



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 280 190**

(51) Int. Cl.:
C08L 23/02 (2006.01)
C08K 5/15 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **00810956 .3**
(86) Fecha de presentación : **17.10.2000**
(87) Número de publicación de la solicitud: **1095978**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **02.05.2001**

(54) Título: **Mezcla de aditivos para mejorar las propiedades mecánicas de los polímeros.**

(30) Prioridad: **26.10.1999 CH 1954/99**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.09.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.09.2007

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

(72) Inventor/es: **Simon, Dirk;**
Pfaender, Rudolf y
Steinert, Andreas Konrad

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

ES 2 280 190 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

Mezcla de aditivos para mejorar las propiedades mecánicas de los polímeros.

5 La presente invención se refiere a una composición para mejorar las propiedades mecánicas de las poliolefinas y de polímeros vinílicos, en especial del polietileno, polipropileno y sus copolímeros y mezclas. Pueden ser plásticos nuevos o plásticos reciclados. Como ejemplos cabe mencionar los materiales de polietileno, que se utilizan en los depósitos de plástico para combustible. Otros objetos de la invención son un procedimiento para mejorar las propiedades mecánicas y para elevar el peso molecular de los plásticos recién mencionados mediante la modificación química, el uso de la
10 combinación de aditivos de la invención para mejorar las propiedades mecánicas de los plásticos así como el producto de plástico modificado resultante de este proceso.

Aunque se utilizan en numerosos campos de aplicación, los materiales técnicos de poliolefinas y polímeros vinílicos no satisfacen todas las exigencias que plantea el mercado. En especial en lo tocante a sus propiedades mecánicas, por ejemplo la resistencia al impacto a temperaturas bajas, sería de desear una mejora de sus propiedades.
15

Los plásticos como el polietileno (PE), el polipropileno (PP), el poli(cloruro de vinilo) (PVC), el poliestireno (PS), etc., pueden resultar dañados además por la misma transformación y el uso a menudo prolongado en el que están expuestos al calor, a la oxidación, a los agentes atmosféricos y a la luz, de modo que ya no se mantenga la estabilidad del material y las propiedades físicas y mecánicas del mismo resulten seriamente disminuidas. Este deterioro se traduce en que los materiales reciclados resultantes ya no puedan utilizarse otra vez en la misma aplicación original. Un reciclado de HDPE procedente de depósitos de plástico de combustible usados no puede utilizarse otra vez como material único para la fabricación de nuevos depósitos de plástico para combustible, ya que su estabilidad a largo plazo es insuficiente y sus propiedades mecánicas son malas.
20

En el documento EP 702 704 B1 se describe el uso de una combinación de aditivos para estabilizar termoplásticos reciclados, mediante la cual se pueden mejorar las propiedades mecánicas del material. Sin embargo, la mejora conseguida no es suficiente en lo que respecta a la resistencia al impacto en frío.
25

Es, pues, un objetivo de la presente invención la preparación de una nueva combinación de aditivos, que permita obtener plásticos con propiedades mecánicas mejores, en especial una mejor resistencia al impacto, que las que se conseguían con los aditivos ya conocidos. Además, la adición de este sistema de aditivos debe permitir en especial la reutilización completa e ilimitada de reciclados de HDPE procedentes de depósitos de plástico para combustible usados para la misma utilización original.
30

Los depósitos de plástico para combustible se fabrican en serie por extrusión-soplado. La ejecución del proceso con tiempo cortos de ciclo y muchos parámetros más exige niveles altos de calidad en el material HDPE empleado (propiedades termodinámicas, propiedades reológicas en velocidades de cizallamiento grandes y pequeñas, propiedades de la superficie en la masa fundida y en la solidificación del cuerpo hueco, entre otras).
35

La recuperación de depósitos de plástico para combustible se realiza por ejemplo mediante troceado, eliminación de los restos de gasolina/gasóleo por extracción por ejemplo con un disolvente. Durante la extracción con el disolvente (p. ej. hexano u otros alcanos de bajo punto de ebullición o bien mezclas de alcanos) se eliminan las impurezas contaminantes (restos de gasolina/gasóleo, entre otros), pero también restos de estabilizadores activos eventualmente presentes. Debido al daño que pueda haber sufrido el material con anterioridad, resulta prácticamente inviable su reutilización en aplicaciones exigentes (p. ej. en el ciclo cerrado como depósitos de plástico para combustible).
40

El uso de polietileno reciclado como componente de depósito de combustible formado por varias capas se ha descrito en múltiples ocasiones en el estado de la técnica. Debido a las propiedades mecánicas peores del reciclado, si se comparan con las del material virgen, el material reciclado no se utiliza para las capas exteriores de la pieza moldeada por soplado. Además, en la actualidad, la cantidad que se utiliza del reciclado se sitúa como máximo en un 45% en peso del total (Kunststoffe 82, 3, 201-206, 1992).
45

El uso de mezclas de antioxidantes primarios y secundarios, que son productos comerciales, solamente puede asegurar la estabilización del material durante el proceso de transformación y durante la vida útil del mismo; pero no se consigue mejorar con ellas las propiedades mecánicas (R. Gächter y H. Müller, "Kunststoff-Additive", 3ª edición, 26-31 + 65-74, 1989, editorial Carl Hanser, Munich).
50

El uso de una combinación de aditivos que contenga antioxidantes y además por lo menos un oxirano multifuncional se describe en EP-702 704 B1. El sistema mencionado puede utilizarse para estabilizar y modificar la reología de los termoplásticos reciclados y sirve entre otras para la mejora de las propiedades mecánicas del material. Sin embargo, con ella no se consigue mejorar las propiedades mecánicas a bajas temperaturas (<0°C), en especial la resistencia al impacto en frío.
55

Ahora se ha encontrado que este problema puede resolverse con una composición que contenga un material de poliolefinas o de polímeros vinílicos así como un polímero u oligómero modificado con grupos funcionales así como un epóxido multifuncional.
60

Puede ser ventajoso añadir además por lo menos un antioxidante u otro estabilizador de transformación.

Con la adición de este componente polímero multifuncional se consigue una mejora ulterior de la resistencia al impacto, en especial de la resistencia al impacto en frío, a temperaturas inferiores a 0°C, que se exige para los depósitos de plástico para combustible.

Es objeto de la invención una composición que contenga:

a) por lo menos una poliolefina o un polímero vinílico;

b) por lo menos un (co)polímero o (co)oligómero di- o polifuncional, que tenga una temperatura de transición vítrea de menos de 10°C, elegido entre el grupo formado por los polisiloxanos y los copolímeros de butadieno-acrilonitrilo, cuyos extremos de cadena estén funcionalizados con grupos amino, oxirano o vinilo; y

c) un epóxido multifuncional, que es distinto del (co)polímero o (co)oligómero di- o polifuncional provisto de un grupo epoxi.

Es preferida una composición, en la que la poliolefina o el polímero vinílico es un material reciclado.

En el marco de la presente invención se entiende por reciclado una poliolefina o un polímero vinílico dañados previamente, que se recogen y se someten a una transformación posterior.

Las poliolefinas o los polímeros vinílicos dañados previamente son por ejemplo poliolefinas recuperadas de materiales recogidos del sector doméstico, establecimientos comerciales (p. ej. supermercados) y de empresas industriales (p. ej. láminas retráctiles, sacos, etc.). Pueden ser p. ej. láminas, bolsas, botellas y otros recipientes y también espumas. Pero pueden transformarse de nuevo los plásticos dañados previamente por el uso, el almacenaje o la transformación, por ejemplo los desechos de producción (láminas, etc.) o materiales usados que se recogen por separado (láminas de uso agrícola, piezas de automóvil, etc.).

Se trata con preferencia de reciclados de poliolefina, en especial de HDPE y con preferencia especial de depósitos de plástico para combustible usados.

Son ejemplos de polímeros vinílicos el poli(cloruro de vinilo), el poliestireno, en especial el poliestireno sindiotáctico y sus copolímeros (p. ej. con acrilonitrilo), los polímeros de acrilato, el poli(metacrilato de metilo) y el poli(acetato de vinilo).

Es preferida una composición, en la que el polímero vinílico es un poliestireno, un poli(acrilonitrilo) o un copolímero de los mismos.

Los ejemplos de poliolefinas son:

1. Polímeros de mono- y diolefinas, por ejemplo polipropileno, poliisobutileno, polibuteno-1, poli-4-metilpenteno-1, poliisopreno o polibutadieno así como los polímeros de cicloolefinas, por ejemplo de ciclopenteno o de norborneno; también el polietileno (que eventualmente puede estar reticulado), p. ej. polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de alta densidad y peso molecular elevado (HDPE-HMW), polietileno de alta densidad y peso molecular ultraalto (HDPE-UHMW), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), el polietileno de baja densidad reticulado (VLDPE).

Las poliolefinas, es decir, polímeros de monoolefinas, que se han mencionado a título de ejemplo en el párrafo anterior, en especial el polietileno y el polipropileno, pueden fabricarse por distintos procedimientos, en especial por los siguientes:

i) polimerización por radicales (normalmente a presión y temperatura elevadas),

ii) polimerización mediante un catalizador, en cuyo caso el catalizador suele contener uno o varios metales de los grupos IVb, Vb, VIb o VIII de la Tabla Periódica. Estos metales poseen normalmente uno o varios ligandos, como son los óxidos, halogenuros, alcoholatos, ésteres, éteres, aminas, alquilos, alquénilos y/o arilos, que pueden estar en coordinación "π" o "σ". Estos complejos metálicos pueden estar libres o fijados sobre un soporte, como pueda ser el cloruro de magnesio activado, el cloruro de titanio (III), el óxido de aluminio o el óxido de silicio. Estos catalizadores pueden ser solubles en el medio de polimerización o insolubles. Los catalizadores pueden ser activos de por sí en la polimerización o bien pueden utilizarse otros activadores, por ejemplo los alquil-metales, hidruros metálicos, halogenuros de alquil-metal, óxidos de alquil-metal o alquinoxanos de metal, en cuyo caso los metales son elementos de los grupos Ia, IIa y/o IIIa de la Tabla Periódica. Los activadores pueden estar modificados con otros grupos éster, éter, amina o sililéter. Estos sistemas de catalizadores se denominan normalmente catalizadores Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), metalocenos o catalizadores llamados "single site" (SSC).

2. Mezclas de los polímeros citados en el apartado 1), por ejemplo mezclas de polipropileno y poliisobutileno, de polipropileno y polietileno (por ejemplo PP/HDPE, PP/LDPE) y mezclas de distintos tipos de polietileno (por ejemplo LDPE/HDPE, LDPE/LLDPE).

3. Copolímeros de mono- y diolefinas entre sí o con otros monómeros vinílicos, por ejemplo copolímeros de etileno-propileno, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y mezclas de este con polietileno de baja densidad (LDPE), copolímeros de propileno/buteno-1, copolímeros de propileno/isobutileno, copolímeros de etileno/buteno-1, copolímeros de etileno/hexeno, copolímeros de etileno/metilpenteno, copolímero de etileno/hepteno, copolímeros de etileno/octeno, copolímeros de propileno/butadieno, copolímeros de isobutileno/isopreno, copolímeros de etileno/acrilato de alquilo, copolímeros de etileno/metacrilato de alquilo, copolímeros de etileno/acetato de vinilo y sus copolímeros con monóxido de carbono o copolímeros de etileno/ácido acrílico y sus sales (ionómeros), así como terpolímeros de etileno con propileno y un dieno, como hexadieno, dicitopentadieno o etilideno-norborneno; también mezclas de copolímeros entre sí y con polímeros citados en el apartado 1), por ejemplo copolímeros de polipropileno/etileno-propileno, copolímeros de LDPE/etileno-acetato de vinilo, copolímeros de LDPE/etileno-ácido acrílico, copolímeros de LLDPE/etileno-acetato de vinilo, copolímeros de LLDPE/etileno-ácido acrílico y copolímeros estadísticos o alternantes de polialquileno/monóxido de carbono y sus mezclas con otros polímeros, p. ej. con poliamidas.

No es necesario que la poliolefina sea de un solo tipo, sino que puede tratarse de un material mezcla, que esté formado solamente en parte por un polímero de tipo poliolefina.

Es preferida una composición, en la que la poliolefina sea polietileno, polipropileno o un copolímero de los mismos.

Los (co)polímeros o (co)oligómeros di- o polifuncionales de una temperatura de transición vítrea inferior a 10°C son por ejemplo productos comerciales o que pueden fabricarse por métodos conocidos a partir de productos comerciales.

Los (co)polímeros o (co)oligómeros comerciales de una temperatura de transición vítrea inferior a 10°C se funcionalizan además con una reacción similar a la polimerización.

Los monómeros, a partir de los cuales pueden obtenerse los polímeros de temperatura de transición vítrea inferior a 10°C, se han descrito p. ej. en Sächting, Kunststoff-Taschenbuch, 26ª edición, pp. 727-736, 1995. Se polimerizan de manera que dan lugar directamente a productos provistos por lo menos de dos grupos funcionales especiales. De este modo pueden introducirse grupos funcionales especiales como grupos terminales durante o después de la polimerización. Esto se describe por ejemplo en el documento DE 4344082 en un proceso para la fabricación de polisiloxano funcionalizado con grupos aminoalquilo secundarios. De este modo se obtienen polímeros difuncionales, que pueden utilizarse en el marco de la presente invención.

Los polisiloxanos, funcionalizados en los extremos de su cadena con grupos amino, oxirano o vinilo, son p. ej. los productos Tegomer® de la empresa Th. Goldschmidt AG.

