarse en particular son los que comprenden policarbonato.

Policarbonato (PC) tiene por objeto significar policarbonato virgen y reciclado de policarbonato. Se obtiene PC, por ejemplo, de bisfenol A y fosgeno o análogo de fosgeno tal como triclorometilcloroformato, trifosgeno o difenilcarbonato, mediante condensación en el último caso usualmente con la adición de un catalizador de transesterificación apropiado, por ejemplo un hidruro de boro, una amina, tal como 2-metilimidazol o una sal de amonio cuaternaria; en adición a bisfenol A pueden utilizarse también otros componentes de bisfenol y es también posible utilizar monómeros halogenados en el núcleo de benceno. Componentes particularmente apropiados de bisfenol que han de citarse son: 2,2-bis(4'-hidroxifenil)propano (bisfenol A), 2,4'-dihidroxidifenilmetano, bis(2-hidroxifenil)metano, bis(4-hidroxifenil)metano, bis(4-hidroxifenil)propano, bis(4-hidroxifenil)metano, 1,1-bis(4'-hidroxifenil)etano, bis(4-hidroxifenil)ciclohexilmetano, 2,2-bis(4'-hidroxifenil)-1-fenilpropano, 2,2-bis(3',5'-dimetil-4'-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3',5'-dibromo-4'-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3',5'-dicloro-4'-hidroxifenil)propano, 1,1-bis(4'-hidroxifenil)ciclododecano, 1,1-bis(4'-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclopentano y los bisfenoles antes citados. Los policarbonatos pueden ser ramificados con cantidades apropiadas de monómeros mas que difuncionales (ejemplos como se ha indicado antes para los poliésteres).

Los copolímeros de poliéster o mezclas, que pueden utilizarse en el nuevo procedimiento se preparan en forma usual a partir de los polímeros de partida. El componente de poliéster es de preferencia PET, PBT y el componente PC es de preferencia un PC basado en bisfenol A. La relación de poliéster frente a PC se encuentra, de preferencia, entre 95:5 y 5:95, siendo una relación particularmente preferida aquella en donde el componente asciende a por lo menos el 75%.

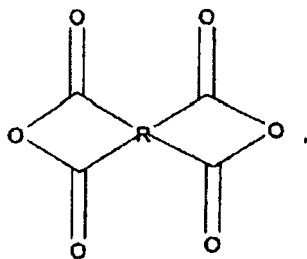
Es también posible que los poliésteres se ramifiquen con pequeñas cantidades, por ejemplo de 0,1 a 3% en moles, basado en los ácidos dicarboxílicos presentes, de mas que monómeros difuncionales (por ejemplo pentaeritritol, ácido trimelítico, ácido 1,3,5-tris(hidroxifenil)benceno, ácido 2,4-dihidroxibenzoico o 2-(4-hidroxifenil)-2(2,4-dihidroxifenil)propano).

Otros ejemplos de monómeros difuncionales y mas que difuncionales se exponen a continuación.

Un polianhídrido útil es, por ejemplo, un polianhídrido que tiene 2-8 funciones anhídridas, siendo posible que grupos de ácido carboxílico libres o carboxilatos estén presentes además de las funciones anhídridas.

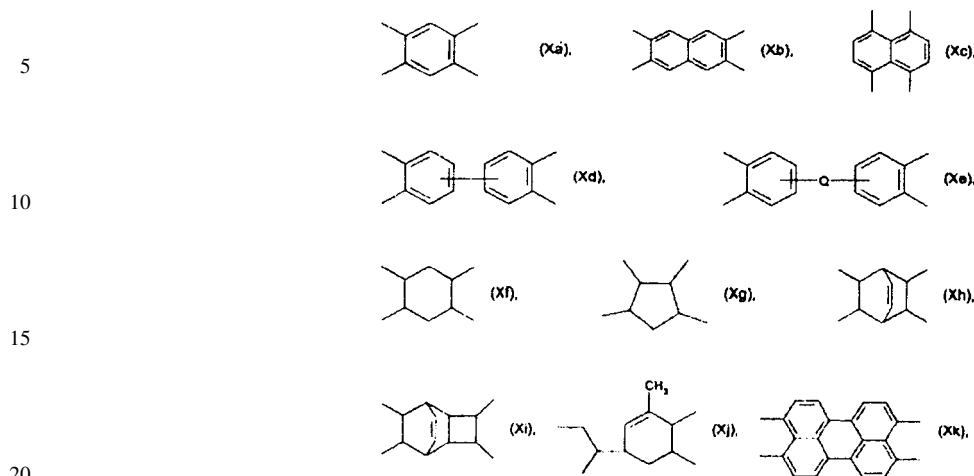
Se prefiere utilizar dianhídridos tetracarboxílicos.

Los dianhídridos tetracarboxílicos que pueden utilizarse dentro del alcance de este invento son los de fórmula



ES 2 277 295 T3

en donde R es alcantetrailo C₄-C₂₀ o un radical de las fórmulas (Xa)-(Xj)



25 en donde Q es -CH₂-, CH(CH₃)-, CH(CH₃)₂-, CH(CF₃)₂-, -S-, -O-, -SO₂-, -NHCO-, -CO- o >P(O)(alquilo C₁-C₂₀) y en donde los anillos aromáticos en las fórmulas (Va)-(Ve) están no sustituidos o sustituidos por uno o varios grupos alquilo C₁-C₆, grupos alcoxilo C₁-C₆ o átomos de halógeno.

30 En caso que R sea un radical alcantetrailo el dianhídrido tetracarboxílico puede ser, por ejemplo, dianhídrido butan-1,2,3,4-tetracarboxílico.

Los dianhídridos tetracarboxílicos son los que contienen anillos aromáticos.

35 Se prefiere particularmente el dianhídrido piromelítico, dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenontetracarboxílico, dianhídrido 3,3',4,4'-difeniltetracarboxílico y dianhídrido oxidiftálico.

40 Cuando sea apropiado es también posible utilizar una mezcla de dianhídridos tetracarboxílicos de diferente estructura.

Dianhídridos tetracarboxílicos individuales particularmente preferidos son: dianhídrido piromelítico, dianhídrido benzofenontetracarboxílico, dianhídrido 1,1,2,2-etantetracarboxílico, dianhídrido 1,2,3,4-ciclopentantetracarboxílico, dianhídrido difenilsulfontetracarboxílico, dianhídrido 5-(2,5-dioxotetrahydro-3-furanyl)-3-metil-3-ciclohexan-1,2-dicarboxílico, dianhídrido bis-(3,4-dicarbonacidfenil)éter, dianhídrido bis(3,4-ácido dicarboxílico fenil)tioéter, dianhídrido de biséter de bisfenol A, dianhídrido de 2,2-bis(3,4-fenil dicarboxílico)hexafluoro-propano, dianhídrido 2,3,6,7-naftalentetracarboxílico, dianhídrido de bis(3,4-ácido dicarboxílico fenil)sulfona, dianhídrido 1,2,5,6-naftalentetracarboxílico, dianhídrido de 2,2',3,3'-difeniltetracarboxílico, dianhídrido de biéter de hidroquinona, dianhídrido 3,4,9,10-perilentetracarboxílico, dianhídrido 1,2,3,4-ciclobutantetracarboxílico, dianhídrido 3,4-dicarboxi-1,2,3,4-tetrahydro-1-naftalensuccínico, dianhídrido biciclo(2,2)oct-7-en-2,3,5,6-tetracarboxílico, dianhídrido tetrahydrofuran-2,3,4,5-tetracarboxílico, dianhídrido 2,2-bis(3,4-dicarboxifenil)propano, dianhídrido 3,3',4,4'-difeniltetracarboxílico, dianhídrido 4,4'-oxidiftálico (ODPA), dianhídrido etilendiamintetracarboxílico (DDTAH), o una combinación de estos dianhídridos.

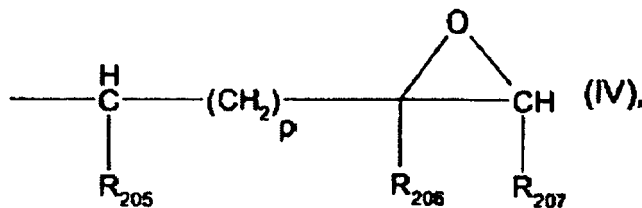
50 El compuesto polifuncional es, por ejemplo, un compuesto hidroxil polifuncional (poliol), un compuesto epoxi polifuncional, un compuesto amínico polifuncional (poliamina), un compuesto de aziridina polifuncional (poliaziridina), un compuesto de isocianato polifuncional (poliisocianato), un compuesto de oxazolina polifuncional (polioxazolina), un tioalcohol polifuncional o una combinación de estos compuestos.

55 Se prefiere utilizar un poliol constituido por fenoles y/o alcoholes conteniendo 3-10 grupos hidroxilo libres, un politol constituido por tiofenoles y/o tioalcoholes conteniendo 3-10 grupos tiol libres, una poliamina aromática y/o alifática conteniendo 3-10 grupos amino, una polioxazolina, una poliaziridina o un compuesto epoxi conteniendo por lo menos dos grupos epoxi.

60 Compuestos polifuncional, en particular difuncionales de la clase de los epóxidos en el sentido de este invento pueden tener una estructura alifática, aromática, cicloalifática, aralifática o heterocíclica; estos contienen grupos epoxi como grupos secundarios y estos grupos forman parte de un sistema de anillo alicíclico o heterocíclico. Los grupos epoxi se enlazan, de preferencia, como grupos glicidilo vía enlaces éter o éster a la molecular estante, o son derivados de N-glicidilo o aminas, amidas o imidas heterocíclicas. Epóxidos de este tipo son comúnmente conocidos y se encuentran en el comercio.

ES 2 277 295 T3

Los epóxidos contienen, por ejemplo, dos radicales epoxi, por ejemplo los de fórmula IV



cuyos radicales se enlazan directamente a átomos de carbono, oxígeno, nitrógeno o azufre, en donde, si R_{205} y R_{207} son hidrógeno, R_{206} es hidrógeno o metilo y $p=0$; o, si R_{205} y R_{207} juntos son $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ o $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, R_{206} es hidrógeno y $p=0$ o 1.

Ejemplos de epóxidos que pueden citarse son:

1. Diglicidil éster y di(β -metilglicidil)éster obtenible haciendo reaccionar un compuesto que contiene dos grupos carboxilo en la molécula con epiclorhidrina o glicerol diclorhidrina o β -metilepiclorhidrina. La reacción se lleva a cabo útilmente en presencia de bases.

Los compuestos que contienen dos grupos carboxilo en la molécula pueden ser ácidos dicarboxílicos alifáticos. Ejemplos de estos ácidos dicarboxílicos son ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico o ácido linoico dimerizado o trimerizado.

Sin embargo es también posible utilizare ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos, tal como ácido tetrahidroftálico, ácido 4-metiltetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico o ácido 4-metilhexahidroftálico.

Ácidos dicarboxílicos aromáticos pueden también utilizarse, tal como ácido ftálico o ácido isoftálico.

2. Diglicidil éter o di(β -metilglicidil)éster obtenible haciendo reaccionar un compuesto que contiene dos grupos hidroxilo alcohólicos libres y/o grupos hidroxilo fenólicos con una epiclorhidrina sustituida apropiadamente bajo condiciones alcalinas o en presencia de un catalizador ácido con tratamiento subsiguiente con álcali.

Esteres de este tipo se derivan, por ejemplo, de alcoholes acíclicos, tal como etilenglicol, dietilenglicol y poli(oxietilenglicoles superiores, propan-1,2-diol, o poli(oxipropilenglicoles, propan-1,3-diol, butan-1,4-diol, poli(oxitetrametilenglicoles, pentan-1,5-diol, hexan-1,6-diol, sorbitol y a partir de poliepiclorhidrinas.

Estos se derivan también, por ejemplo, de alcoholes cicloalifáticos tal como 1,2- o 1,4-dihidroxiciclohexano, bis(4-hidroxiciclohexil)metano, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano o 1,1-bis(hidroximetil)-ciclohex-3-eno, o tienen núcleos aromáticos tal como N,N-bis(2-hidroxi-etil)anilina o p,p'-bis(2-hidroxi-etilamino)difenilmetano.

Los epóxidos pueden derivarse también de fenoles mononucleares, por ejemplo de resorcinol, pirocatecol o hidroquinona; o se basan en fenoles polinucleares tal como sobre 4,4'-dihidroxidifenilo, bis(4-hidroxifenil)metano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona, 9,9'-bis(4-hidroxifenil)fluoreno, o en condensados, obtenidos bajo condiciones ácida, de fenoles con formaldehído tal como novolacas fenólicas.

3. Compuestos di(N-glicidilo son obtenibles, por ejemplo, mediante deshidrocloración de los productos de reacción de epiclorhidrina con aminas conteniendo dos átomos de aminohidrógeno. Estas aminas son, por ejemplo, anilina, toluidina, n-butilamina, bis(4-aminofenil)metano, m-xililendiamina o bis(4-metilaminofenil)metanol.

Los compuestos de di(N-glicidilo) incluyen también derivados de N,N'-diglicilo de ureas de cicloalquileo, tal como urea de etileno o urea de 1,3-propileno y derivados de N,N'-diglicidilo de hidantoinas, tal como 5,5-dimetilhidantoina.

4. Compuestos de di(S-glicidilo), tal como derivados de di-S-glicidilo, que se derivan de ditioles, tal como etan-1,2-ditiole o bis(4-mercaptopetilfenil)éster.

5. Epóxidos conteniendo un radical de la fórmula IV, en donde R_{205} y R_{207} juntos son $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ y n es 0, por ejemplo bis(2,3-epoxicicloopentil)éster, 2,3-epoxicicloopentil glicidil éter o 1,2-bis(2,3-epoxicicloopentiloxi)etano; epóxidos que contienen un radical de fórmula IV, en donde R_5 y R_7 juntos son $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ y n es 1, por ejemplo 3,4-epoxi-6-ácido metilciclohexancarboxílico-(3',4'-epoxi-6'-metilciclohexil) metil éster.

Debido a, por ejemplo, el proceso para su preparación, los epóxidos difuncionales antes citados pueden contener cantidades menores de componentes mono- o trifuncionales.

ES 2 277 295 T3

Se utilizan principalmente compuestos de diglicidilo que tienen estructuras aromáticas.

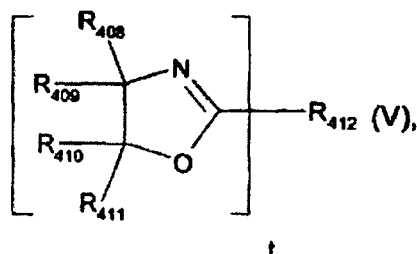
Quando sea apropiado es también posible utilizar una mezcla de epóxidos de estructura diferente. Por otra parte es también posible utilizar epóxidos tri- y polifuncionales como suplemento con el fin de obtener, si se desea, ramificaciones. Estos epóxidos son, por ejemplo, a) éteres diglicidilo líquidos de bisfenol A tal como Araldit®GY240, Araldit®GY250, Araldit®GY260, Araldit®GY266, Araldit®GY2600, Araldit®MY790; b) diglicidil éteres sólidos de bisfenol A tal como Araldit®GT 6071, Araldit®GT 7071, Araldit®GT 7072, Araldit®GT 6063, Araldit®GT 7203, Araldit®GT 6064, Araldit®GT 7304, Araldit®GT 7004, Araldit®GT 6084, Araldit®GT 1999, Araldit®GT 7077, Araldit®GT 6097, Araldit®GT 7097, Araldit®GT 7008, Araldit®GT 6099, Araldit®GT 6608, Araldit®GT 6609, Araldit®GT 6610; c) diglicidil éteres líquidos de bisfenol F tal como Araldit® GY 281, Araldit® GY 282, Araldit® PY 302, Araldit® PY 306; d) poliglicidil éteres sólidos de tetrafeniletano tal como resina CG Epoxy® 0163; e) poliglicidil éteres líquidos de novolaca de fenolformaldehído tal como EPN 1138, EPN 1139, GY 1180, PY 307; f) poliglicidil éteres sólidos y líquidos de novolaca de o-cresolformaldehído tal como ECN 1235, ECN 1273, ECN 1280, ECN 1299; g) glicidil éteres líquidos de alcoholes tal como Shell® glicidil éter 162, Araldit® DY 0390, Araldit® DY 0391; h) glicidil ésteres líquidos de ácidos carboxílicos tal como Shell® Cardura E tereftalato, trimelitato, Araldit® PY 284 o mezclas de glicidil ésteres aromáticos tal como Araldit®PY 910; i) resinas epoxi heterocíclicas sólidas (triglicidil isocianurato) tal como Araldit® PT810; j) resinas epoxi cicloalifáticas tal como Araldit® CY 179; k) N,N,O-triglicidil éteres líquidos de p-aminofenol tal como Araldit® MY 0510; l) tetraglicidil-4-4'-metilbenzammina o N,N,N',N'-tetraglicidildiaminofenilmetano tal como Araldit®MY 720, Araldit®MY 721.

Epóxidos difuncionales particularmente preferidos son diglicidil éteres basado en bisfenoles, por ejemplo basado en 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A), bis(4-hidroxifenil)sulfona (bisfenol S), mezclas de bis(orto/para-hidroxifenil)metanol (bisfenol F) o Araldit® MT 0163.

Epóxidos sólidos del diglicidil éter de bisfenol tipo A son muy particularmente preferidos, por ejemplo: Araldit® GT 6071, GT 7071, GT 7072, GT 6097 y GT 6099 o epóxidos líquidos del tipo de bisfenol F tal como Araldit® GY 281 o PY 306.

De preferencia se utiliza 0,01-5 partes, mas preferentemente 0,02 a 2 partes, mas preferentemente 0,05 a 1 parte, de un diepóxido basado en 100 partes de policondensado.

Compuestos polifuncionales, en particular trifuncionales, de la clase de las oxazolinas en el sentido de este invento son conocidos y se describen, entre otros, en EP-A-0583807 y son, por ejemplo, compuestos de la fórmula V



en donde R_{408} , R_{409} , R_{410} y R_{411} son cada uno, independientemente, hidrógeno, halógeno, alquilo C_1-C_{20} , cicloalquilo C_4-C_{15} , fenilo no sustituido o sustituido por alquilo C_1-C_4 ; alcóxilo C_1-C_{20} o carboxialquilo C_2-C_{20} , si $t = 3$,

R_{412} es un radical alifático trivalente lineal, ramificado o cíclico conteniendo 1 a 18 átomos de carbono que puede estar interrumpido por oxígeno, azufre o

$$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} - R_{413} \\ \diagdown \end{array},$$

o R_{412} es también un bencentríol no sustituido o sustituido por alquilo C_1-C_4 ,

R_{412} es un radical alifático divalente lineal, ramificado o cíclico conteniendo 1 a 18 átomos de carbono que puede estar interrumpido por oxígeno, azufre o

$$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} - R_{413} \\ \diagdown \end{array},$$

o R_{412} es también un fenileno no sustituido o sustituido por alquilo C_1-C_4 , R_{413} es alquilo C_1-C_8 y t es 2 o 3.

Halógeno es, por ejemplo, flúor, cloro, bromo o yodo. Se prefiere particularmente cloro.

ES 2 277 295 T3

Alquilo conteniendo hasta 20 átomos de carbono es un radical ramificado o no ramificado, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, ter-butilo, 2-etilbutilo, -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-etilhexilo, 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, octadecilo, eicosilo o docosilo. Un significado preferido de R₈, R₉, R₁₀ y R₁₁ es alquilo C₁-C₁₂, en particular alquilo C₁-C₈, por ejemplo alquilo C₁-C₄.

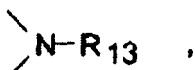
Cicloalquilo C₄-C₁₅, en particular cicloalquilo C₅-C₁₂ es, por ejemplo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo o ciclododecilo. Se prefiere cicloalquilo C₅-C₈, en particular ciclohexilo.

Fenilo sustituido por alquilo C₁-C₄ que contiene, de preferencia, 1 a 3, mas preferentemente 1 o 2, grupos alquilo es, por ejemplo, o-, m- o p-metilfenilo, 2,3-dimetilfenilo, 2,4-dimetilfenilo, 2,5-dimetilfenilo, 2,6-dimetilfenilo, 3,4-dimetilfenilo, 3,5-dimetilfenilo, 2-m etil-6-etilfenilo, 4-ter-butilfenilo, 2-etilfenilo o 2,6-dietilfenilo.

Alcoxilo conteniendo hasta 20 átomos de carbono es un radical ramificado o no ramificado, por ejemplo metoxilo, etoxilo, propoxilo, isopropoxilo, n-butoxilo, isobutoxilo, pentoxilo, isopentoxilo, hexoxilo, heptoxilo, octoxilo, deciloxilo, tetradeciloxilo, hexadeciloxilo u octadeciloxilo. Un significado preferido de R₈, R₉, R₁₀ y R₁₁ es alcoxilo conteniendo 1 a 12 átomos de carbono, de preferencia 1 a 8, por ejemplo 1 a 4.

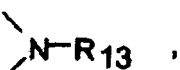
Carboxialquilo conteniendo 2 hasta 20 átomos de carbono es un radical ramificado o no ramificado, por ejemplo carboximetilo, carboxietilo, carboxipropilo, carboxibutilo, carboxipentilo, carboxihexilo, carboxiheptilo, carboxioctilo, carboxinonilo, carboxidecilo, carboxiundecilo, carboxidodecilo, 2-carboxi-1-propilo, 2-carboxi-1-butilo o 2-carboxi-1-pentilo. Un significado preferido de R₈, R₉, R₁₀ y R₁₁ es carboxialquilo C₂-C₁₂, en particular carboxialquilo C₂-C₈, por ejemplo caboxialquilo C₂-C₄.