Los copolímeros de butadieno-acrilonitrilo, funcionalizados en los extremos de su cadena con grupos amino, oxirano o vinilo, son p. ej. los productos Hycar® de la empresa BF Goodrich.

La temperatura de transición vítrea de estos componentes se sitúa por debajo de 10°C, con preferencia por debajo de 0°C. En el caso de dos temperaturas de transición vítrea en los copolímeros, basta con que uno de las dos temperaturas de transición vítrea sea inferior a 10°C o inferior a 0°C.

Es especialmente preferido como (co)polímero o (co)oligómero di- o polifuncional un polímero polisiloxano, que contenga grupo amino o epoxi en los extremos de su cadena.

Los compuestos epoxi c) que pueden utilizarse en el marco de la invención pueden tener estructura alifática, aromática, cicloalifática, aralifática o heterocíclica; contienen grupos epoxi como grupos laterales. Los grupos epoxi están unidos con preferencia en forma de grupos glicídilo mediante enlaces éter o éster con el resto de la molécula o bien son derivados N-glicídilo de aminas, amidas o imidas heterocíclicas. Los compuestos epoxi de este tipo son conocidos en general y en muchos casos son productos comerciales.

Los compuestos epoxi contienen restos epoxi, en especial los de la fórmula A



estos restos están unidos directamente a átomos de carbono, de oxígeno, de nitrógeno o de azufre; en dicha fórmula R₁ y R₃ son, ambos, hidrógeno; o bien R₁ y R₃ juntos significan -CH₂-CH₂- o bien -CH₂-CH₂-CH₂-, en este caso R₂ es hidrógeno y n es 0 ó 1.

ES 2 280 190 T3

A título de ejemplo cabe mencionar como compuesto epoxi:

I) ésteres de poliglicidilo o de poli(β -metilglicidilo) que se obtienen por reacción de un compuesto provisto por lo menos de dos grupos carboxilo en su molécula con epiclorhidrina o con glicerínadicleorhidrina o con β -metilepiclorhidrina. La reacción se realiza de modo conveniente en presencia de bases.

Como compuestos provistos por lo menos de dos grupos carboxilo en su molécula pueden utilizarse los ácidos policarboxílicos alifáticos. Son ejemplos de estos ácidos policarboxílicos el ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico o ácido linoleico dimerizado o trimerizado.

Pero también pueden utilizarse ácidos policarboxílicos cicloalifáticos, por ejemplo el ácido tetrahidroftálico, ácido 4-metiltetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico o ácido 4-metilhexahidroftálico.

Pueden utilizarse además los ácidos policarboxílicos aromáticos, por ejemplo el ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico o ácido piromelítico.

Pueden utilizarse igualmente los aductos terminados en grupos carboxilo, p. ej. de ácido trimelítico con polioles, por ejemplo glicerina o 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)-propano.

II) éteres de poliglicidilo o de poli(β -metilglicidilo) que se obtienen por reacción de un compuesto provisto por lo menos de dos grupos hidroxilo alcohólicos libres y/o grupos hidroxilo fenólicos libres con una epiclorhidrina adecuadamente sustituida en condiciones básicas o en presencia de un catalizador ácido y posterior tratamiento con una base.

Los éteres de este tipo se derivan por ejemplo de alcoholes acíclicos, tales como el etilenglicol, dietilenglicol y poli(óxido de etileno)glicoles, propano-1,2-diol o poli(óxido de propileno)glicoles, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, poli(óxido de tetrametileno)glicoles, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, hexano-2,4,6-triol, glicerina, 1,1,1-trimetilolpropano, bistrimetilolpropano, pentaeritrita, sorbita y de poliepiclorhidrinas.

Pero se derivan también de alcoholes cicloalifáticos, tales como el 1,3- o el 1,4-dihidroxiciclohexano, el bis-(4-hidroxiciclohexil)-metano, el 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)-propano o el 1,1-bis-(hidroximetil)-ciclohex-3-eno o poseen núcleos aromáticos, como la N,N-bis(2-hidroxietil)-anilina o el p,p'-bis-(2-hidroxietilamino)-difenilmetano.

Los compuestos epoxi pueden derivarse también de fenoles de un solo núcleo, por ejemplo de la resorcina o de la hidroquinona; o basarse en fenoles de varios núcleos, por ejemplo en el bis-(4-hidroxifenil)-metano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona o los productos de condensación de fenoles con formaldehído obtenidos en condiciones ácidas, por ejemplo las novolacas fenólicas.

III) compuestos de poli-(N-glicidilo) obtenidos por desclorhidratación de los productos de reacción de la epiclorhidrina con aminas, que contienen por ejemplo dos átomos de hidrógeno amínicos. Estas aminas son por ejemplo la anilina, toluidina, n-butilamina, bis-(4-aminofenil)-metano, m-xililenodiamina o bis-(4-metilaminofenil)-metano, pero también el N,N,O-triglicidil-m-aminofenol o el N,N,O-triglicidil-p-aminofenol.

Entre los compuestos poli-(N-glicidilo) se encuentran también los derivados de N,N'-diglicidilo de las cicloalquilenureas, por ejemplo la etilenurea o la 1,3-propilenurea y los derivados de N,N'-diglicidilo de hidantoínas, por ejemplo de la 5,5-dimetilhidantoína.

IV) compuestos poli-(S-glicidilo), por ejemplo derivados de di-S-glicidilo que se obtienen a partir de ditioles, por ejemplo del etano-1,3-ditiole o del bis-(4-mercaptometilfenil)-éter.

V) compuestos epoxi provistos de un resto de la fórmula A, en la que R_1 y R_3 juntos significan $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ y n es 0, por ejemplo el bis-(2,3-epoxiciclopentil)-éter, 2,3-epoxiciclopentil-glicidil-éter o 1,2-bis-(2,3-epoxiciclopentiloxi)-etano. Una resina epoxi provisto de un resto de la fórmula A, en la que R_1 y R_3 juntos significan $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ y n es 1, es por ejemplo el 3,4-epoxi-6-metil-ciclohexanocarboxilato de (3',4'-epoxi-6'-metil-ciclohexil)-metilo.

Los epóxidos apropiados son por ejemplo:

a) diglicidiléteres de bisfenol A líquidos, tales como el Araldit® GY 240, Araldit® GY 250, Araldit® GY 260, Araldit® GY 266, Araldit® GY 2600, Araldit® MY 790;

b) diglicidiléteres de bisfenol A sólidos, tales como el 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) diglicidiléteres de bisfenol F líquidos, como el Araldit® GY 281, Araldit® GY 282, Araldit® PY 302, Araldit® PY 306;

ES 2 280 190 T3

d) poliglicidiléteres de tetrafeniletano sólidos, p. ej. CG Epoxy Resin® 0153;

e) poliglicidiléteres de novolacas fenolformaldehído sólidos o líquidos, por ejemplo EPN 1138, EPN 1139, GY 1180, PY 307;

f) poliglicidiléteres de novolaca de o-cresolformaldehído sólidos o líquidos, por ejemplo ECN 1235, ECN 1273, ECN 1280, ECN 1299;

g) glicidiléteres de alcoholes líquidos, por ejemplo el Shell® Glycidylether 162, Araldit® DY 0390, Araldit® DY 0391;

h) glicidiléteres líquidos de ácidos carboxílicos, p. ej. el tereftalato Shell® Cardura E, el trimelitato, Araldit® PY 284;

i) resinas epoxi heterocíclicas sólidas (isocianurato de triglicidilo) como el Araldit® PT 810;

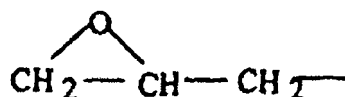
j) resinas epoxi cicloalifáticas líquidas, como el Araldit® CY 179;

k) N,N,O-triglicidiléteres de p-aminofenol líquidos, como el Araldit® MY 0510;

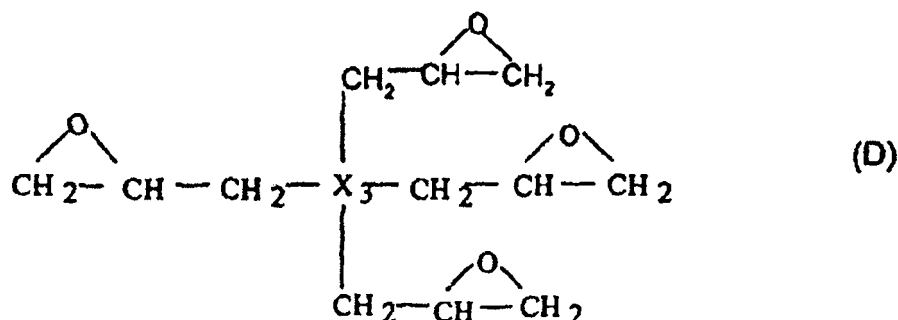
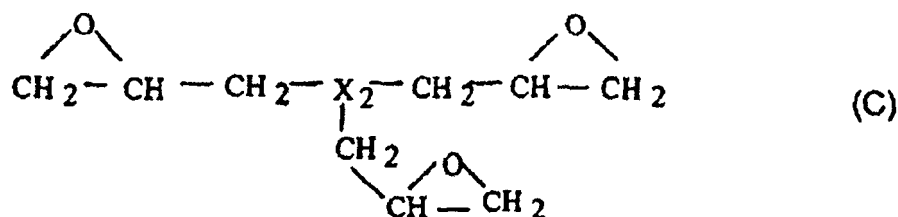
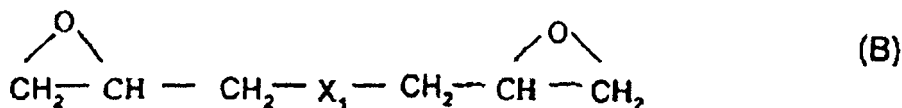
l) tetraglicidil-4,4'-metilenbenzammina o N,N,N',N'-tetraglicidildiaminofenilmetano, como el Araldit® MY 720, el Araldit® MY 721.

Eventualmente puede utilizarse también una mezcla de compuestos epoxi de estructuras diferentes.

Los compuestos epoxi contienen por lo menos dos grupos de la fórmula



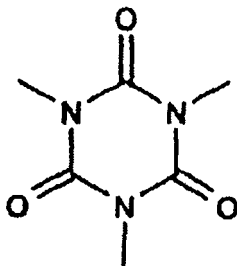
Son preferidos en especial los compuestos de los tipos de (I) a (III) o mezclas de estos



en las que X_1 , X_2 y X_3 significan ciclohexileno, fenileno o naftileno, que pueden estar sin sustituir o sustituidos y X_1 significa además un resto sin sustituir o sustituido de la fórmula



y X_2 significa además un resto sin sustituir o sustituido de la fórmula



Como sustituyentes de los restos recién mencionados se toman en consideración -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)O-, -S(O)-, -S(O)₂-, -C(CF₃)₂-, alquilo, alquileno, arilo, arileno, alcoxi, ariloxi o halógeno, pudiendo estar presentes varias veces sustituyentes iguales o distintos, o los sustituyentes pueden estar sustituidos a su vez.

Como resto alquilo se toman en consideración por ejemplo en resto alquilo C₁-C₁₈, por ejemplo el metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, sec-butilo, tert-butilo, n-hexilo, n-octilo, 2-etil-hexilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo o n-octadecilo así como otros isómeros ramificados.

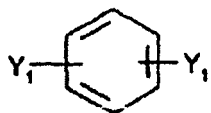
Los posibles restos alquileno y alcoxi pueden derivarse formalmente de los restos alquileno recién mencionados por eliminación de otro átomo de H o por adición de un átomo de O.

Como restos arilo se toman en consideración por ejemplo restos que tengan de 6 a 20 átomos de C, por ejemplo el fenileno, el bifenileno o el naftileno.

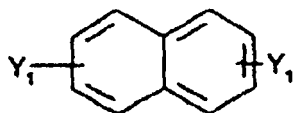
Los posibles restos arileno o ariloxi pueden derivarse formalmente de los restos arilo recién mencionados por eliminación de otro átomo de H o por adición de un átomo de O.

Son preferidos los restos de las fórmulas siguientes:

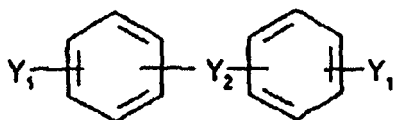
para X_1 =



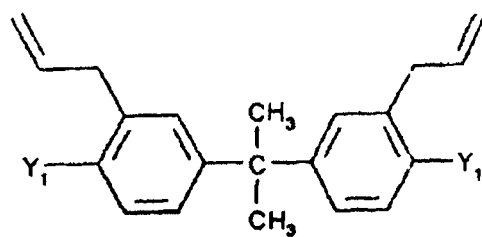
(IVa)



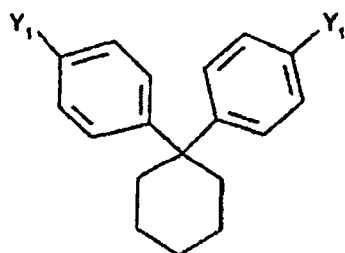
(IVb)



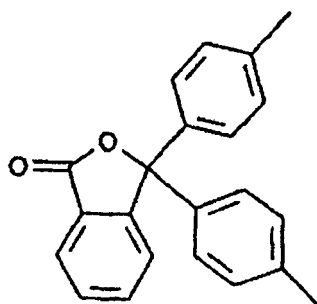
(IVc)



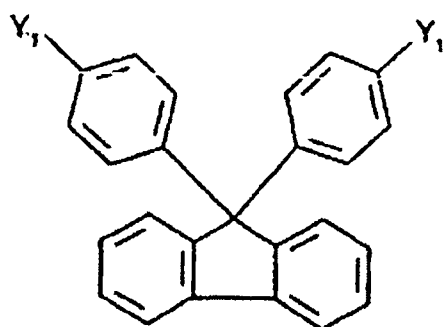
(IVd)



(IVe)



(IVf)



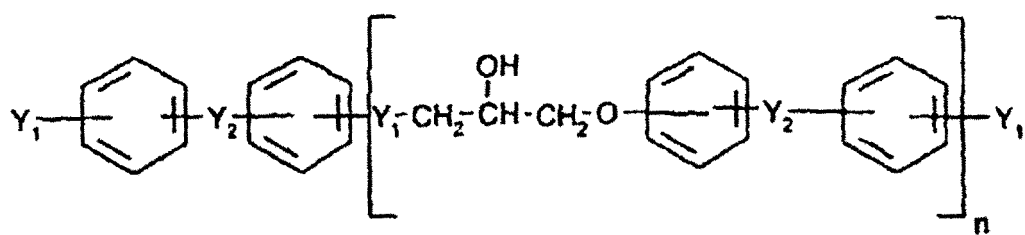
(IVg)



(IVh)

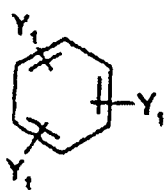


(IVi)

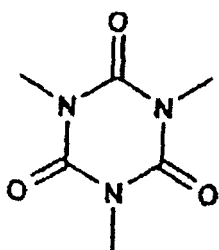


(IVk)

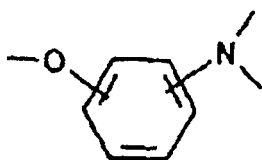
para $X_2 =$



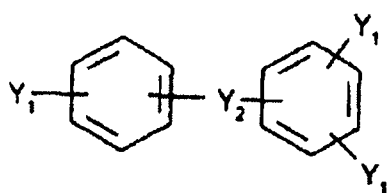
(Va)



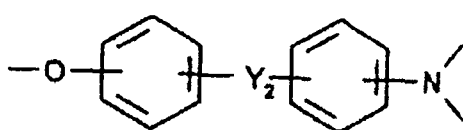
(Vb)



(Vc)

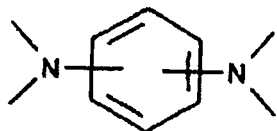


(Vd)

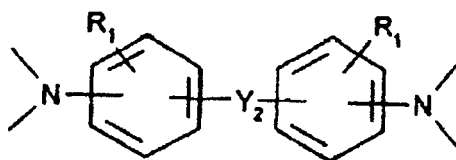


(Ve)

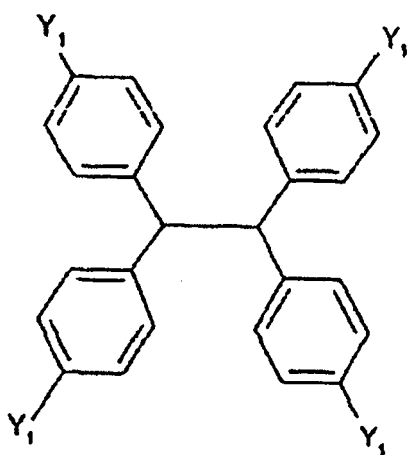
para $X_3 =$



(VIb)



(VIb)



(VIc)

en las que

Y_1 es un enlace directo, -O-, -S-, -C(O)O-,

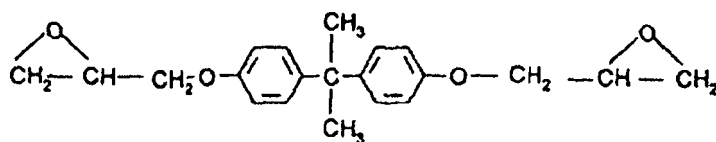
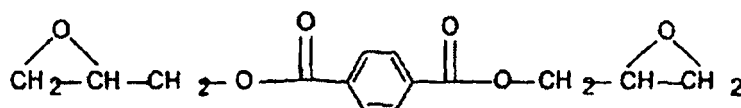
Y_2 es un enlace directo, -SO₂-, -CO-, -S-, -SO-, -CH₂-, -C(CH₃)₂- o -C(CF₃)₂-

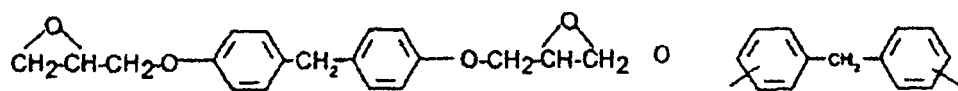
y n es un número de 1 a 10.

Los anillos aromáticos están eventualmente sustituidos una o varias veces por alquilo, arilo, alcoxi, ariloxi o halógeno, tal como se ha explicado anteriormente.

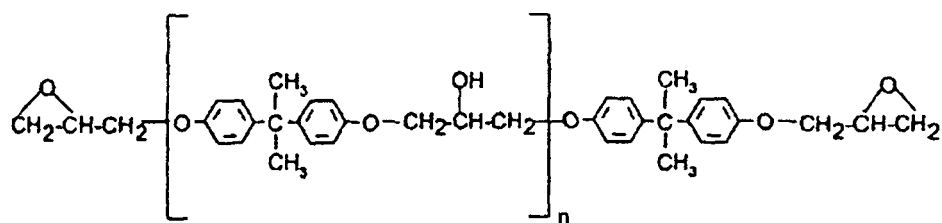
Son preferidos los compuestos epoxi aromáticos.

Son especialmente preferidos como componente epoxi los compuestos:

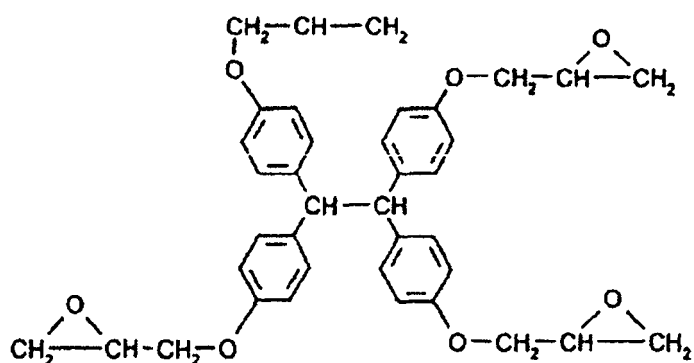
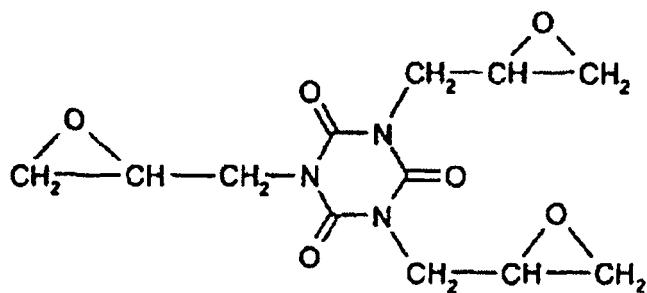
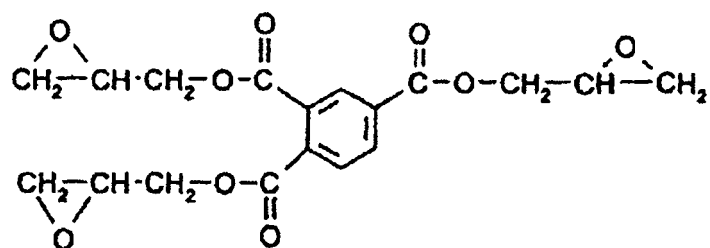
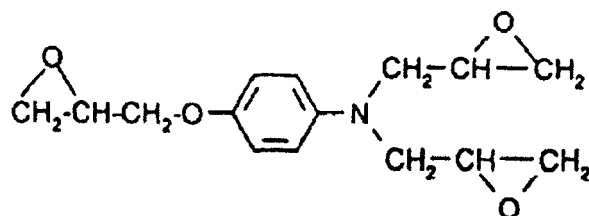




bisfenol F



$n = 1-10$



ES 2 280 190 T3

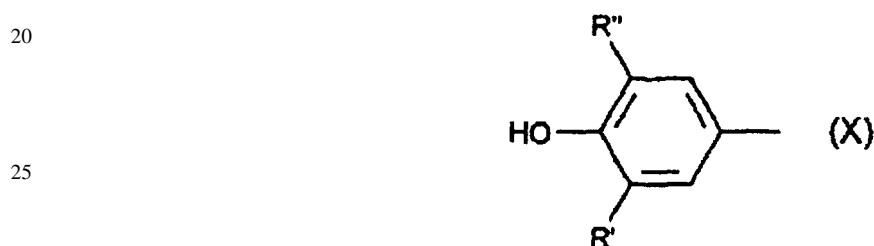
La composición contiene con preferencia el (co)polímero o (co)oligómero di- o polifuncional en una cantidad comprendida entre el 0,1 y el 20%, con preferencia especial entre el 0,5 y el 10% y con preferencia muy especial entre el 1 y el 3% del peso de la poliolefina o del polímero vinílico.

5 La composición contiene con preferencia el epóxido multifuncional en una cantidad comprendida entre el 0,01 y el 5%, con preferencia especial entre el 0,1 y el 3% y con preferencia muy especial entre el 0,5 y el 2% del peso de la poliolefina o del polímero vinílico.

10 La proporción ponderal entre el (co)polímero o (co)oligómero di- o polifuncional y el epóxido multifuncional se sitúa con preferencia entre 50:1 y 1:5, con preferencia especial entre 20:1 y 1:2.

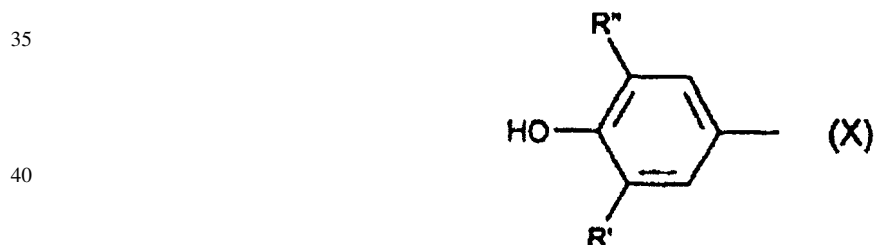
La composición contiene con preferencia otros estabilizadores de transformación, por ejemplo antioxidantes fenólicos, fosfonatos, fosfitos o benzofuranonas.

15 Los antioxidantes del tipo de los fenoles impedidos estéricamente son conocidos en general como antioxidantes para materiales orgánicos y se emplean con frecuencia para la estabilización de polímeros. Estos compuestos contienen con preferencia un grupo de la fórmula (X)



30 en la que R' es hidrógeno, metilo o tert-butilo y R'' es alquilo eventualmente sustituido o alquiltioalquilo sustituido.

Son especialmente preferidos los compuestos que contienen por lo menos un grupo de la fórmula



45 en la que R' es metilo o tert-butilo y R'' significa alquilo eventualmente sustituido o alquiltioalquilo sustituido.

Son ejemplos de antioxidantes fenólicos los siguientes:

50 1. *Monofenoles alquilados*, p. ej. 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol, 2-butil-4,6-dimetilfenol, 2,6-di-tert-butil-4-etilfenol, 2,6-di-tert-butil-4-n-butilfenol, 2,6-di-tert-butil-4-isobutilfenol, 2,6-diciclopentil-4-metilfenol, 2-(α -metilciclohexil)-4,6-dimetilfenol, 2,6-di-octadecil-4-metilfenol, 2,4,6-triciclohexilfenol, 2,6-di-tert-butil-4-metoximetilfenol, 2,6-di-nonil-4-metilfenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metil-undec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metil-heptadec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metil-tridec-1'-il)fenol y mezclas de los mismos.

55 2. *Alquiltiometilfenoles*, p. ej. 2,4-di-octiltiometil-6-tert-butilfenol, 2,4-di-octiltiometil-6-metilfenol, 2,4-di-octiltiometil-6-etilfenol, 2,6-di-dodeciltiometil-4-nonilfenol.

60 3. *Hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas*, p. ej. 2,6-di-tert-butil-4-metoxifenol, 2,5-di-tert-butil-hidroquinona, 2,5-di-tert-amil-hidroquinona, 2,6-difenil-4-octadeciloxifenol, 2,6-di-tert-butil-hidroquinona, 2,5-di-tert-butil-4-hidroxianisol, 3,5-di-tert-butil-4-hidroxianisol, estearato de 3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilo, adipato de bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilo).

4. *Tocoferoles*, p. ej. α -tocoferol, β -tocoferol, γ -tocoferol, δ -tocoferol y mezclas de los mismos (vitamina E).

65 5. *Éteres de tiodifenilo hidroxilados*, p. ej. 2,2'-tiobis(6-tert-butil-4-metilfenol), 2,2'-tiobis(4-octilfenol), 4,4'-tiobis(6-tert-butil-3-metilfenol), 4,4'-tiobis(6-tert-butil-2-metilfenol), 4,4'-tiobis(3,6-di-sec-amilfenol), disulfuro de 4,4'-bis(2,6-dimetil-4-hidroxifenilo).