Un radical alifático trivalente lineal, ramificado o cíclico conteniendo 1 a 18 átomos de carbono, cuyo radical puede

estar interrumpido por oxígeno, azufre o 

significa que los tres sitios de enlace pueden estar en el mismo átomo o en átomos diferentes. Ejemplos son metantriilo, 1,1,1-etantriilo, 1,1,1-propantriilo, 1,1,1-butantriilo, 1,1,1-pentantriilo, 1,1,1-hexantriilo, 1,1,1-heptantriilo, 1,1,1-octantriilo, 1,1,1-nonantriilo, 1,1,1-decantriilo, 1,1,1-undecantriilo, 1,1,1-dodecantriilo, 1,2,3-propantriilo, 1,2,3-butantriilo, 1,2,3-pentantriilo, 1,2,3-hexantriilo, 1,1,3-ciclopentantriilo, 1,3,5-ciclohexantriilo, 3-oxo-1,1,5-pentantriilo, 3-tio-1,1,5-pentantriilo o 3-metilamino-1,1,5-pentantriilo.

Un radical alifático divalente lineal, ramificado o cíclico conteniendo 1 a 18 átomos de carbono, cuyo radical puede

estar interrumpido por oxígeno, azufre o 

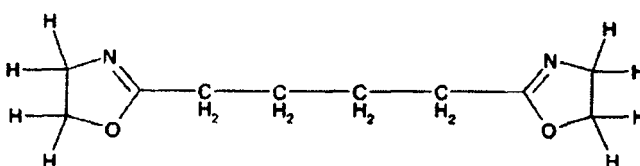
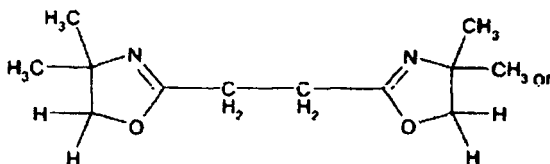
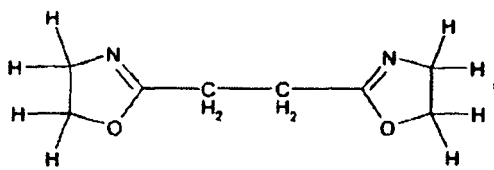
significa que los dos sitios de enlace pueden estar en el mismo átomo o en átomos diferentes. Ejemplos son metileno, etileno, propileno, butileno, pentileno, hexileno, heptileno, octileno, nonileno, decileno, undecileno o dodecileno.

Bencentriilo no sustituido o sustituido por alquilo C₁-C₄ que contiene de preferencia 1 a 3 grupos alquilo, mas preferentemente 1 o 2, es, por ejemplo 1,2,4-bencentriilo, 1,3,5-bencentriilo, 3-metil-1,2,4-benzoltriilo o 2-metil-1,3,5-bencentriilo. Se prefiere particularmente 1,2,4-bencentriilo o 1,3,5-bencentriilo.

Compuestos particularmente interesantes son los de fórmula V, en donde R₈, R₉, R₁₀ y R₁₁ son cada uno, independientemente, hidrógeno o alquilo C₁-C₄, y R₁₂ es 1,2,4-bencentriilo o 1,3,5-bencentriilo.

Especialmente interesantes son compuestos de fórmula V, tal como 2,2',2''-(1,3,5-benzoltriil)-tris-2-oxazolina; 2,2',2''-(1,2,4-benzoltriil)-tris-4,4-dimetil-2-oxazolina; 2,2',2''-(1,3,5-benzoltriil)-tris-4,4-dimetil-2-oxazolina; 2,2',2''-(1,2,4-benzoltriil)-tris-5-metil-2-oxazolina; o 2,2',2''-(1,3,5-benzoltriil)-tris-5-metil-2-oxazolina.

Compuestos difuncionales preferidos de la clase de las bisoxazolininas en el sentido de este invento se describen por T. Loontjens *et al.*, Macromol. Chem., Macromol. Symp. 75, 211-216 (1993) y son, por ejemplo, compuestos de las fórmulas



Compuestos polifuncionales, en particular difuncionales, de la clase de los isocianatos en el sentido de este invento son conocidos y son, por ejemplo, compuestos de la fórmula VII



en donde R_{23} es alquileo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ o polimetileno, arileno, aralquileo o cicloalquileo. Diisocianatos preferidos son tetrametilendiisocianato, hexametildiisocianato, dodecametilendiisocianato, eicosan-1,20-diisocianato, 4-butilhexametildiisocianato, 2,2,4- o 2,4,4-trimetilhexametildiisocianato, $\text{OCN}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NCO}$, toluen-2,4-diisocianato, p-fenildiisocianato, xilildiisocianato, 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato, naftalendiisocianato, sulfonildiisocianato, 3,3'-, 4,4'- y 3,4'-diisocianatos de difenilmetano, 2,2-difenilpropano y difenil éter, 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianatodifenilo, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianatodifenilo y 4,4'-diisocianatodifenilmetano.

Los diisocianatos antes expuestos se encuentran en el comercio o pueden prepararse a partir de aminas que se encuentran en el comercio.

Es también posible utilizar generadores de diisocianato, tal como uretanos poliméricos, dímeros uretdion y oligómeros superiores, polímeros de cianurato, uretanos y uretanos poliméricos de polímeros de cianurato y aductos térmicamente disociables de bases Schiff.

Compuestos polifuncionales de la clase de los alcoholes en el sentido de este invento son conocidos y son, por ejemplo, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, bistrimetilolpropano, bistrimetiloleto, tris-metilolpropano, sorbitol, maltita, isomaltita, lactita, licasine, manitol, lactosa, leucrosa, tris(hidroxietyl)isocianurato, palatinita, tetrametilolciclohexanol, tetrametilolciclopentanol, tetrametilolciclopiranol, glicerol, diglicerol, poliglicerol o 1-0- α -D-glicopiranosil-D-manitoldihidrato, 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etanol, 4,6-dimetil-2,4,6-tris(4-hidroxifenil)heptano, 2,2-bis(4-(4-hidroxifenil)ciclohexil)propano, 1,3,5-trihidroxibenceno, 1,2,3-trihidroxibenceno, 1,4-bis(4-hidroxifenil)-fenil-benceno, 2,3,4-trihidroxiacetofenona, ácido 2,3,4-trihidroxibenzoico, 2,3,4-trihidroxibenzofenona, 2,3,4,4'-trihidroxibenzofenona, 2',4',6'-trihidroxi-3-(4-hidroxifenil)propiofenona, pentahidroxi-flavona, 3,4,5-trihidroxi-pirimidina, 3,4,5-trihidroxifenilmetilamina, tetrahidroxi-1,4-quinonhidrato, 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona o 1,2,5,8-tetrahidroxiantraquinona. Se prefiere pentaeritritol, dipentaeritritol y tris(hidroxietyl)isocianurato.

De preferencia el poliál es glicerol o pentaeritritol; el compuesto epoxi es triglicidil éter de aminofenol, triglicidil éter del ácido trimelítico o Araldit MT 0163; la oxazolona es 2,2'-bis(4H-3,1-benzoxazol-4-ona), la poliamina es 2-aminomalonamina, 1,2,3-triaminopropano, triaminobenceno, triaminotolueno, triaminoanisol, triaminonaftaleno, triaminopiridina, triaminopirimidina, tetraaminopirimidin, tetraaminobenceno, tetraaminodifenilo, tetraaminodifenilsulfona, hexaaminodifenilo, triaminciclopropano; la poliaziridina es óxido de tris[1-(2-metil)aziridinil]fosfina, y el politolil es 1,2,3-trimercaptopropano, trimercaptobenceno o trimercaptoanilina.

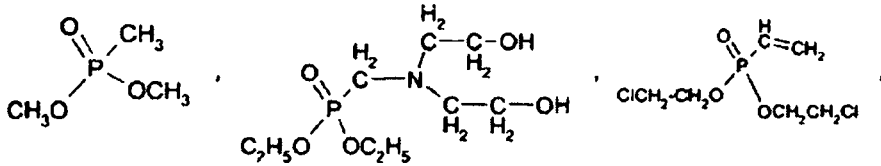
Este invento es también de interés en el caso de reciclados de poliéster tal como se recuperan de desechos de producción, recogidas de material útil o mediante los llamados retornables obligatorios, por ejemplo de la industrial del automóvil o del área de electrónicos. Los reciclados de policondensado son en este caso en muchas formas dañados térmica y/o hidrolíticamente. Estos reciclados pueden contener también adicionalmente cantidades subordinadas de

ES 2 277 295 T3

mezclas de plásticos de diferente estructura, por ejemplo poliolefinas, poliuretanos, ABS o PVC. Además estos reciclados pueden contener también mezclas debido a impurezas corrientes, tal como residuos de colorantes, adhesivos, medios de contacto o pinturas, vestigios de metal, agua, agentes operativos o sales inorgánicas.

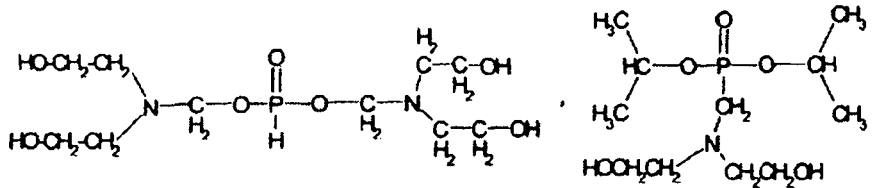
5 Los fosfonatos de fórmula (I) son conocidos y pueden prepararse de conformidad con métodos corrientes, tal como, por ejemplo, se describe en US 4 778 840. Sin embargo existen otros fosfonatos apropiados, que se exponen a continuación.

10



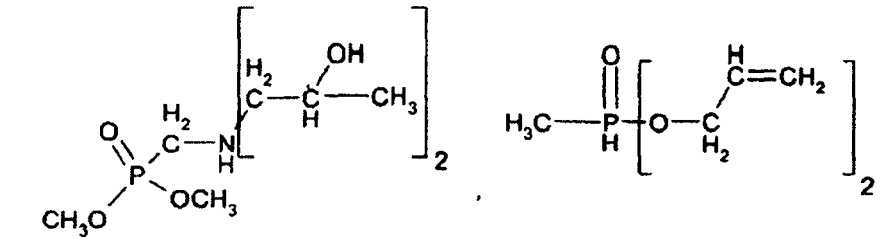
15

20



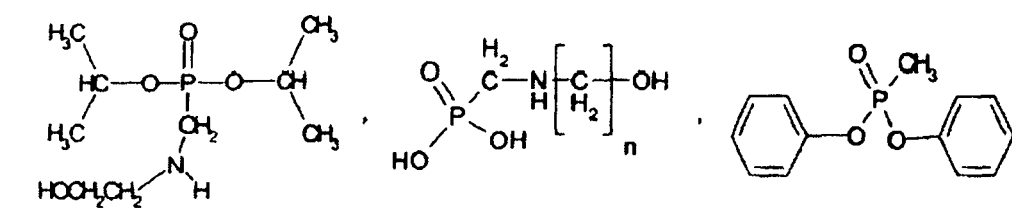
25

30



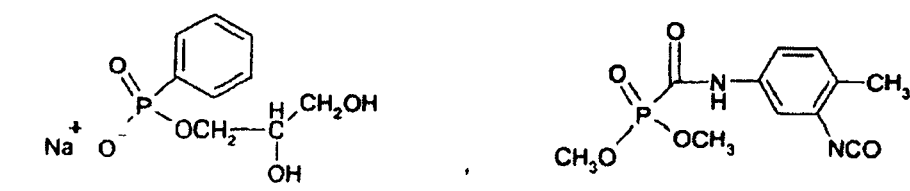
35

40



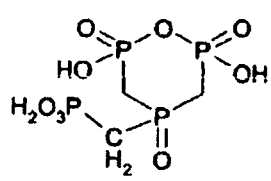
45

50



55

60



65

ES 2 277 295 T3

Se prefiere particularmente ésteres de ácido hidroxifenilalquilfosfónicos estéricamente impedidos o semiésteres, tal como los conocidos por US 4 778 840.

Ejemplos para los sustituyentes de los compuestos de fórmula (I) se dan a continuación.

Halógeno es flúor, cloro, bromo o yodo.

Sustituyentes de alquilo conteniendo hasta 18 átomos de carbono son radicales apropiadamente tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo y octilo, estearilo y también isómeros ramificados correspondientes; se prefiere alquilo C₂-C₄ e isoctilo.

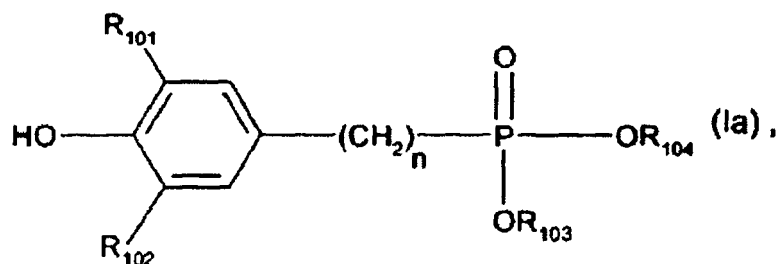
Fenilo sustituido por alquilo C₁-C₄ o naftilo que contiene, de preferencia 1 a 3 grupos alquilo, mas preferentemente 1 o 2, es por ejemplo o-, m- o p-metilfenilo, 2,3-dimetilfenilo, 2,4-dimetilfenilo, 2,5-dimetilfenilo, 2,6-dimetilfenilo, 3,4-dimetilfenilo, 3,5-dimetilfenilo, 2-metil-6-etilfenilo, 4-ter-butilfenilo, 2-etilfenilo, 2,6-dietilfenilo, 1-metilnaftilo, 2-metilnaftilo, 4-metilnaftilo, 1,6-dimetilnaftilo o 4-ter-butilnaftilo.

Ciclohexilo sustituido por alquilo C₁-C₄ que contiene, de preferencia, 1 a 3 radicales de grupo alquilo ramificado o no ramificado, mas preferentemente 1 o 2, es, por ejemplo, ciclopentilo, metilciclopentilo, dimetilciclopentilo, ciclohexilo, metilciclohexilo, dimetilciclohexilo, trimetilciclohexilo o terbutilciclohexilo.

Un catión metálico mono-, di-, tri- o tetra-valente es de preferencia un metal alcalino, metal alcalinotérreo, catión de metal pesado o aluminio, por ejemplo Na⁺, K⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, Ba⁺⁺, Zn⁺⁺, Al⁺⁺⁺, o Ti⁺⁺⁺⁺. Se prefiere en particular Ca⁺⁺. Los compuestos preferidos de fórmula I son los que contienen por lo menos un grupo ter-butílico como R₁ o R₂. Compuestos muy particularmente preferidos son aquellos en donde R₁ y R₂ son al mismo tiempo ter-butilo.

n es de preferencia 1 o 2 y, en particular 1.

Por ejemplo el fosfonato tiene la fórmula Ia



R₁₀₁ es H, isopropilo, ter-butilo, ciclohexilo, o ciclohexilo que está sustituido por 1-3 grupos de alquilo C₁-C₄,

R₁₀₂ es hidrógeno, alquilo C₁-C₄, ciclohexilo o ciclohexilo que está sustituido por 1-3 grupos de alquilo C₁-C₄,

R₁₀₃ es H, alquilo C₁-C₂₀, fenilo no sustituido o alquilo C₁-C₄ sustituido o naftilo,

R₁₀₄ es hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀, fenilo no sustituido o alquilo C₁-C₄ sustituido o naftilo; o M^{r+}/r,

M^{r+} es un catión de metal r-valente,

r es 1, 2, 3 o 4; y

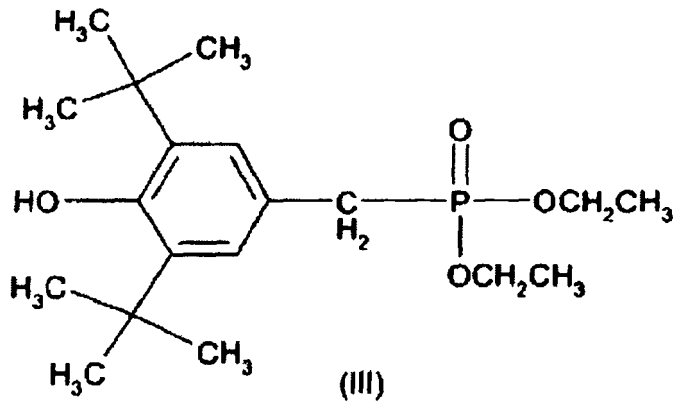
n es 1, 2, 3, 4, 5 o 6;

De preferencia el fosfonato tiene la fórmula III, IV, V, VI o VII

5

10

15

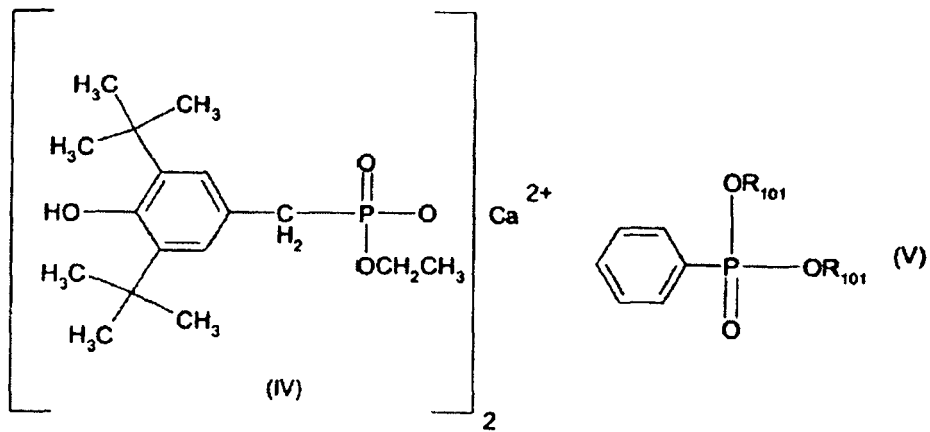


20

25

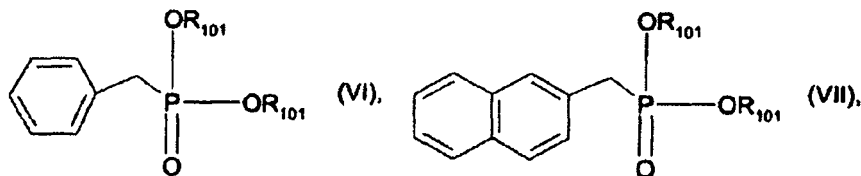
30

35



40

45



en donde el R_{101} son cada uno independientemente uno de otro hidrógeno o M^{+}/r ;

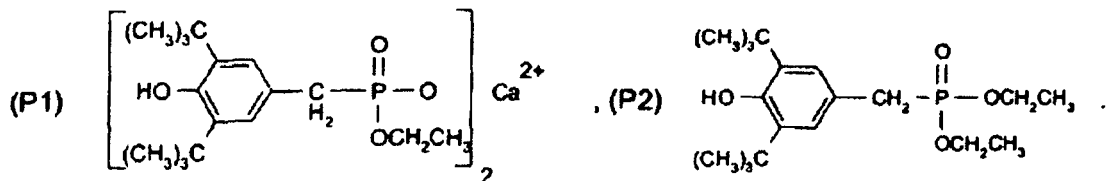
50

En general se prefiere un procedimiento en donde adiciona un compuesto de fórmula I) como componente a1).

Ejemplos específicos de compuestos de fórmula (I) son de la fórmula P1 o P2

55

60



Un ejemplo específico de un compuesto de fórmula (II) es ácido bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfónico.

65

Los agentes de blanqueo fluorescentes de fórmulas (1)-(8) son en su mayoría productos del comercio o pueden prepararse como se describe, por ejemplo, en Fluorescent Whitening Agents, editado por R. Anliker and G. Müller, Georg Thieme, 1975. En particular los de fórmula (1) pueden prepararse bajo condiciones de reacción conocidas

ES 2 277 295 T3

haciendo reaccionar cloruro cianúrico con los ácidos aminoestilbensulfónicos correspondientes y un compuesto amino que es apto para introducir un grupo R₁, y con un compuesto que sea capaz de introducir un grupo R₂, en donde R₁ y R₂ son como se ha definido antes.

5 Los agentes de blanqueo fluorescentes que pueden utilizarse ventajosamente en el presente invento se exponen a título de ejemplo en la Tabla 1 siguiente:

Tabla 1: Compuesto de fórmula	
(9)	
(10)	
(11)	