6. *Alquilideno-bisfenoles*, p. ej. 2,2'-metilen-bis(6-tert-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilen-bis(6-tert-butil-4-etilfenol), 2,2'-metilen-bis[4-metil-6-(α -metil-ciclohexil)-fenol], 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metilen-bis(6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metilen-bis(4,6-di-tert-butilfenol), 2,2'-etiliden-bis(4,6-di-tert-butilfenol), 2,2'-etiliden-bis(6-tert-butil-4-isobutilfenol), 2,2'-metilen-bis[6-(α -metilbencil)-4-nonilfenol], 2,2'-metilen-bis[6-(α,α -dimetilbencil)-4-nonilfenol], 4,4'-metilen-bis(2,6-di-tert-butilfenol), 4,4'-metilen-bis(6-tert-butil-2-metilfenol), 1,1-bis(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 2,6-bis(3-tert-butil-5-metil-2-hidroxi-bencil)-4-metilfenol, 1,1,3-tris(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-butano, 1,1-bis(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-3-n-dodecilmercaptobutano, bis[3,3-bis(3'-tert-butil-4'-hidroxifenil)-butirato] de etilenglicol, bis(3-tert-butil-4-hidroxi-5-metil-fenil)díciclopentadieno, tereftalato de bis[2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-metilbencil)-6-tert-butil-4-metil-fenilo], 1,1-bis(3,5-dimetil-2-hidroxifenil)-butano, 2,2-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-4-n-dodecilmercaptobutano, 1,1,5,5-tetra-(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-pentano.

7. *Compuestos de O-, N- y S-bencilo*, p. ej. éter de 3,5,3',5'-tetra-tert-butil-4,4'-dihidroxidibencilo, 4-hidroxi-3,5-dimetilbencil-mercaptoacetato de octadecilo, tris-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)-amina, ditiotereftalato de bis(4-tert-butil-3-hidroxi-2,6-dimetil-bencilo), sulfuro de bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-bencilo), 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilmercaptoacetato de isooctilo.

8. *Malonatos hidroxibencilados*, p. ej. 2,2-bis(3,5-di-tert-butil-2-hidroxibencil)-malonato de dioctadecilo, 2-(3-tert-butil-4-hidroxi-5-metil-bencil)-malonato de dioctadecilo, mercaptoetil-2,2-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-bencil)-malonato de didodecilo, 2,2-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)-malonato de di[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenilo].

9. *Compuestos aromáticos hidroxibencilados*, p. ej. 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno, 1,4-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)-2,3,5,6-tetrametilbenceno, 2,4,6-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)fenol.

10. *Compuestos de triazina*, p. ej. 2,4-bis-octilmercapto-6-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-anilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenoxi)-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenoxi)-1,2,3-triazina, isocianurato de 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil), isocianurato de 1,3,5-tris(4-tert-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil), 2,4,6-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)etil-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hexahidro-1,3,5-triazina, isocianurato de 1,3,5-tris(3,5-diciclohexil-4-hidroxibencil).

11. *Acilaminofenoles*, p. ej. 4-hidroxilauranilida, 4-hidroxiestearanilida, N-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)-carbamat de octilo.

12. *Ésteres del ácido β -(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)-propiónico* con alcoholes mono- o polihídricos, p. ej. con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritrita, isocianurato de tris(hidroxietilo), diamida del ácido N,N'-bis(hidroxietil)oxálico, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.

13. *Ésteres del ácido β -(5-tert-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)-propiónico* con alcoholes mono- o polihídricos, p. ej. con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritrita, isocianurato de tris(hidroxietilo), diamida del ácido N,N'-bis(hidroxietil)-oxálico, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.

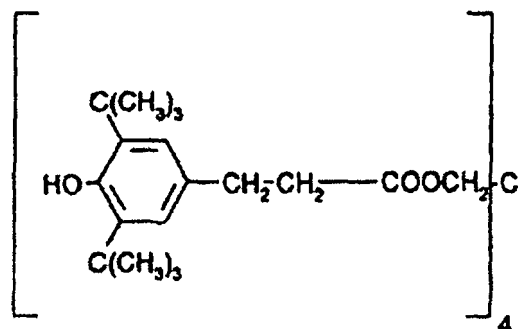
14. *Ésteres del ácido β -(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propiónico* con alcoholes mono- o polihídricos, p. ej. con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritrita, isocianurato de tris-(hidroxietilo), diamida del ácido N,N'-bis(hidroxietil)-oxálico, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.

15. *Ésteres del ácido 3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilacético* con alcoholes mono- o polihídricos, p. ej. con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritrita, isocianurato de tris-(hidroxietilo), diamida del ácido N,N'-bis(hidroxietil)oxálico, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano y 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.

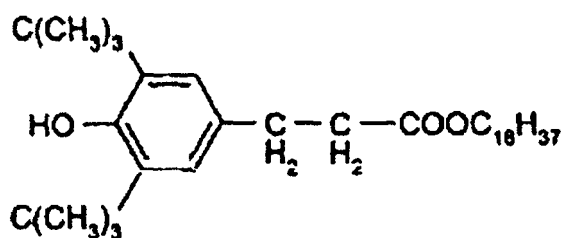
16. *Amidas del ácido β -(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)-propiónico*, p. ej. N,N'-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hexametildiamina, N,N'-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil)-trimetildiamina y N,N'-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidrazina.

Son preferidos los antioxidantes enumerados en los anteriores apartados 7, 9, 10, 12, 13, 14 y 16 y en especial en los apartados 7, 9, 10 y 12.

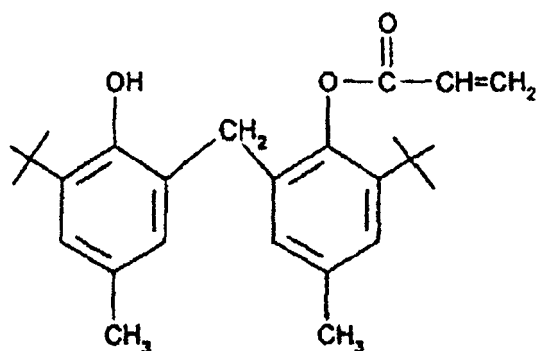
Otros compuestos especialmente preferidos son:



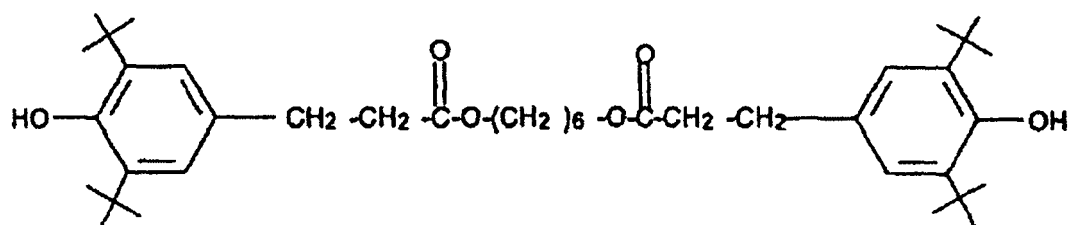
β -(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato de pentaeritrita



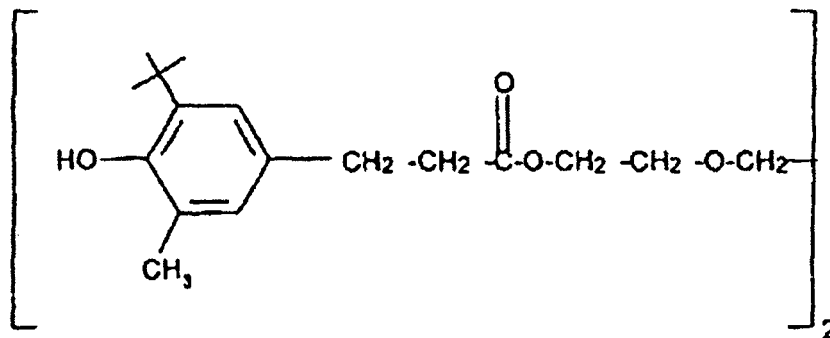
β -(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo



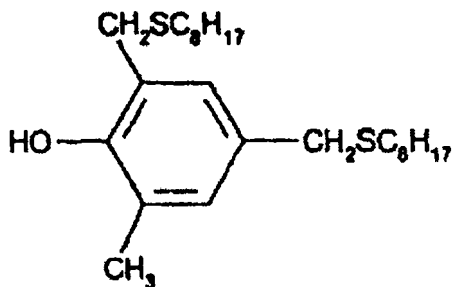
2-propenato de 2-(1,1-dimetiletil)-6-[(3-(1,1-dimetiletil)-2-hidroxi-5-metilfenil)-metil]-4-metilfenilo;



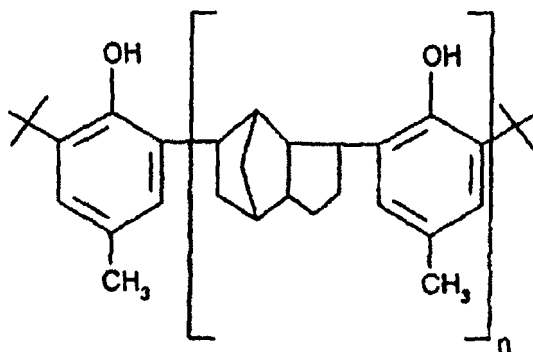
3,5-bis(1,1-dimetil-etil)-4-hidroxifenolpropanoato de 1,6-hexanodiilo;



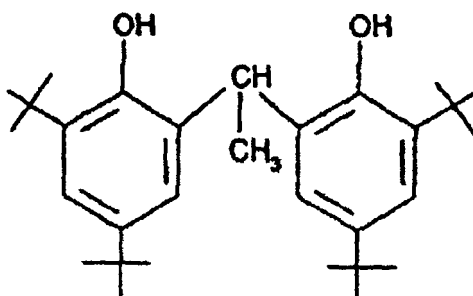
3-(1,1-dimetiletil)-4-hidroxi-5-metil-fenilpropanoato de 1,2-etanodiilobis(oxi-2,1-etanodiilo);



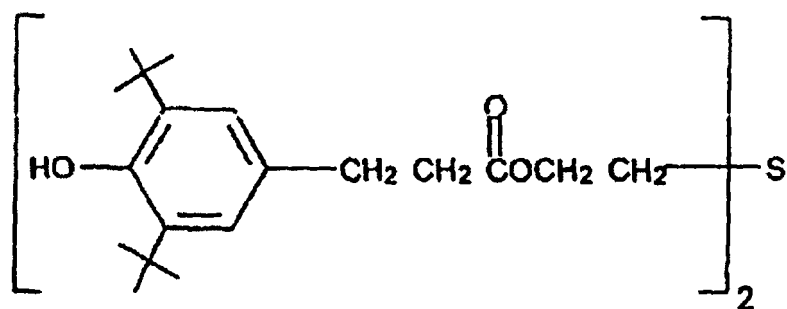
2-metil-4,6-bis[(octiltio)metil]-fenol;



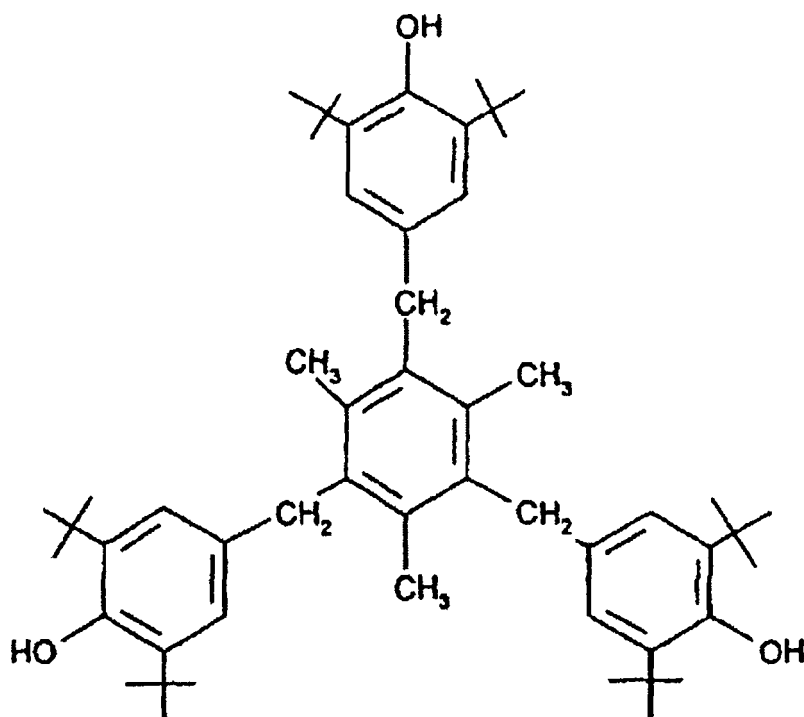
producto de reacción butilado del para-cresol con diclopentadieno (peso molecular medio: 600-700)



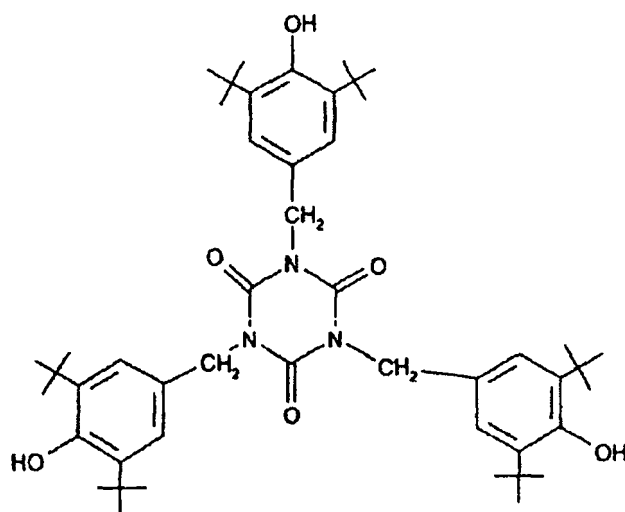
2,2-etilideno-bis-(4,6-di-tert-butil-fenol);



3,5-bis-(1,1-dimetiletil)-4-hidroxi-fenilpropanoato de tiodi-2,1-etanodiilo;



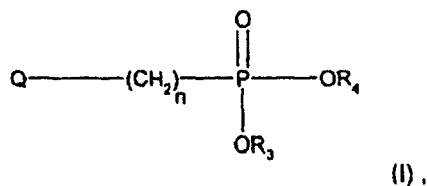
4,4',4''-[(2,4,6-trimetil-1,3,5-feniltril)tris-(metileno)]-tris[2,6-bis(1,1-dimetiletil)fenol];



1,3,5-tris[[3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxi-fenil]metil]-1,3,5-triazina-2,4,6-(1H,3H,5H)triona.

ES 2 280 190 T3

Son ejemplos de fosfonatos los de la fórmula I:



en la que

R_3 significa H, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, fenilo o naftilo sin sustituir o sustituidos por alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$,

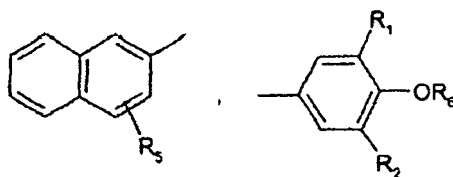
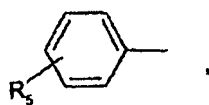
R_4 significa hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, fenilo o naftilo sin sustituir o sustituidos por alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$; o bien M^{r+}/r ;

M^{r+} es un catión metálico r-valente o el ion amonio,

n es el número 0, 1, 2, 3, 4, 5 ó 6 y

r es el número 1, 2, 3 ó 4;

Q significa hidrógeno, $-\text{X}-\text{C}(\text{O})-\text{OR}_7$ o un resto



R_1 es isopropilo, tert-butilo, ciclohexilo o ciclohexilo sustituido con 1-3 grupos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$,

R_2 es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, ciclohexilo o ciclohexilo sustituido con 1-3 grupos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$,

R_5 es H, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, OH, halógeno o cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_7$;

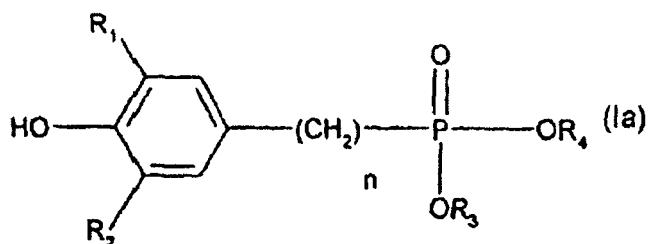
R_6 es H, metilo, trimetilsililo, bencilo, fenilo, sulfonilo o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$;

R_7 es H, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ o cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_7$;

X es fenileno, fenilo sustituido con grupos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ o ciclohexileno.

Son preferidos los ésteres y semiésteres de ácidos hidroxifenil-alquil-fosfónico impedidos estéricamente, por ejemplo los descritos en US-A-4778840.

Son especialmente preferidos los compuestos de la fórmula Ia:



en la que

ES 2 280 190 T3

R_1 es H, isopropilo, tert-butilo, ciclohexilo o ciclohexilo sustituido con 1-3 grupos alquilo C_1-C_4 ,

R_2 es hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , ciclohexilo o ciclohexilo sustituido con 1-3 grupos alquilo C_1-C_4 ,

R_3 significa alquilo C_1-C_{20} , fenilo o naftilo sin sustituir o sustituidos por alquilo C_1-C_4 ,

R_4 significa hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} , fenilo o naftilo sin sustituir o sustituidos por alquilo C_1-C_4 ; o bien M^{r+}/r ;

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

n es el número 1, 2, 3, 4, 5 ó 6 y

r es el número 1, 2, 3 ó 4.

Halógeno significa flúor, cloro, bromo o yodo.

Si los sustituyentes significan alquilo de hasta 18 átomos de carbono, entonces se toman en consideración por ejemplo metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo y octilo, estearilo así como los correspondientes isómeros ramificados, son preferidos los alquilo C_2-C_4 .

Fenilo o naftilo sustituidos por alquilo C_1-C_4 , en especial los que contienen con preferencia 1-3 grupos alquilo y en especial 1 ó 2 grupos alquilo, significan 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-tert-butilfenilo, 2-etilfenilo, 2,6-dietilfenilo, 1-metilnaftilo, 2-metilnaftilo, 4-metilnaftilo, 1,6-dimetilnaftilo o 4-tert-butilnaftilo.

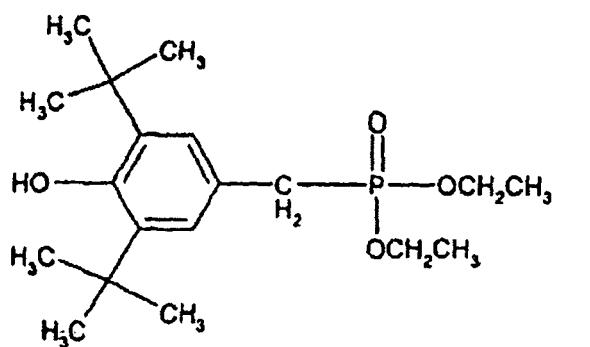
Ciclohexilo sustituido por alquilo C_1-C_4 , que contiene con preferencia 1-3 grupos alquilo ramificados o sin ramificar, en especial 1-2, significa por ejemplo metil-ciclohexilo, dimetilciclohexilo, trimetilciclohexilo o tert-butilciclohexilo.

Un catión metálico mono-, bi-, tri- o tetra-valente es con preferencia un catión de metal alcalino, alcalinotérreo, de metales pesados o de aluminio, con preferencia de Na^+ , K^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Ba^{++} , Zn^{++} , Al^{+++} o Ti^{++++} . Es preferido en especial el Ca^{++} .

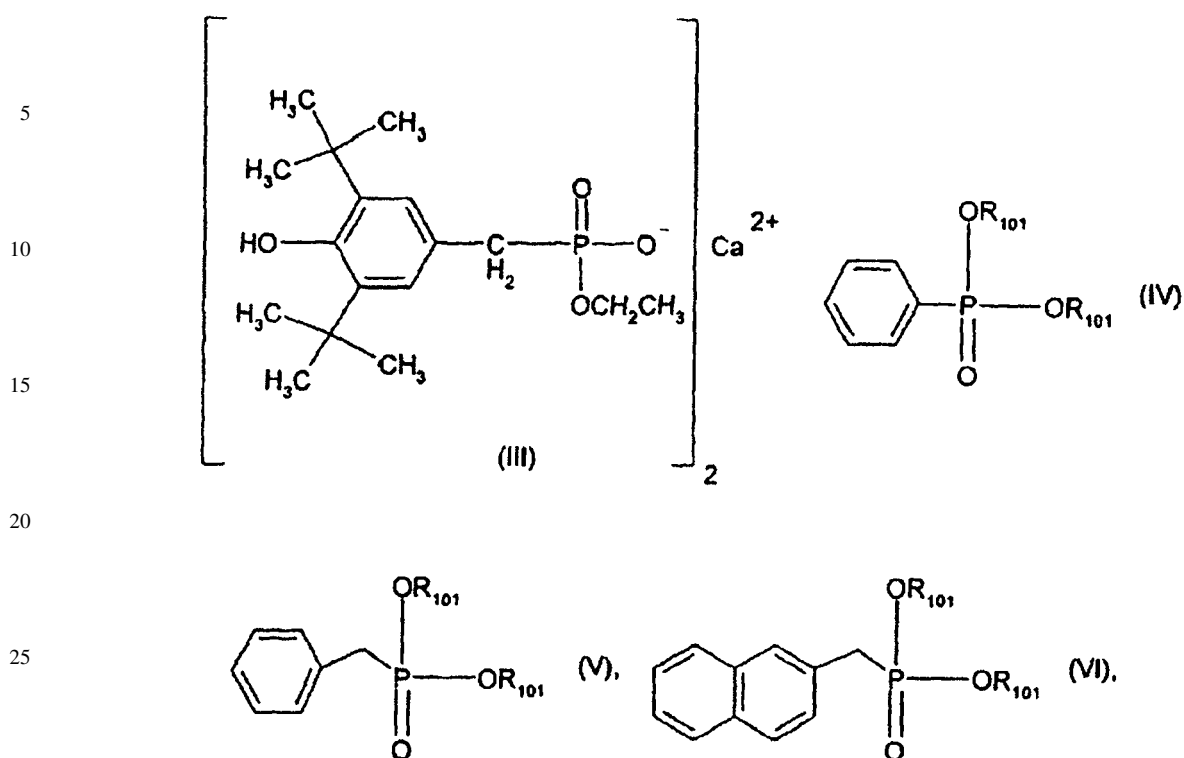
Los compuestos preferidos de la fórmula I son aquellos que poseen por lo menos un grupo tert-butilo como resto R_1 o R_2 . Son muy especialmente preferidos los compuestos en los que R_1 y R_2 significan tert-butilo al mismo tiempo.

n significa con preferencia el número 1 ó 2 y con preferencia muy especial el número 1.

Son también preferidos los compuestos de las fórmulas II, III, IV, V y VI:



(II)



en las que R_{101} con independencia de su aparición significa hidrógeno o M^{r+} . Los significados de M^{r+} ya se han definido antes.

Los compuestos de la fórmula II se suministran con el nombre de Irganox® 1222 (Ciba Specialty Chemicals) y los de la fórmula III con el nombre de Irganox® 1425 (Ciba Specialty Chemicals).

Los compuestos IV, V y VI son productos comerciales en algunos casos o compuestos que pueden obtenerse por procedimientos estándar.

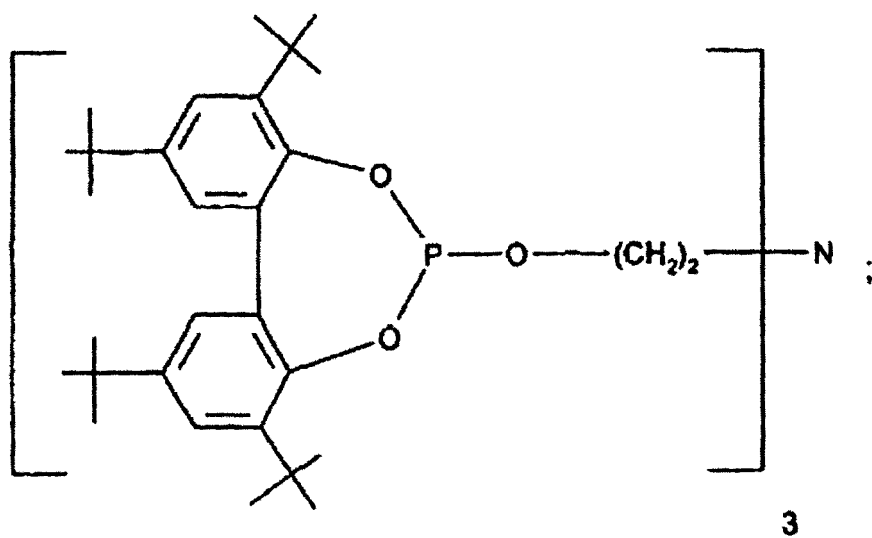
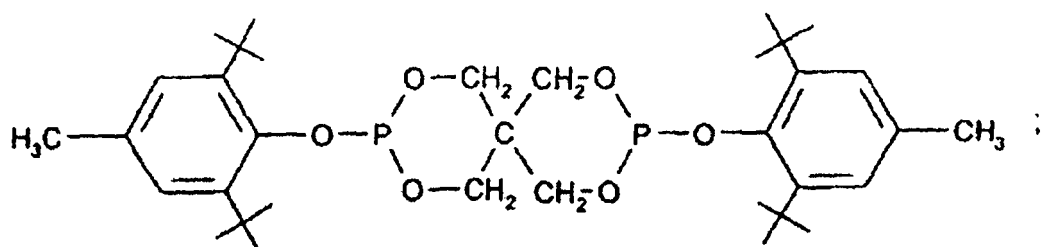
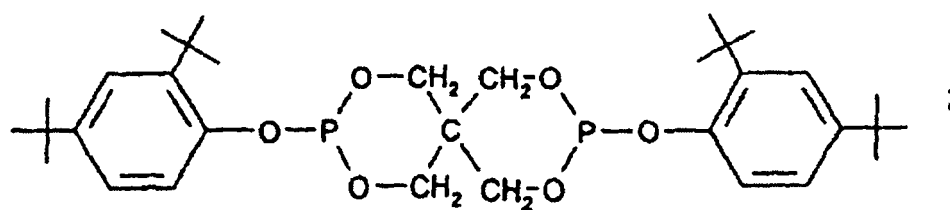
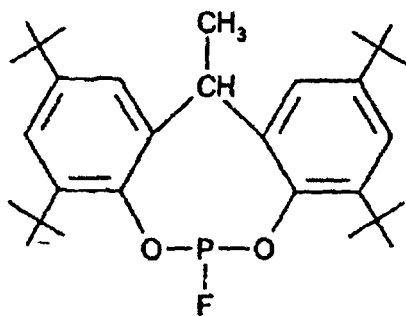
Los fosfonatos especialmente preferidos son el 2,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilfosfonato de dimetilo, el 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilfosfonato de dimetilo, el 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilfosfonato de dioctadecilo, el 5-tert-butil-4-hidroxi-3-metil-bencilfosfonato de dioctadecilo, la sal Ca del monoetiléster del ácido 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil-fosfónico. Es muy especialmente preferido el 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilfosfonato de dietilo.