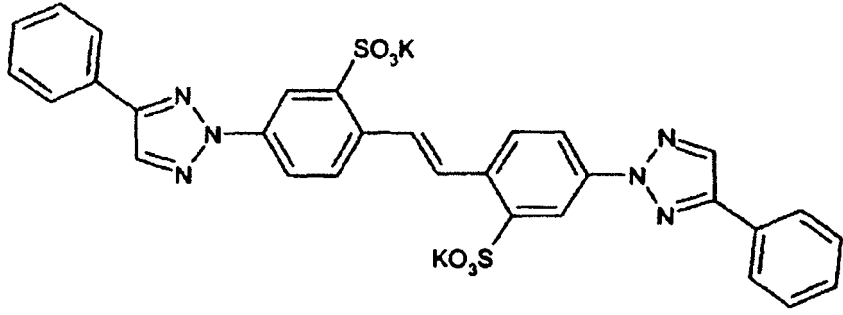
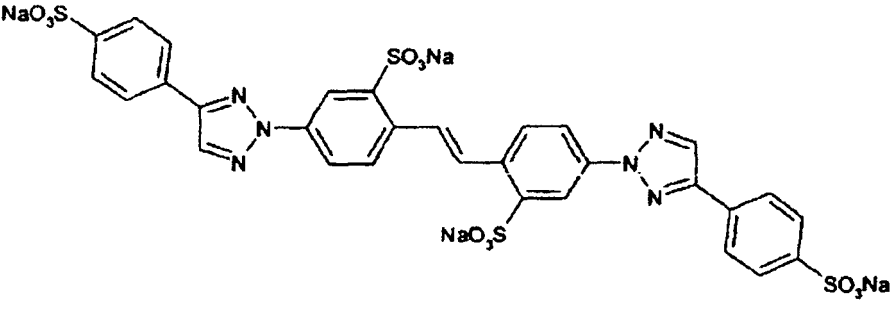
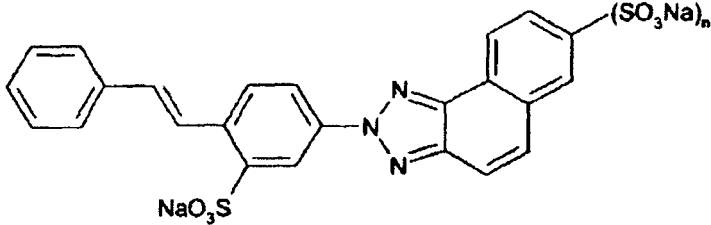
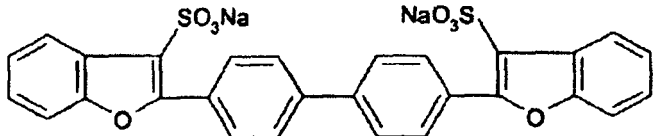
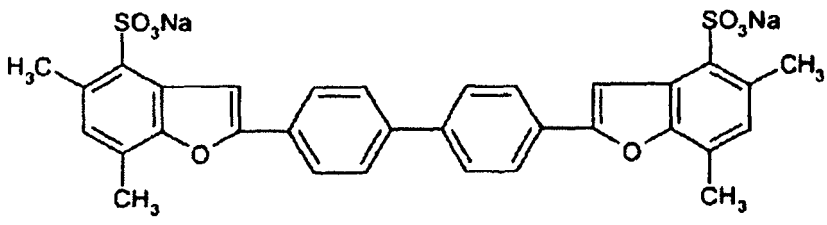
(Continuación)

Tabla 1:	
Compuesto de fórmula	
(12)	<p>Chemical structure (12) is a bis-phenol compound. It features two phenyl rings connected by a central trans-stilbene-like bridge. Each phenyl ring has a sodium sulfonate group (SO_3Na) and a phenylamino group ($\text{NH-C}_6\text{H}_5$). The left phenyl ring is also substituted with a methylamino group ($\text{H}_3\text{C-NH-}$) and a hydroxyethylamino group ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{-NH-}$). The right phenyl ring is similarly substituted with a methylamino group ($\text{CH}_3\text{-NH-}$) and a hydroxyethylamino group ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{-NH-}$).</p>
(13)	<p>Chemical structure (13) is a bis-phenol compound. It features two phenyl rings connected by a central trans-stilbene-like bridge. Each phenyl ring has a sodium sulfonate group (SO_3Na) and an ethylamino group ($\text{NH-C}_2\text{H}_5$).</p>
(14)	<p>Chemical structure (14) is a bis-phenol compound. It features two phenyl rings connected by a central trans-stilbene-like bridge. Each phenyl ring has a sodium sulfonate group (SO_3Na) and a morpholinyl group ($\text{N-C}_4\text{H}_8\text{O}$). The left phenyl ring also has a methoxy group ($\text{H}_3\text{C-O-}$).</p>

(Continuación)

Tabla 1:	
Compuesto de fórmula	
(15)	
(16)	
(17)	
(18)	
(19)	

(Continuación)

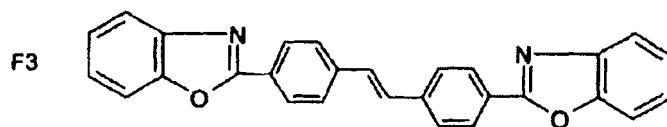
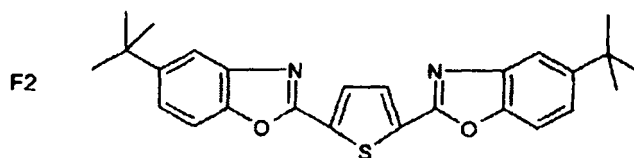
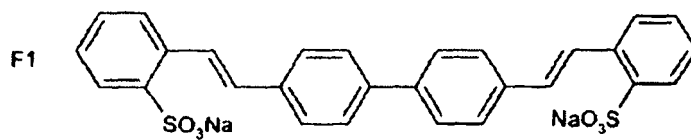
Tabla 1:	
Compuesto de fórmula	
(20)	
(21)	
(22)	
(23)	
(24)	

ES 2 277 295 T3

(Continuación)

Tabla 1:	
Compuesto de fórmula	
(25)	
(26)	

Se da preferencia a un procedimiento en donde los compuestos de las fórmulas 1-8 son los compuestos



En una modalidad específica del invento los compuestos de la fórmula (I) o (II) se adicionan en una cantidad de 0,01 a 5%, de preferencia de 0,05 a 1% en peso, basado en el peso del policondensado.

Por ejemplo la relación ponderal de los compuestos de conformidad con la fórmula (I) y/o (II) frente a los compuestos de fórmulas 1-8 es de 50:1 a 1:1.

Por ejemplo el proceso de fusión se lleva a cabo de modo que la temperatura de masa máxima de la fusión sea entre 170° y 320°C.

El procesado del policondensado en la fusión significa calentamiento por encima del punto de fusión o temperatura de transición vítrea usualmente llevado a cabo con agitación hasta que la mezcla es homogénea. La temperatura depende en este caso del policondensado utilizado, por ejemplo:

- 260 a 290°C para PET de calidad fibra y película
- 270 a 310°C para PET calidad botella e hilado industrial

ES 2 277 295 T3

- 240 a 290°C para PBT
- 170 a 240°C para calidades de PET amorfos
- 5 - 220 a 280°C para elastómeros termoplásticos a base de poliésteres
- 280 a 320°C para PC
- 270 a 290°C para PA 6.6
- 10 - 240 a 270°C para PA 6

La temperatura de procesamiento apropiada en dependencia del tipo y calidad de los policondensados puede hallarse en "Kunststoff Taschenbuch" 21ª edición, editado por H. Saechling, Carl Hanser Verlag 1979.

15 La incorporación puede llevarse a cabo en cualquier contenedor calentable equipado con un 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. No es importante si el proceso tiene lugar en una atmósfera inerte o en presencia de oxígeno.

20 La adición del aditivo o mezcla aditiva al policondensado puede llevarse a cabo en todas las máquinas de mezclado usuales en donde se funde el policondensado y mezcla con los aditivos. Las máquinas apropiadas son conocidas por el experto en el arte. Estas son predominantemente mezcladoras, amasadoras y extrusoras.

25 Máquinas de procesamiento particularmente preferidas son extrusoras de un solo tornillo, extrusoras de doble tornillo contragiratorios o cogiratorios, extrusoras de engranaje planetario, extrusoras de anillo o coamasadoras. También es posible utilizar máquinas de procesamiento proporcionadas con por lo menos un compartimiento de separación de gas al que puede aplicarse vacío.

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

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

En caso de adicionarse una pluralidad de componentes estos pueden premezclarse o adicionarse individualmente.

40 Los aditivos del invento y otros aditivos adicionales o catalizadores pueden adicionarse durante cualquier etapa de la síntesis del policondensado, por ejemplo dentro de la preparación inicial de la mezcla monomérica, durante la formación de oligómeros o durante la policondensación en fusión. Los aditivos pueden adicionarse tal cual o disueltos o dispersados en un medio líquido o sólido. El medio líquido o sólido puede ser, por ejemplo, monómeros o catalizadores. La adición puede llevarse a cabo a temperatura y presión ambiente, o a temperaturas y presiones ajustadas a las necesidades del proceso de producción. En procesos de partidas los aditivos se adicionan ventajosamente por partidas, en procesos de producción en continuo los aditivos pueden adicionarse en porciones o partidas o de modo continuo.

45 Los aditivos del invento y otros aditivos opcionales pueden adicionarse también al policondensado en forma de una partida maestra ("concentrado") que contenga los componentes en una concentración de, por ejemplo, alrededor de 1% a alrededor de 40% y de preferencia de 23% a alrededor del 20% en peso incorporado en un policondensado. El policondensado no debe ser necesariamente de estructura idéntica al policondensado en donde los aditivos se adicionan finalmente. En estas operaciones los policondensados pueden utilizarse en forma de polvo, gránulos, soluciones, suspensiones o en forma de latices.

55 La incorporación puede tener lugar antes o durante la operación de moldeo, o aplicando el compuesto disuelto o dispersado al policondensado, con o sin evaporación subsiguiente del disolvente.

60 El aparato de procesamiento es, de preferencia, una extrusora de un solo tornillo, extrusora de doble tornillo, extrusora de engranajes planetarios, extrusora de anillo o Ko-amasadora que tiene opcionalmente una zona de aireación a la que se aplica baja presión.

65 Un procedimiento preferido es aquel que comprende aplicar una baja presión o inferior a 250 mbar, de preferencia particularmente inferior a 100 mbar y, muy particularmente, de preferencia, inferior a 50 mbar, a la zona de aireación.

Otro procedimiento preferido es aquel en donde el aparato de procesamiento es una extrusora de doble tornillo estrechamente interengranado o extrusora de anillo con tornillos que giran en la misma dirección y con una sección de

ES 2 277 295 T3

alimentación, una sección de transición, por lo menos una zona de aireación y una zona de dosificación, separándose la zona de aireación de la sección de transición o de otra zona de aireación mediante un tapón fusible. Esta separación vía un tapón fusible puede efectuarse, por ejemplo, mediante una combinación de un elemento amasador y un elemento de tornillo de retorno.

5

El aparato de procesado tiene, de preferencia, 1-4 zonas de aireación, en particular, de preferencia, 1-3.

El procedimiento se lleva a cabo, usualmente, bajo presión normal. Tiempos de procesado típicos se encuentran entre 10 segundos y 10 minutos.

10

Otro aspecto del invento es un policondensado obtenible en un proceso como se ha descrito antes.

Otros aspectos son una composición que comprende un policondensado y

15

a1) un compuesto de fórmula (I); o

a2) un compuesto de fórmula (II); o

20

a3) un compuesto de fórmula (I) y (II) y

b) un compuesto de las fórmulas 1-8 como se describe en proceso anterior; y

el uso de una mezcla de

25

a1) un compuesto de fórmula (I); o

a2) un compuesto de fórmula (II); o

a3) un compuesto de fórmula (I) y (II) y

30

b) un agente de blanqueo fluorescente elegido del grupo constituido por un compuesto de conformidad con las fórmulas 1-8 o una mezcla respectiva para mejorar el color y brillo de un policondensado durante la reacción de policondensación.

35

Se prefiere que no esté todavía presente catalizador de condensación conteniendo Al o haya sido utilizado para la producción del policondensado.

Las definiciones y preferencias antes dadas para el proceso son aplicables también para los otros aspectos del invento.

40

Pueden estar presentes otros aditivos en el policondensado en adición a la nueva mezcla de aditivos citada. Ejemplos de estos aditivos se exponen a continuación.