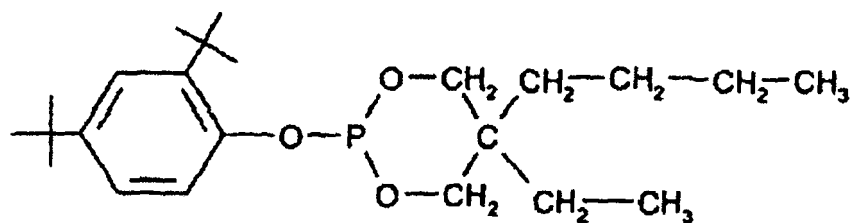
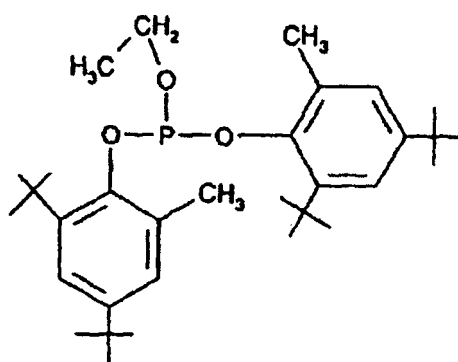
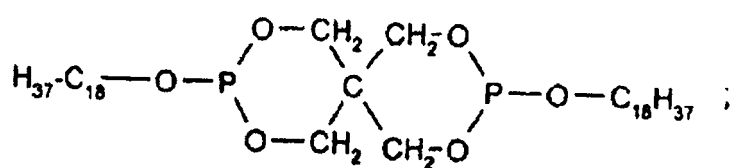
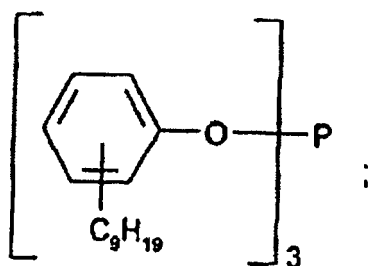
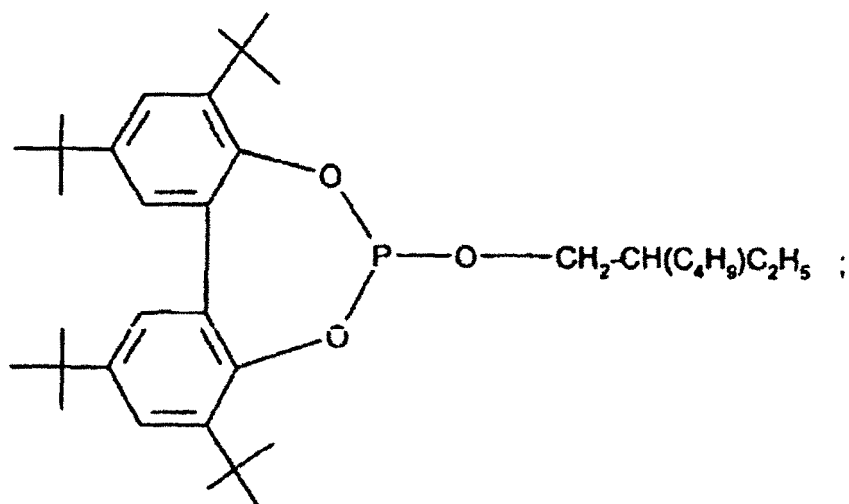
Los fosfitos y fosfonitos orgánicos son conocidos también como estabilizadores de plásticos. Se utilizan en especial como estabilizadores de transformación de poliolefinas.

Se trata en especial de fosfitos y fosfonitos aromáticos. Los ejemplos de ello son el fosfito de trifenilo, los fosfitos de difenilalquilo, los fosfitos de fenildialquilo, las tris(difenilalquilfosfito)aminas, el fosfito de tris-(nonilfenilo), el fosfito de trilauroilo, el fosfito de trioctadecilo, el difosfito de diestearil-pentaeritrita, el fosfito de tris-(2,4-di-tert-butilfenilo), el difosfito de bis-(2,4-di-tert-butilfenil)-pentaeritrita, el trifosfito de triestearil-sorbita, el 4,4'-bifenileno-difosfonito de tetrakis-(2,4-di-tert-butilfenilo), 3,9-bis-(2,4-di-tert-butil-4-metilfenoxi)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfaespiro[5.5]undecano, 3,9-tris-(2,4,6-tris-tert-butil-4-metilfenoxi)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfaespiro[5.5]undecano, 2-butyl-2-etil-1,3-propanodiolfosfito de 2,4,6-tris-tert-butil-fenilo y fluorfosfito de 2,2'-etilideno-bis-(4,6-di-tert-butilfenilo).

Se utilizan con preferencia especial los fosfitos siguientes:

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





65 Se emplea con preferencia muy especial el fosfito de tris-(2,4-di-tert-butil-fenilo).

ES 2 280 190 T3

Las benzofuranonas y las indolinonas se describen p. ej. en las patentes US-4 325 863, US-4 338 244, US-5 175 312, US-5 216 052, US-5 252 643, DE-A-4316611, DE-A-4316622, DE-A-4316876, EP-A-0589839 o EP-A-0591102. Se trata con preferencia de la 3-[4-(2-acetoxi-etoxi)fenil]-5,7-di-tert-butil-benzofuran-2-ona, la 5,7-di-tert-butil-3-[4-(2-estearoiloxietoxi)-fenil]-benzofuran-2-ona, 3,3'-bis[5,7-di-tert-butil-3-(4-[2-hidroxietoxi]fenil)-benzofuran-2-ona], la 5,7-di-tert-butil-3-(4-etoxifenil)benzofuran-2-ona, la 3-(4-acetoxi-3,5-dimetilfenil)-5,7-di-tert-butil-benzofuran-2-ona, 3-(3,5-dimetil-4-pivaloiloxi-fenil)-5,7-di-tert-butil-benzofuran-2-ona, la 3-(3,4-dimetilfenil)-5,7-di-tert-butil-benzofuran-2-ona o la 3-(2,3-dimetilfenil)-5,7-di-tert-butil-benzofuran-2-ona.

Además de los estabilizadores de transformación ya mencionados pueden utilizarse también otros aditivos. A continuación se mencionan ejemplos de los mismos.

Absorbentes UV y agentes de protección a la luz

2-(2'-hidroxifenil)benzotriazoles, p. ej. el 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-tert-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(5'-tert-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil)benzotriazol, 2-(3'-5'-di-tert-butil-2'-hidroxifenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-sec-butil-5'-tert-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-4'-octiloxifenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-tert-amil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3',5'-bis(α,α -dimetilbencil)-2'-hidroxifenil)benzotriazol, mezcla de 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxycarboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-5'-[2-(2-etilhexilo-xi)-carboniletil]-2'-hidroxifenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxycarboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxycarboniletil)fenil)benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxycarboniletil)fenil)benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-5'-[2-(2-etilhexil-oxi)carboniletil]-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3'-dodecil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol y 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-isooctiloxycarboniletil)fenil)benzotriazol, 2,2'-metilenobis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-benzotriazol-2-il-fenol]; el producto de transesterificación del 2-[3'-tert-butil-5'-(2-metoxycarboniletil)-2'-hidroxi-fenil]-benzotriazol con polietilenglicol 300; [R-CH₂CH₂-COO-CH₂CH₂]₂-, siendo R el 3'-tert-butil-4'-hidroxi-5'-2H-benzotriazol-2-ilfenilo; 2-[2'-hidroxi-3'-(α,α -dimetilbencil)-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenil]-benzotriazol; 2-[2'-hidroxi-3'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-5'-(α,α -dimetilbencil)-fenil]-benzotriazol.

2-hidroxibenzofenonas, p. ej. el derivado 4-hidroxi, 4-metoxi, 4-octoxi, 4-deciloxi, 4-dodeciloxi, 4-benciloxi, 4,2',4'-trihidroxi o 2'-hidroxi-4,4'-dimetoxi.

Ésteres de ácidos benzoicos eventualmente sustituidos, p. ej. el salicilato de 4-tert-butilfenilo, salicilato de fenilo, salicilato de octilfenilo, dibenzoilresorcina, bis(4-tert-butilbenzoi)resorcina, benzoi)resorcina, 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzoato de 2,4-di-tert-butilfenilo, 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzoato de hexadecilo, 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzoato de octadecilo, 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzoato de 2-metil-4,6-di-tert-butilfenilo.

Acrilatos, p. ej. el α -ciano- β,β -difenilacrilato de etilo o de isooctilo, α -carbometoxi-cinamato de metilo, α -ciano- β -metil-p-metoxi-cinamato de metilo o de butilo, α -carbometoxi-p-metoxi-cinamato de metilo y N-(β -carbometoxi- β -cianovinil)-2-metil-indolina.

Compuestos de níquel, p. ej. complejos de níquel del 2,2'-tio-bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol], tales como el complejo 1:1 ó 1:2, con o sin ligandos adicionales, tales como n-butilamina, trietanolamina o N-ciclohexil-dietanolamina, dibutilditiocarbamato de níquel, sales de níquel de los ésteres monoalquílicos del ácido 4-hidroxi-3,5-di-tert-butilbencilfosfónico, p. ej. los ésteres de metilo o de etilo, complejos de níquel de cetoximas, p. ej. de la 2-hidroxi-4-metil-fenil-undecilcetoxima, complejos de níquel del 1-fenil-4-lauroil-5-hidroxi-pirazol, eventualmente con ligandos adicionales.

Aminas impedidas estéricamente, p. ej. el sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ilo), succinato de bis(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ilo), sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-ilo), sebacato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), n-butil-3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilmalonato de bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidilo), el producto de condensación de la 1-hidroxietil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico, el producto de condensación de la N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-tert-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5-s-triazina, nitrilotriacetato de tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), 1,2,3,4-butano-tetraato de tetrakis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), 1,1'-(1,2-etanodil)-bis(3,3,5,5-tetrametilpiperazinona), 4-benzoi)l-2,2,6,6-tetrametil-piperidina, 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 2-n-butil-2-(2-hidroxi-3,5-di-tert-butil-bencil)-malonato de bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidilo), 3-n-octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaespiro[4.5]decano-2,4-diona, sebacato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidilo), succinato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidilo), el producto de condensación de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina con la 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, producto de condensación de la 2-cloro-4,6-di(4-n-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-1,3,5-triazina con el 1,2-bis(3-aminopropil-amino)-etano, producto de condensación de la 2-cloro-4,6-di(4-n-butilamino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-1,3,5-triazina con el 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, 8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaespiro[4.5]decano-2,4-diona, 3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)pirrolidina-2,5-diona, 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-pirrolidina-2,5-diona, mezcla de 4-hexadecilo- y 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina, el producto de condensación de la N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-hexametilendiamina con la 4-ciclohexil-amino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, el producto de condensación del 1,2-bis(3-aminopropilamino)-etano con la 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina así como la 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametil-piperidina (nº de reg. CAS [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, el producto de reacción del 7,7,9,9-tetrametil-2-cicoundecil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-espiro[4,5]decano con la epiclorhidrina; 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-loxicarbonil)-2-(4-metoxifenil)-eteno; N,N'-bis-formil-N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-hexametildiamina; diéster del ácido 4-metoxi-metileno-malónico con la 1,2,2,6,6-pentametil-4-hidroxi-piperidina, poli[metilpropil-3-oxi-4-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)]-siloxano; el producto de reacción de un copolímero de anhídrido maleico y una α -olefina con la 2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiperidina o con la 1,2,2,6,6-pentametil-4-aminopiperidina.

Diamidas del ácido oxálico, p. ej. la 4,4'-dioctiloxi-oxanilida, 2,2'-dietoxi-oxanilida, 2,2'-dioctiloxi-5,5'-di-tert-butil-oxanilida, 2,2'-didodeciloxi-5,5'-di-tert-butil-oxanilida, 2-etoxi-2'-etil-oxanilida, N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)oxalamida, 2-etoxi-5-tert-butil-2'-etiloxanilida y su mezcla con 2-etoxi-2'-etil-5,4'-di-tert-butil-oxanilida, mezclas de oxanilidas disustituidas por metoxi en posición o y p y oxanilidas disustituidas por etoxi en posición o y p.

2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazinas, p. ej. 2,4,6-tris-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2,4-dihidroxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2,4-bis(2-hidroxi-4-propiloxifenil)-6-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(4-metilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-dodeciloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-trideciloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-butiloxi-propiloxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-octiloxi-propiloxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[4-(dodeciloxi/trideciloxi-2-hidroxipropoxi)-2-hidroxi-fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-2-hexiloxi)fenil]-4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-metoxifenil)-4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris[2-hidroxi-4-(3-butoxi-2-hidroxi-propoxi)fenil]-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxifenil)-4-(4-metoxifenil)-6-fenil-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-[3-(2-etilhexil-1-oxi)-2-hidroxipropiloxi]fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina.

Desactivadores de metales, p. ej. diamida del ácido N,N'-difeniloxálico, N-salicilal-N'-saliciloilhidrazina, N,N'-bis(saliciloil)-hidrazina, N,N'-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil-propionil)-hidrazina, 3-saliciloilamino-1,2,4-triazol, dihidrazida del ácido bis(bencilideno)-oxálico, oxanilida, dihidrazida del ácido isoftálico, bis-fenilhidrazida del ácido sebáico, N,N'-dihidrazida del ácido diacetil-adípico, N,N'-dihidrazida del ácido bis-saliciloil-oxálico, N,N'-dihidrazida del ácido bis-saliciloil-tiopropiónico.

Agentes nucleantes, p. ej. compuestos inorgánicos, tales como el talco, óxidos metálicos tales como el dióxido de titanio o el óxido de magnesio, los fosfatos, los carbonatos o los sulfatos con preferencia de metales alcalinotérreos; compuestos orgánicos, tales como ácidos mono- o policarboxílicos así como sus sales, p. ej. el ácido 4-tert-butilbenzoico, ácido adípico, ácido difenilacético, succinato sódico o benzoato sódico; compuestos poliméricos, tales como los copolímeros iónicos (ionómeros).

Cargas de relleno y materiales de refuerzo, p. ej. el carbonato cálcico, silicatos, fibras de vidrio, bolas de vidrio, talco, caolín, mica, sulfato bórico, óxidos e hidróxidos metálicos, negro de humo, grafito, serrín molido y otros productos naturales molidos o convertidos en fibras; fibras sintéticas.

Aditivos diversos, p. ej. plastificantes, lubricantes, emulsionantes, pigmentos, aditivos reológicos, catalizadores, nivelantes, blanqueantes ópticos, ignifugantes, agentes antiestáticos, hinchantes.

Es especialmente preferida una composición descrita antes que contenga:

a) un reciclado de plástico de poliolefina de depósitos de plástico de combustible usados;

b) por lo menos un polisiloxano di- o polifuncional, cuyos grupos funcionales son un grupo epoxi o un grupo amina y

c) por lo menos un antioxidante fenólico, fosfonato, fosfito, benzofuranona o combinaciones de los mismos.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para aumentar el peso molecular y/o mejorar las propiedades mecánicas de las poliolefinas o polímeros vinílicos, caracterizado porque se añade a la poliolefina o al polímero vinílico un (co)polímero o (co)oligómero di- o polifuncional que tiene una temperatura de transición vítrea inferior a 10°C y se elige entre el grupo formado por los polisiloxanos y copolímeros de butadieno-acrilonitrilo, cuyos extremos de cadena están funcionalizados con grupos amina, oxirano o vinilo; y se añade además un epóxido multifuncional que es distinto del (co)polímero o (co)oligómero di- o polifuncional por un grupo epoxi.

Cuando el polímero es un reciclado se podrá prescindir de la adición del epóxido multifuncional. A los aditivos se les aplican las definiciones y preferencias ya indicados anteriormente.

La adición a la poliolefina o al polímero vinílico puede realizarse en cualquiera de los aparatos mezcladores habituales, en los que se funde el polímero y se mezcla a fondo con los aditivos. Los expertos ya conocen los aparatos idóneos, que son mezcladoras, amasadoras y extrusoras.

El procedimiento se ejecuta con preferencia de modo que la adición se realice durante la transformación en la extrusora.

ES 2 280 190 T3

Si se añaden varios componentes, entonces estos pueden mezclarse previamente o añadirse de modo individual.

El procedimiento se lleva a cabo con preferencia de manera que la temperatura máxima alcanzada por la masa fundida se sitúe entre 180 y 320°C.

El calentamiento hasta una temperatura superior al punto de fusión o de transición vítrea se efectúa en general hasta obtener una distribución homogénea de la mezcla por agitación. La temperatura dependerá del polímero empleado. Se trabaja con preferencia entre 50 y 100°C por encima de la temperatura de fusión o de la temperatura de transición vítrea.

El aparato de la transformación es con preferencia una extrusora monohusillo, una extrusora de doble husillo, una extrusora de cilindros planetarios, una extrusora de anillo o una co-amasadora que tenga por lo menos una zona de desgasificación, a la que somete a una presión negativa.

Es preferido un procedimiento caracterizado porque se somete a la zona de desgasificación a una depresión de 250 mbar, con preferencia de menos de 100 mbar y con preferencia muy especial inferior a 50 mbar.

Es también preferido un procedimiento caracterizado porque el aparato de la transformación es una extrusora de doble husillo que engranan entre sí en modo de peinado compacto o es una extrusora de anillo con husillos que giran en el mismo sentido y están divididas en una zona de alimentación, una zona de fusión, por lo menos una zona de desgasificación y una zona de evacuación, dicha zona de desgasificación está separada de la zona de fusión o de otra zona posterior de desgasificación por un obturador de fusión.

Esta separación con un obturador de fusión puede realizarse por ejemplo con una combinación de un elemento amasador y un elemento de tipo husillo de transporte inverso.

Son también objeto de la invención los artículos de plástico de poliolefina o de polímeros vinílicos que pueden fabricarse por el procedimiento recién mencionado.

Otro objeto de la invención es el uso de un (co)polímero o de un (co)oligómero di- o polifuncional que tiene una temperatura de transición vítrea inferior a 10°C y se elige entre el grupo formado por los polisiloxanos y los copolímeros de butadieno-acrilonitrilo, cuyos extremos de cadena se han funcionalizado con grupos amina, oxirano o vinilo; y un epóxido multifuncional que es diferente del (co)polímero o del (co)oligómero di- o polifuncional por un grupo epoxi para aumentar el peso molecular y/o para mejorar las propiedades mecánicas de las poliolefinas y de los polímeros vinílicos.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

Reciclado de plástico empleado en los ejemplos 1 y 2

Reciclado de HDPE de depósitos de plástico para gasolina no recubierto, limpiado previamente por extracción con disolventes y un tratamiento adicional por extrusión, filtración de masa fundida (100 µm) y posterior granulación.

Ejemplo 1

Mejora de propiedades del reciclado de polietileno

Se procesan en cada caso 1,4 kg de las composiciones indicadas en la tabla 1 en una amasadora de doble husillo ZSK 25 con vacío (3 mbar) a 240°C y 80 rpm (productividad: 5,0 kg/h). Se introducen juntos todos los componentes de la composición en el momento inicial, en forma de mezcla previa. La masa fundida de polímero se extruye a través de una boquilla perforada simple ($\varnothing = 2,8$ mm) formando un macarrón; este se granula después de su solidificación por enfriamiento en un baño de agua. El índice de fluidez del granulado se mide con un aparato de medición de índices de fluidez del tipo Göttfert MP-D (ISO 1133). A continuación se introduce el granulado en una máquina de inyectar, en la que se transforma en probetas idóneas para el ensayo de tracción-impacto según norma DIN 53448, probeta A; y en probetas de tipo haltera de lados paralelos, con entalla, según norma ISO 180, 1A.

Las probetas inyectadas se ensayan mecánicamente para determinar:

- su resistencia a la tracción

- su resistencia al impacto con entalla IZOD a -40°C (resistencia al impacto en frío).

ES 2 280 190 T3

TABLA 1

Muestra	Aditivos	MFR (190°C/ 21,6 kg)	Resist. impacto con entalla IZOD a -40°C [kJ/m2]	Resist. tracción [N/mm2]
comparativa	0,1 % de Irganox® 1010 0,1 % de Irgafos® 168	6,6	55,5	29,9
1	0,35 % de Araldit® GT7072 2,0 % de Tegomer® E-Si2330 0,0375 % de Irganox® 1010 0,0375 % de Irgafos® 168 0,015 % de estearato de Ca 0,06 % de óxido de Ca	4,0	74,0	31,6
2	0,35 % de Araldit® GT7072 3,0 % de Tegomer® E-Si2330 0,0375 % de Irganox® 1010 0,015 % de estearato de Ca 0,06 % de óxido de Ca	5,3	74,4	33,0
3	0,5 % de Araldit® MT 0163 2,0 % de Tegomer® A-Si2322 0,2 % de Irganox® B 225	4,1	84,0	32,7

Ejemplo 2

Mejora de las propiedades de reciclado de polietileno

Se procesan en cada caso 2,0 kg de las muestras de polietileno indicadas en la tabla 2 en una amasadora de doble husillo ZSK 25 con vacío (260 mbar) a 260-270°C y 120 rpm (productividad: 5,0 kg/h). Se introducen juntos todos los componentes de la composición en el momento inicial, en forma de mezcla previa. La masa fundida de polímero se extruye a través de una boquilla perforada simple, formando un macarrón; este se granula después de su solidificación por enfriamiento en un baño de agua. A continuación se introduce el granulado en una máquina de inyectar, en la que se transforma en probetas idóneas para el ensayo de tracción-impacto según norma DIN 53448, probeta A.

ES 2 280 190 T3

TABLA 2

Muestra	Aditivos	Resist. tracción-impacto [kJ/m ²]	Alargamiento a la rotura [%]
comparativa	ninguno	384	73
4	0,35 % de Araldit® GT7072 0,0375 % de Irganox® 1010 0,0375 % de Irgafos® 168 0,015 % de estearato de Ca 0,06 % de óxido de Ca 1,0% Hycar® ATBN 1300x21	590	153
5	0,35 % de Araldit® GT7072 0,0375 % de Irganox® 1010 0,0375 % de Irgafos® 168 0,015 % de estearato de Ca 0,06 % de óxido de Ca 1,0% Hycar® ATBN 1300x45	476	115
6	0,5 % de Araldit® MT 0163 1,0% Hycar® ATBN 1300x45 0,2 % de Irganox® B 225	482	112

Ejemplo 3

Incremento del peso molecular de material virgen de polietileno (HDPE)

Polímero utilizado: Hostalen GM6255 de un índice de fluidez (MFR) (190/21,6) = 6,3 g/10 min, de la empresa Hostalen Polyethylen GmbH.

Se procesan en cada caso 2 kg de las composiciones indicadas en la tabla 3 en una extrusora de doble husillo ZSK 25 a 254°C como máximo y 100 rpm con una productividad de 4 kg/h. Se introducen juntos todos los componentes de la composición en forma de mezcla previa. La masa fundida de polímero se extruye a través de una boquilla perforada simple (d = 2,8 mm) formando un macarrón; este se granula después de su solidificación por enfriamiento en un baño de agua. El índice de fluidez del granulado (MFR) se determina con un aparato del tipo Göttfert MP-D con arreglo a la norma ISO 1133. Los resultados se recogen en la tabla 3.

ES 2 280 190 T3

TABLA 3

Muestra	Composición	MFR (190/21,6) [g/10 min]
7	Hostalen® GM6255	6,05
8	Hostalen GM6255 2 % de Tegomer A-Si 2322 0,5 % de Araldit MT0163	5,42

Ejemplo 4

Incremento del peso molecular de material virgen de polipropileno

Polímero empleado: Novolen® 1106 de MFR (230/2,16) = 1,94 g/10 min de la empresa Targor GmbH.

Se procesan en cada caso 2 kg de las composiciones indicadas en la tabla 4 en una extrusora de doble husillo ZSK 25 a 234°C como máximo y 100 rpm con una productividad de 4 kg/h. Se introducen juntos todos los componentes de la composición en forma de mezcla previa. La masa fundida de polímero se extruye a través de una boquilla perforada simple (d = 2,8 mm) formando un macarrón; este se granula después de su solidificación por enfriamiento en un baño de agua. El índice de fluidez del granulado (MFR) se determina con un aparato del tipo Göttfert MP-D con arreglo a la norma ISO 1133. Los resultados se recogen en la tabla 4.

TABLA 4

Muestra	Composición	MFR (230/2,16) [g/10 min]
9	Novolen® 1106	2,33
11	Novolen 1106 3 % Hycar ATBN 1300x21 0,5 % de Araldit MT0163	1,78

Ejemplo 5

Mejora de las propiedades de material virgen de polipropileno

Polímero empleado: Novolen 1106 de MFR (230/2,16) = 1,94 g/10 min, de la empresa Targor GmbH

Se procesan en cada caso 2 kg de las composiciones indicadas en la tabla 5a en una extrusora de doble husillo ZSK 25 a 234°C como máximo y 100 rpm con una productividad de 4 kg/h. Se introducen juntos todos los componentes de la composición en forma de mezcla previa. La masa fundida de polímero se extruye a través de una boquilla perforada simple (d = 2,8 mm) formando un macarrón; este se granula después de su solidificación por enfriamiento en un baño de agua. El índice de fluidez del granulado (MFR) se determina con un aparato del tipo Göttfert MP-D con arreglo a la norma ISO 1133. A continuación se procesa el material en una máquina de inyectar (Arburg 320S) para fabricar probetas para el ensayo de tracción-impacto según norma DIN 53448, probeta A. El ensayo de la resistencia a la tracción-impacto de las probetas se realiza con una máquina Zwick PSW 5101 con un péndulo de 25J a temperatura ambiente (23°C) y a -30°C. Los resultados se recogen en la tabla 5a.

ES 2 280 190 T3

TABLA 5a

Muestra	Composición	MFR (230/2,16) [g/10 min]	Resist. tracción- impacto a 23°C [kJ/m ²]	Resist. tracción- impacto a -30°C [kJ/m ²]
12	Novolen 1106	2,33	475	139
13	Novolen 1106 3% Hycar ETBN 1300x44 0,5 % de Araldit MT 0163	1,99	474	196

Con arreglo a la norma DIN 53455 se determina además la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura de las probetas de tracción-impacto de la composición siguiente (tabla 5b).