1. *Antioxidantes*

45

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-metoximetilfenol, nonilfenoles que son lineales o ramificados en las cadenas laterales, por ejemplo 2,6-di-nonil-4-metilfenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metilundec-1'-il)-fenol, 2,4-di-metil-6-(1'-metilheptadec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metiltridec-1'-il)fenol y sus mezclas.

50

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

55

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-octadec-ciclohexifenol, 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.

60

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

65

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

ES 2 277 295 T3

1.6. *Alquilidienbisfenoles*, por ejemplo 2,2'-metilenbis(6-ter-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilenbis(6-ter-butil-4-etilfenol), 2,2'-metilenbis[4-metil-6-(alfa-metilciclohexil)fenol], 2,2'-metilenbis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metilenbis(6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metilenbis(4,6-di-ter-butilfenol), 2,2'-etilidienbis(4,6-di-ter-butilfenol), 2,2'-etilidienbis(6-ter-butil-4-isobutilfenol), 2,2'-metilenbis[6-(alfa-metilbencil)-4-nonilfenol], 2,2'-metilenbis[6-(alfa,alfa-dimetilbencil)-4-nonil-fenol], 4,4'-metilenbis(2,6-di-ter-butilfenol), 4,4'-metilenbis(6-ter-butil-2-metilfenol), 1,1-bis(5-ter-butil-4-hidroxi-2-metil-fenil)butano, 2,6-bis(3-ter-butil-5-metil-2-hidroxibencil)-4-metilfenol, 1,1,3-tris(5-ter-butilo-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 1,1-bis(5-ter-butil-4-hidroxi-2-metil-fenil)-3-n-dodecilmercaptobutano, bis[3,3-bis(3'-ter-butil-4'-hidroxifenil)-butirato] de etilenglicol, bis(3-ter-butil-4-hidroxi-5-metil-fenil)diciclopentadieno, 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-mercaptobutano, 1,1,5,5-tetra-(5-ter-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)pentano.

1.7. *Compuestos O-, N- y S-bencilo*, por ejemplo 3,5,3',5'-tetra-ter-butil-4,4'-dihidroxidibencil éter, octadecil-4-hidroxi-3,5-dimetilbencilmercaptoacetato, tridecil-4-hidroxi-3,5-di-ter-butilbencilmercaptoacetato, tris(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)amina, bis(4-ter-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)ditiotereftalato, bis(3,5-di-ter-butil-4-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-dodecilmercaptoetil-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 hidroxibencilicos aromáticos*, por ejemplo 2,3,5-tris-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno, 1,4-bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)-2,3,5,6-tetrametilbenceno, 2,4,6-tris(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)-fenol.

1.10. *Compuestos triazínicos*, por ejemplo 2,4-bis(octilmercapto)-6-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenoxi)-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenoxi)-1,2,3-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)-isocianurato, 1,3,5-tris(4-ter-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)isocianurato, 2,4,6-tris(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifeniletil)-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hexahidro-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris-(3,5-di-ciclohexil-4-hidroxibencil)isocianurato.

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

1.12. *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, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilen-glicol, pentaeritritol, tris(hidroxietyl)isocianuarato, N,N'-bis(hidroxietyl)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexandiol, tri-metilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]octano.

1.13. *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, neo-pentil glicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxietyl)-isocianuarato, diamida de ácido N,N'-bis(hidroxietyl)oxálico, 3-tiaundecanol, 3-tia-pentadecanol, trimetilhexandiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.

1.14. *Esteres de ácido beta-(3,5-diciclohexil-4-hidroxi-fenil)propiónico* con alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexandiol, 1,9-nonandiol, etilenglicol, 1,2-propandiol, neopentil-glicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxietyl)iso-cianurato, N,N'-bis(hidroxietyl)-oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexandiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octano.

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

1.16. *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)etil]oxamida (Naurgard^RXL-1 suministrado por Uniroyal).

1.17. *Ácido ascórbico* (vitamina C)

1.18. *Antioxidantes amínicos*, por ejemplo N,N'-di-isopropil-p-fenilendiamina, N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, N,N'-bis-(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-etil-3-metil-pentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-metilheptil)-p-fenilendiamina, N,N'-dicrolohexil-p-fenilendiamina, N,N'-difenil-p-fenilendiamina, N,N'-bis(2-naftil)-p-fenilendiamina, 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-toluensulfamoil)-difenilamina, N,N'-dimetil-N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, difenilamina, N-alildifenilamina, 4-isopropoxi-difenilamina, N-fenil-1-naftilamina, N-(4-ter-octilfenil)-1-naftilamina, N-fenil-2-naftilamina, difenilamina octilada, por ejemplo p,p'-di-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(fenilamino)propano, (o-tolil)biguanida, bis[4-(1',3'-dimetilbutil)fenil]amina, N-fenil-1-naftilamina ter-octilada, una mezcla de ter-butil/teroctildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de nonildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de dodecildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de isopropil/isohehexildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de ter-butil/difenilaminas mono- y dialquiladas, 2,3-dihidro-3,3-dimetil-4H-1,4-benzotiazina, fenotiazina, una mezcla de ter-butil/ter-octilfenotiazinas mono- y dialquiladas, una mezcla de ter-octilfenotiazinas mono- y dialquiladas, N-alilfenotiazina, N,N,N',N'-tetrafenil-1,4-diaminobut-2-eno, N,N-bis-(2,2,6,6-tetra-metilpiperid-4-il-hexametilendiamina, bis(2,2,6,6-tetra-metilpiperid-4-il)-sebacato, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ona, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol.

20 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)-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-isoctiloxicarboniletil)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-carboniletil)-2'-hidroxifenil]-2H-benzotriazol con polietilenglicol 300; [R-CH₂CH₂-COO-CH₂CH₂]₂- en donde R = 3'-ter-butil-4'-hidroxi-5'-2H-benzotriazol-2-ilfenilo, 2-[2'-hidroxi-3'-(alfa,alfa-dimetil-bencil)-5'-(1,1,2,2-tetra-metilbutil)-fenil]-benzotriazol; 2-[2'-hidroxi-3'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-5'-(alfa,alfa-dimetil-bencil)-fenil]benzotriazol.

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

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

2.4. *Acrilatos*, por ejemplo alfa-ciano-beta,beta-difenil-acrilato de etilo, alfa-ciano-beta,beta-difenilacrilato de isoocitilo, alfa-carbometoxicinamato 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-ciclohexildietanolamina, dibutil-ditiocarbamato de níquel, sales de níquel de ésteres monoalquílicos, por ejemplo del éster metílico o etílico, del ácido 4-hidroxi-3,5-di-ter-butyl-bencilfosfónico, complejos de níquel de cetoximas, tal como de 2-hidroxi-4-metilfenilundecil cetoxima, complejos de níquel de 1-fenil-4-lauroil-5-hidroxipirazol, 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-tetrametil-4-piperidil)succinato, bis(1,2,2,6,6-pentametil(4-piperidil)sebacato, bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-sebacato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil) n-butyl-3,5-di-ter-butyl-4-hidroxibencilmalonato, el condensado de 1-(2-hidroxi-etil)-2,2,6,6-tetra-metil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico, condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-hexametilendiamina y 4-ter-octilamino-2,6-di-cloro-1,3,5-triazina, tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-nitrilo-triacetato, tetrakis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butantetracarboxilato, 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-pentametilpiperidil)-2-n-butyl-2-(2-hidroxi-3,5-di-ter-butylbencil)-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 cíclicos 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-

ES 2 277 295 T3

7,7,9,9-tetra-metil-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-esteariloxi-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-aminopropilamino)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]; N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimida, N-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimida, 2-undecil-7,7,9,9-tetrametil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-espiro-[4,5]decano, un producto de reacción de 7,7,9,9-tetrametil-2-ciclo-undecil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4,5]decano y epiclorhidrina, 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)oxicarbonil)-2-(4-metoxifenil)eteno, N,N'-bis-formil-N,N'-bis-(2,2,6,6-tetra-metil-4-piperidil)hexametilendiamina, diéster de ácido 4-metoximetilenmalónico con 1,2,2,6,6-pentametil-4-hidroxi-piperidina, 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.

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

2.8 *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-dodeciloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triacina, 2-[2-hidroxi-4-trideciloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triacina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-butiloxi-propoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triacina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-butiloxi-propoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triacina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-dodeciloxi-propoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triacina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-dodeciloxi-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-hidroxi-4-(4-metoxifenil)-6-fenil-1,3,5-triacina, 2-{2-hidroxi-4-[3-(2-etil-hexil-1-oxi)-2-hidroxi-propiloxi]fenil}-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triacina.

3. *Desactivadores metálicos*, por ejemplo N,N'-difeniloxamida, N-salicilal-N'-saliociloil 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)-tiopropionil dihidrazida.

4. *Hidroxilaminas*, por ejemplo N,N-dibencilhidroxilamina, N,N-dietilhidroxilamina, N,N-dioctilhidroxilamina, N,N-dilauril-hidroxilamina, N,N-ditetradecilhidroxilamina, N,N-dihexadecil-hidroxilamina, N,N-dioctadecilhidroxilamina, N-hexadecil-N-octadecilhidroxilamina, N-heptadecil-N-octa-decilhidroxilamina, N,N-dialquilhidroxilamina derivados de aminas grasas de sebo hidrogenado.

5. *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 aminas grasas de sebo hidrogenado.

6. *Tiosinergistas*, por ejemplo dilauril tiodipropionato o distearil tiodipropionato.

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

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

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

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-butylbenzoico, ácido adípico, ácido difenilacético, succinato sódico o benzoato sódico; compuestos poliméricos tales como copolímeros iónicos (ionómeros).

ES 2 277 295 T3

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

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

Se prefieren antioxidantes fenólicos y absorbedor UV.

10

Los ejemplos que siguen ilustran el invento.

Procedimientos analíticos:

- 15 Viscosidad intrínseca (I.V.):

Según DIN 53728-3, Edición 1985-01: se disuelve 1 g de polímero en 100 g de una mezcla de fenol/di-clorobenceno (1/1). La viscosidad de esta solución se mide a 30°C en un viscosímetro Ubelode y se recalcula a la viscosidad intrínseca.

20

Color

Se midió color (b, valor L del Índice de amarilleamiento) según ASTM D 1925.

25

Se utilizó el instrumento siguiente: Hunter Lab Scan.

Materiales

- 30 Ácido tereftálico

Ácido isoftálico

35

Etilenglicol

Trióxido de antimonio como catalizador.

IRGAMOD® OB-One (compuesto F3)

40

Síntesis de PET

Procedimiento general de polimerización

45

Dentro de un contenedor metálico se mezclan 1.621,3 g de etilenglicol, 3.338,5 g de ácido tereftálico, 66,8 g de ácido isoftálico y 1,3575 g de trióxido de antimonio. Se transfiere la mezcla a un reactor de 10 l (acero inoxidable) equipado con agitador, unidad de reflujo y una matriz de salida en el fondo del reactor. El reactor puede estar sometido a presión con nitrógeno hasta 6 bares u operar bajo vacío hasta 1 mbar. La mezcla de monómero se calienta desde la temperatura ambiente a 250° dentro de 30 minutos. Durante la fase de calentamiento se aumenta la presión hasta 4 bares. Se separa por destilación durante 3 horas y media una mezcla de agua/etilenglicol. La temperatura se aumenta consecutivamente hasta 280°C. Dentro de las siguientes 5 horas se reduce la presión de forma continua hasta separar por destilación ulterior agua y etilenglicol. Se extruye el producto de poliéster a través de la matriz de fondo, se enfría hasta temperatura ambiente en un baño de agua y se pelletiza para obtener gránulos de PET claros.

55

Típicamente con este procedimiento se sintetiza PET con las propiedades siguientes:

I.V.: 0,75 dl/g;

60

Color: b=4, L=75

65

ES 2 277 295 T3

Ejemplos comparativos A y B

Se repite el procedimiento general antes descrito con la sola diferencia que se adicionaron los compuestos indicados en la tabla siguiente.

Ej. comp.	Aditivo
A	500 ppm Irgamod 195
B	100 ppm Uvitex OB-One

El PET resultante muestra mejor color que el PET sin Irgamod 195 o Uvitex OB-One.

Ejemplo 1 del invento

Se repite el procedimiento general antes descrito con la sola diferencia que se adicionaron los compuestos indicados en la tabla siguiente.

Ejemplo n°	Aditivo
1	400 ppm Irgamod 195 + 80 ppm Uvitex OB-One

El PET resultante muestra color significativamente inferior al del PET resultante de los ejemplos comparativos A y B.

Los PETs preparados se sometieron a un SSP (10 h, 220°C dentro de un secador de volteo en vacío) y se moldearon por inyección para formas placas. Color (b* valor de la fórmula de la diferencia de color) se mide según ASTM D1925 utilizando un espectrómetro Hunter Lab Scan.

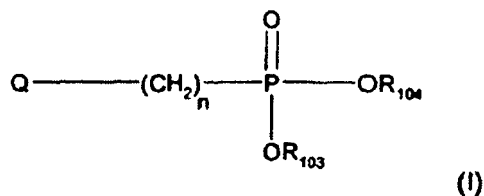
	Aditivos	YI	L*	B*
Comp.	ninguno	5,7	75	4,0
Comp.A	500 ppm IRGAMOD 195	3,9	79	2,9
Comp.B	100 ppm UVITEX-OB-One	2,6	83	3,5
Ej. 1	400 ppm IRGAMOD 195 80 ppm UVITEX-OB-One	0,72	86	0,5

El ejemplo 1 muestra los mejores valores de color en el valor L* y valor b*.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de un policondensado en una reacción de condensación de monómeros u oligómeros o la modificación de un policondensado mediante procesado en fusión o policondensación en estado sólido del policondensado, que comprende adicionar durante la reacción de policondensación

a1) un compuesto de fórmula (I)



en donde

R_{103} es H, alquilo C_1 - C_{20} , fenilo no sustituido o alquilo C_1 - C_4 sustituido o naftilo,

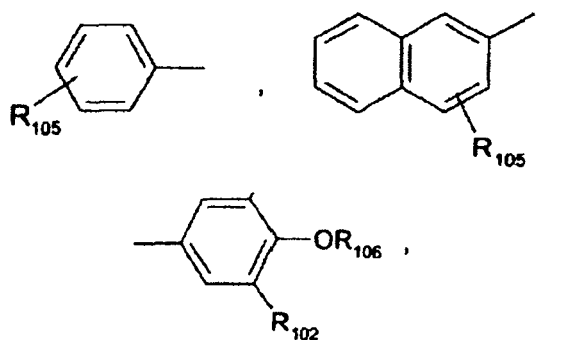
R_{104} es hidrógeno, alquilo C_1 - C_{20} , fenilo no sustituido o alquilo C_1 - C_4 sustituido o naftilo; o M^{r+} ,

M^{r+} es un catión de metal r-valente o el ión de amonio,

n es 0, 1, 2, 3, 4, 5 o 6, y

r es 1, 2, 3 o 4;

Q es hidrógeno, $-X-C(O)-OR_{107}$, o un radical



R_{101} es isopropilo, ter-butilo, ciclohexilo, o ciclohexilo que está sustituido por 1-3 grupos de alquilo C_1 - C_4 ,

R_{102} es hidrógeno, alquilo C_1 - C_4 , ciclohexilo o ciclohexilo que está sustituido por 1-3 grupos de alquilo C_1 - C_4 ,

R_{105} es H, alquilo C_1 - C_{18} , OH, halógeno o cicloalquilo C_3 - C_7 ;

R_{106} es H, metilo, trimetilsililo, bencilo, fenilo, sulfonilo o alquilo C_1 - C_{18} ;

R_{107} es H, alquilo C_1 - C_{10} o cicloalquilo C_3 - C_7 ; y

X es fenileno, fenileno sustituido por el grupo alquilo

C_1 - C_4 o ciclohexileno; o

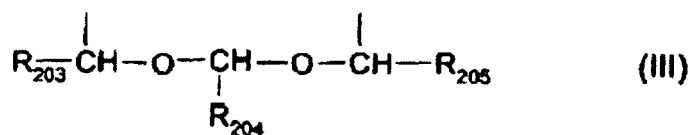
a2) un compuesto de fórmula (II)



en donde

R₂₀₁ es hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀, fenilo o alquilo C₁-C₄, fenilo o fenilo sustituido por alquilo C₁-C₄; difenilo, naftilo, -CH₂-O-alquilo C₁-C₂₀ o -CH₂-S-alquilo C₁-C₂₀,

R₂₀₂ es alquilo C₁-C₂₀, fenilo o alquilo C₁-C₄, fenilo o fenilo sustituido por alquilo C₁-C₄; difenilo, naftilo, -CH₂-O-alquilo C₁-C₂₀ o -CH₂-S-alquilo C₁-C₂₀, o R₁ y R₂ juntos son un radical de la fórmula III



en donde

R₂₀₃, R₂₀₄ y R₂₀₅ independientemente uno de otro son alquilo C₁-C₂₀, fenilo o fenilo sustituido por alquilo C₁-C₄;

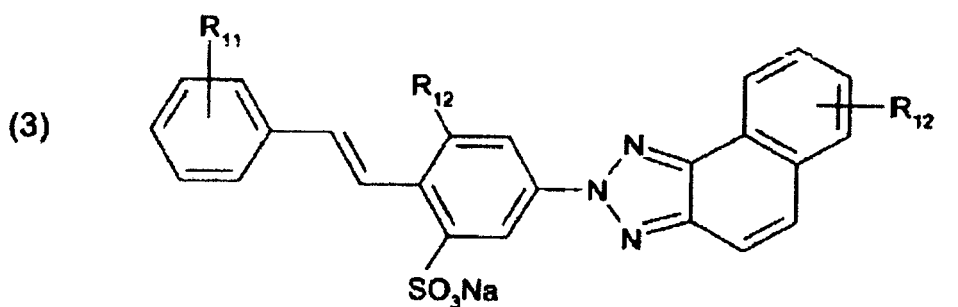
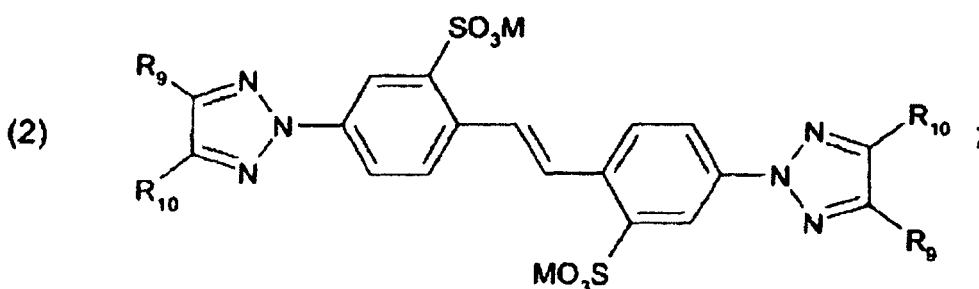
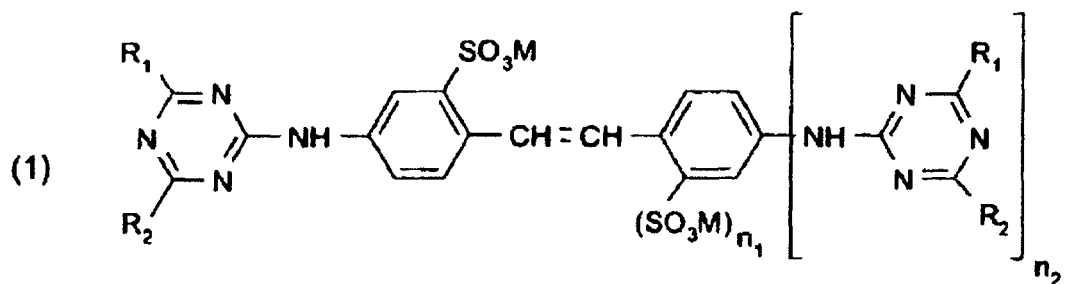
R₂₀₆ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈ o el ión de un metal alcalino o el ión de amonio o

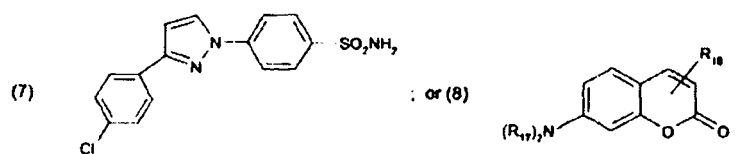
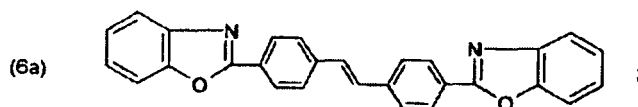
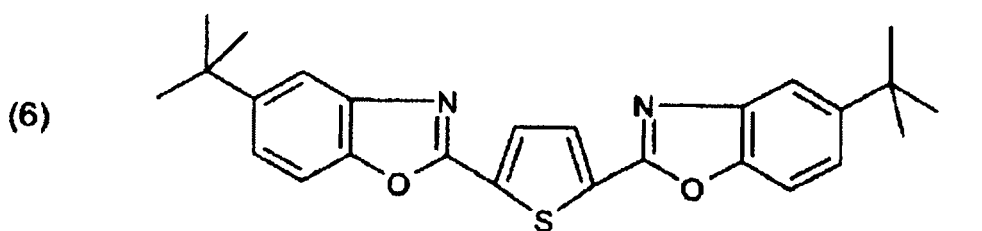
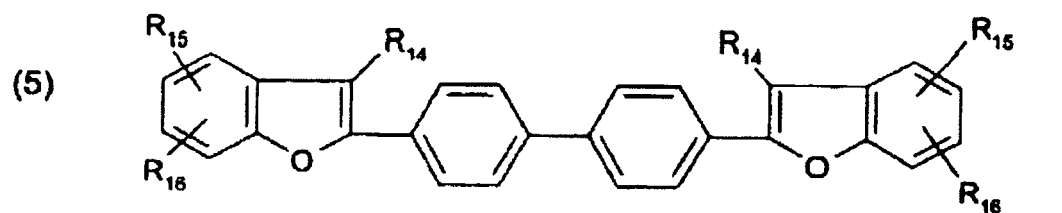
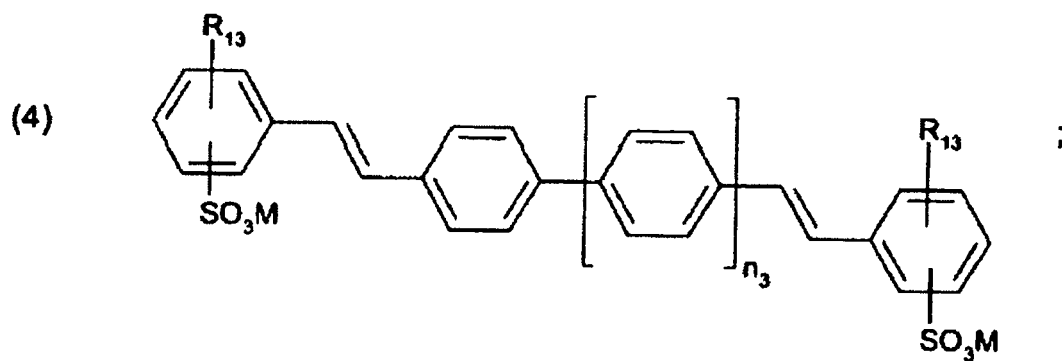
R₂₀₆ es un enlace directo, que forma junto con R₂₀₂ un éster cíclico alifático o aromático; o

a3) un compuesto de fórmula (I) y fórmula (II);

y

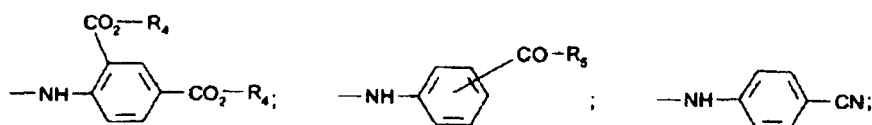
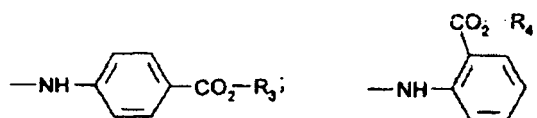
b) un agente de blanqueo fluorescente elegido del grupo constituido por un compuesto de conformidad con las fórmulas 1-8 o una mezcla respectiva



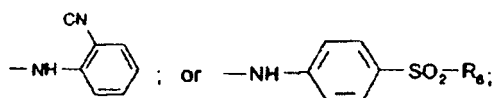


en cuyas fórmulas

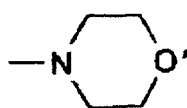
R₁ es un radical de la fórmula



ES 2 277 295 T3

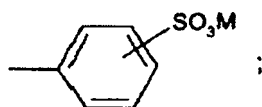


- 5
 R₃ es un grupo de alquilo o arilo no sustituido o sustituido;
 R₄ es M, o un grupo alquilo o arilo no sustituido o sustituido;
 10 R₅ es hidrógeno; un grupo alquilo o arilo no sustituido o sustituido; o -NR₇R₈, en donde R₇ y R₈ son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo de alquilo o arilo no sustituido o sustituido o R₇ y R₈ junto con el átomo de nitrógeno que los enlaza forman un radical heterocíclico, especialmente un radical morfolino o piperidino;
 15 R₆ es hidrógeno, o un grupo de alquilo o arilo no sustituido o sustituido;
 R₂ es hidrógeno; un grupo de alquilo o arilo no sustituido o sustituido; o un radical de la fórmula



- 20
 25 R₁ y R₂ son cada uno, independientemente, -OH, -Cl, -NH₂, -O-alquilo C₁-C₄, -O-arilo, -NH-alquilo C₁-C₄, -N(alquilo C₁-C₄)₂, -N(alquilo C₁-C₄)(hidroxialquilo C₁-C₄), -N(hidroxialquilo C₁-C₄)₂, -NH-arilo, morfolino o -S-alquil C₁-C₄(arilo);

- R₉ y R₁₀ son cada uno, independientemente, hidrógeno, alquilo C₁-C₄, fenilo o un radical de fórmula



- 30
 35 R₁₁ es hidrógeno, -Cl o SO₃M;
 R₁₂ es -CN, -SO₃M, -S(alquilo C₁-C₄)₂ o -S(arilo)₂;
 40 R₁₃ es hidrógeno, -SO₃M, -O-alquilo C₁-C₄, -CN, -Cl, -COO-alquilo C₁-C₄ o -CON(alquilo C₁-C₄)₂;
 R₁₄ es hidrógeno, alquilo C₁-C₄, -Cl o -SO₃M;
 45 R₁₅ y R₁₆ son independientemente es hidrógeno, alquilo C₁-C₄, -SO₃M, -Cl o -O-alquilo C₁-C₄;
 R₁₇ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄;
 R₁₈ es hidrógeno, alquilo C₁-C₄, -CN, -Cl, -COO-alquilo C₁-C₄, -CON(alquilo C₁-C₄)₂, arilo u -O-arilo;
 50 M es hidrógeno, sodio, potasio, calcio, magnesio, amonio, mono-, di-, tri- o tetra-alquilamonio C₁-C₄, mono-, di- o tri-hidroxialquilamonio C₁-C₄, o amonio di- o tri- sustituido por una mezcla de grupos de alquilo C₁-C₄ e hidroxialquilo C₁-C₄; y

- 55 n₁, n₂ y n₃ son cada uno independientemente 0 o 1.

2. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, en donde el policondensado es polietilen tereftalato (PET), polibutilen tereftalato (PBT), polietilen naftenato (PEN), un copoliéster, PA 6, PA 6,6, un bisfenol A conteniendo policarbonato, bisfenol Z o bisfenol F enlazado vía grupos carbonato.

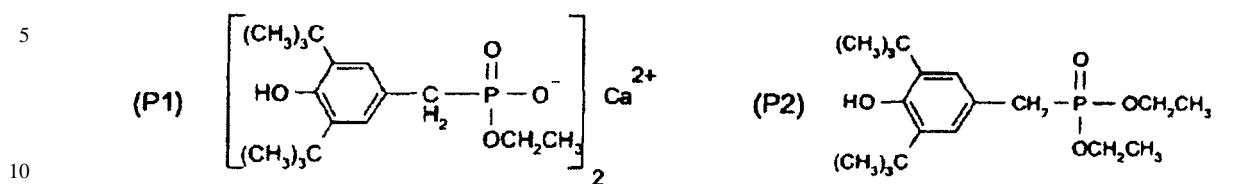
60 3. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, en donde el policondensado es PBT, PET o un copolímero con PBT o PET.

4. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, en donde el policondensado exhibe un valor L, que es superior a 80 y un valor b que es inferior a 2, medido con un espectrómetro de conformidad con ASTM D1925.

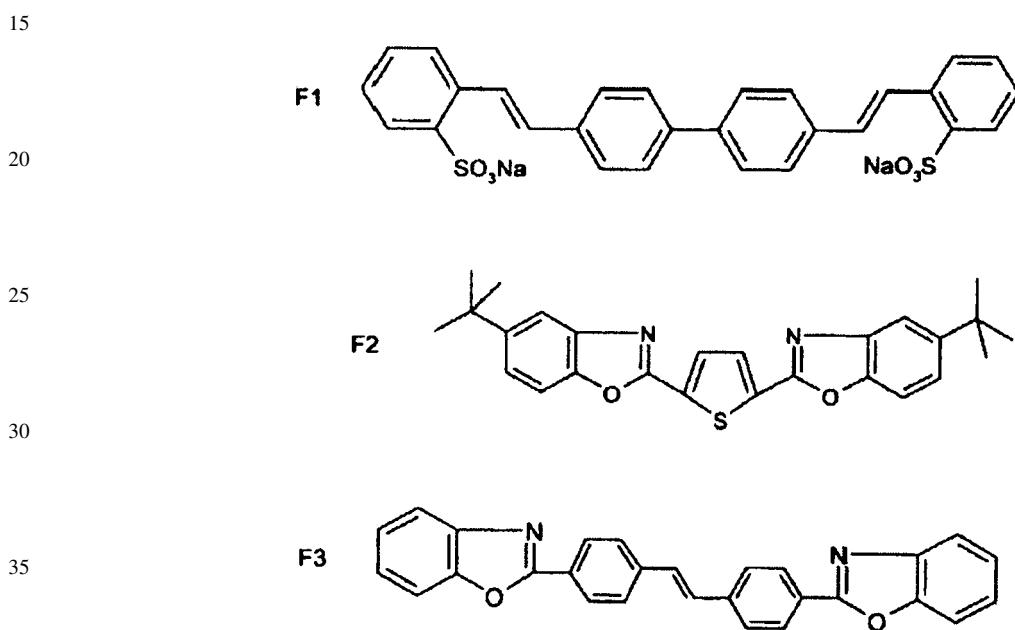
65 5. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, en donde se adiciona un compuesto de fórmula (I) como componente a1).

ES 2 277 295 T3

6. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 5, en donde el compuesto de fórmula (I) tiene la fórmula P1 o P2



7. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, en donde los compuestos de fórmulas 1-8 son los compuestos



40 8. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, en donde los compuestos de fórmula (I) o (II) se adicionan en una cantidad de 0,01 a 5% en peso, basado en el peso del policondensado.

9. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, en donde los compuestos de fórmulas 1-8 se adicionan en una cantidad de 0,001 a 0,5% en peso, basado en el peso del policondensado.

45 10. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, en donde la relación ponderal de los compuestos de fórmula (I) y (II) frente a los compuestos de fórmulas 1-8 está comprendida entre 50:1 y 1:1.

50 11. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, en donde adicionalmente se adiciona un polianhídrido, que tiene 2-8 funciones anhídrido.

55 12. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, en donde se adiciona un compuesto polifuncional adicional, elegido del grupo constituido por un compuesto hidroxilo polifuncional (poliol), un compuesto epoxi polifuncional, un compuesto amina polifuncional (poliamina), un compuesto aziridina polifuncional (poliaziridina), un compuesto isocianato polifuncional (poliisocianato), un compuesto de oxazolina polifuncional (polioxazolina), un tioalcohol polifuncional, o una combinación de estos compuestos.

13. Un policondensado obtenible en un procedimiento de conformidad con la reivindicación 1.

60 14. Una composición que comprende un policondensado y

a1) un compuesto de fórmula (I); o

a2) un compuesto de fórmula (II); o

65 a3) un compuesto de fórmula (I) y (II) y

b) un compuesto de fórmulas 1-8 de conformidad con la reivindicación 1.

ES 2 277 295 T3

15. Uso de una mezcla de

a1) un compuesto de fórmula (I); o

5 a2) un compuesto de fórmula (II); o

a3) un compuesto de fórmula (I) y (II) y

10 b) un agente de blanqueo fluorescente elegido del grupo constituido por un compuesto de conformidad con las fórmulas 1-8 o una mezcla respectiva para mejorar el color y brillo de un policondensado durante la reacción de policondensación.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65