TABLA 5b

Mues- tra	Formulación	Resist. tracción- impacto a temp. amb. [kJ/m ²]	Resist. trac- ción-impac- to a -30°C [kJ/m ²]	Resist. a la tracción [N/mm ²]	Alarga- miento a la rotura [%]
14	Novolen 1106	475	139	35,4	1051
15	Novolen 1106 2% Tegomer A-Si 2322 0,5 % Araldit MT 0163	622	244	36,8	1049

Ejemplo 6

Incremento del peso molecular de material virgen de poliestireno

Polímero empleado: Poliestireno 165H transparente de MFR (200/5) = 3,56 g/10 min de la empresa BASF.

Se procesan en cada caso 2 kg de las composiciones indicadas en la tabla 6 en una extrusora de doble husillo ZSK 25 a 200°C como máximo y 100 rpm con una productividad de 4 kg/h. Se introducen juntos todos los componentes de la composición en forma de mezcla previa. La masa fundida de polímero se extruye a través de una boquilla perforada simple (d = 2,8 mm) formando un macarrón; este se granula después de su solidificación por enfriamiento en un baño de agua. El índice de fluidez del granulado (MFR) se determina con un aparato del tipo Göttfert MP-D con arreglo a la norma ISO 1133. Los resultados se recogen en la tabla 6.

ES 2 280 190 T3

TABLA 6

Muestra	Composición	MFR (200/5) [g/10 min]
17	Poliestireno 165H transparente	4,77
18	Poliestireno 165H transparente 3 % Hycar ATBN 0,5 % de Araldit MT0163	3,15

Ejemplo 7

Mejora de las propiedades del material virgen de poliestireno

Polímero empleado: Poliestireno 165H transparente de MFR (200/5) = 3,56 g/10 min de la empresa BASF.

Se procesan en cada caso 2 kg de las composiciones indicadas en la tabla 7 en una extrusora de doble husillo ZSK 25 a 200°C como máximo y 100 rpm con una productividad de 4 kg/h. Se introducen juntos todos los componentes de la composición en forma de mezcla previa. La masa fundida de polímero se extruye a través de una boquilla perforada simple (d = 2,8 mm) formando un macarrón; este se granula después de su solidificación por enfriamiento en un baño de agua. El índice de fluidez del granulado (MFR) se determina con un aparato del tipo Göttfert MP-D con arreglo a la norma ISO 1133. A continuación se procesa el material en una máquina de inyectar (Arburg 320S) para fabricar probetas de lados paralelos según norma ISO 180, 1A. El ensayo de resistencia a la tracción-impacto con entalla IZOD se realiza con una máquina Zwick PSW 5110 con un péndulo de 5,5J a temperatura ambiente (23°C) y a -30°C. Los resultados se recogen en la tabla 7.

TABLA 7

Mues -tra	Composición	MFR (200/5) [g/10 min]	Resist. impacto entalla IZOD a 23°C [kJ/m ²]	Resist. impacto entalla IZOD a -30°C [kJ/m ²]
20	Poliestireno 165H transparente	4,77	4,65	3,47
22	Poliestireno 165H transparente 3% de Tegomer A-Si 2322 0,5 % de Araldit MT 0163	*	5,77	4,65

* = medición falseada por el lubricante siloxano.

Ejemplo 8

Mejora de propiedades de reciclados de EPDM

Polímero empleado: Seculene® PPX8027SO, de MFR (230/2,16) = 5,75 g/10 min, de la empresa BSB Braubach.

Se procesan en cada caso 2 kg de las composiciones indicadas en la tabla 9 en una extrusora de doble husillo ZSK 25 a 221°C como máximo y 100 rpm con una productividad de 4 kg/h. Se introducen juntos todos los componentes de la composición en forma de mezcla previa. La masa fundida de polímero se extruye a través de una boquilla perforada simple (d = 2,8 mm) formando un macarrón; este se granula después de su solidificación por enfriamiento en un baño de agua. El índice de fluidez del granulado (MFR) se determina con un aparato del tipo Göttfert MP-D con arreglo

ES 2 280 190 T3

a la norma ISO 1133. A continuación se procesa el material en una máquina de inyectar (Arburg 320S) para fabricar probetas para el ensayo de tracción-impacto según norma DIN 53448, probeta A. El ensayo de la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura de las probetas se realiza con arreglo a la norma DIN 53455. Los resultados se recogen en la tabla 9.

TABLA 9

mues- tra	Composición	MFR (230/2,16) [g/10 min]	Resist. a la tracción [N/mm ²]	Alargamiento a la rotura [%]
25	Seculene® PPX8027SO	6,05	24,1	163
26	Seculene® PPX8027SO 3% de Tegomer A-Si 2322 0,5 % de Araldit MT 0163	*	21,9	206

* = medición falseada por el lubricante siloxano.

Productos empleados:

Irganox® 1010 (antioxidante fenólico, Ciba Specialty Chemicals),

Irgafos® 168 (fosfito, Ciba Specialty Chemicals),

Araldit® GT 7072 (epóxido oligómero bifuncional, basado en el bisfenol A, Ciba Specialty Chemicals),

Araldit® MT 0163 (epóxido tetrafuncional sólido, Ciba Specialty Chemicals),

Tegomer® E-Si 2330 (epoxialquilpolidimetilsiloxano, empresa Goldschmidt AG),

Tegomer® A-Si 2322 (aminoalquilpolidimetilsiloxano, empresa Goldschmidt AG),

Hycar® ATBN 1300 x 21 e Hycar® ATBN 1300 x 45 (copolímeros de butadieno/acrilonitrilo terminados en grupos amino, empresa BF Goodrich),

Hycar® ATBN 1300 x 44 (polibutadieno-co-acrilonitrilo terminado en grupos epoxi, empresa BF Goodrich).

REIVINDICACIONES

1. Composición que contiene:

a) por lo menos una poliolefina o un polímero vinílico;

b) por lo menos un (co)polímero o (co)oligómero di- o polifuncional, que tiene una temperatura de transición vítrea inferior a 10°C, elegido entre el grupo formado por los polisiloxanos y los copolímeros de butadieno-acrilonitrilo, cuyos extremos de cadena estén funcionalizados con grupos amino, oxirano o vinilo; y

c) un epóxido multifuncional, que es distinto del (co)polímero o (co)oligómero di- o polifuncional en un grupo epoxi.

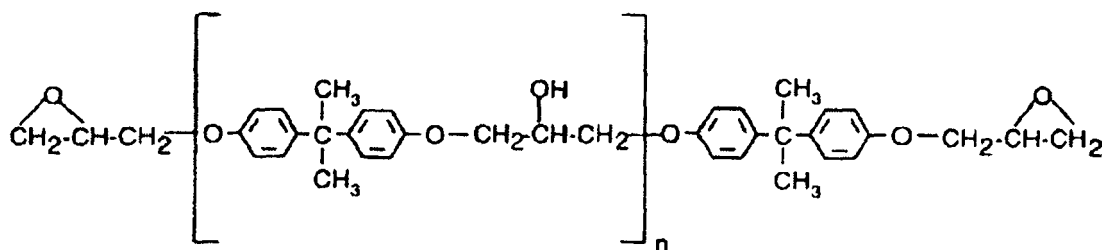
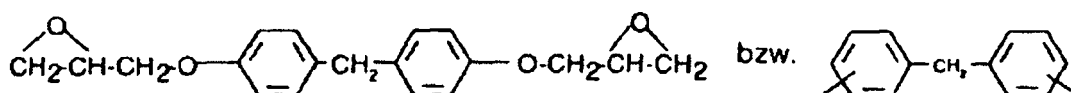
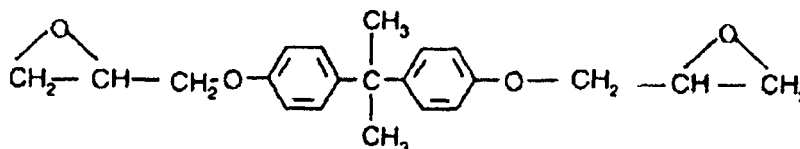
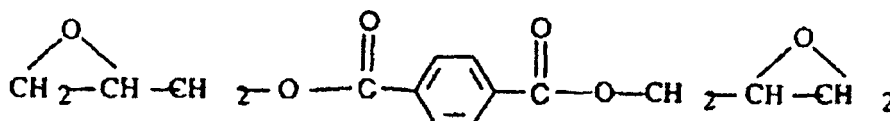
2. Composición según la reivindicación 1, en la que la poliolefina o el polímero vinílico es un reciclado.

3. Composición según la reivindicación 1, en la que la poliolefina es polietileno, polipropileno o un copolímero de ambos.

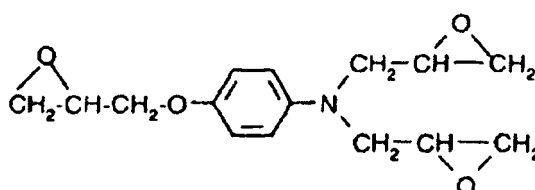
4. Composición según la reivindicación 1, en la que el (co)polímero o (co)oligómero di- o polifuncional es un polímero de siloxano, que contiene grupos amino o epoxi en posición terminal.

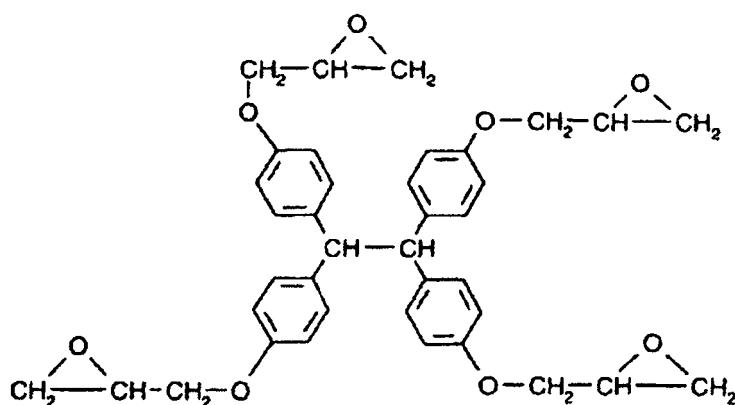
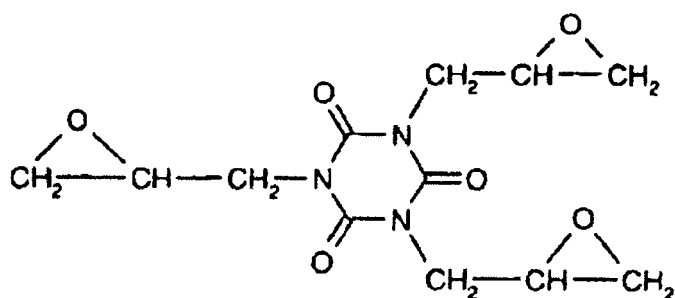
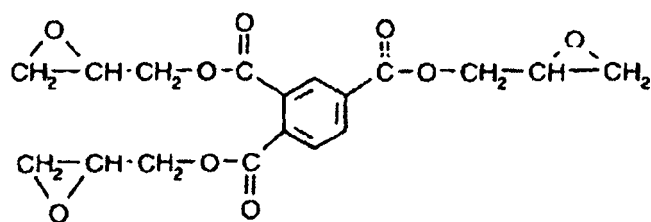
5. Composición según la reivindicación 1, en la que el componente epoxi multifuncional es un epóxido aromático.

6. Composición según la reivindicación 1, en la que el componente epóxido multifuncional es un compuesto de las fórmulas que se indican a continuación:



$$n = 1-10$$





7. Composición según la reivindicación 1, en la que el (co)polímero o (co)oligómero di- o polifuncional está presente en una cantidad del 0,1 al 20% en peso, porcentaje referido a la poliolefina o al polímero vinílico.

8. Composición según la reivindicación 1, en la que el epóxido multifuncional está presente en una cantidad del 0,01 al 5% en peso, porcentaje referido a la poliolefina o al polímero vinílico.

9. Composición según la reivindicación 1, en la que están presentes además antioxidantes fenólicos, fosfonatos, fosfitos o benzofuranonas.

10. Composición según la reivindicación 1, que contiene:

a) un reciclado de plástico de poliolefina de depósitos de plástico de combustible usados;

b) por lo menos un polisiloxano di- o polifuncional, cuyos grupos funcionales son un grupo epoxi o un grupo amina y

c) por lo menos un antioxidante fenólico, un fosfonato, un fosfito, una benzofuranona o combinaciones de los mismos.

11. Procedimiento para aumentar el peso molecular y/o para mejorar las propiedades mecánicas de poliolefinas o polímeros vinílicos, **caracterizado** porque se añade a la poliolefina o al polímero vinílico por lo menos un (co)polímero o (co)oligómero di- o polifuncional que tiene una temperatura de transición vítrea inferior a 10°C y se elige entre el grupo formado por los polisiloxanos y los copolímeros de butadieno-acrilonitrilo, cuyos extremos de cadena están funcionalizados en cada caso con grupos amino, oxirano o vinilo; y además un epóxido multifuncional, que es diferente del (co)polímero o (co)oligómero di- o polifuncional en un grupo epoxi.

ES 2 280 190 T3

12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado** porque la adición se realiza durante la transformación en una extrusora.

13. Artículo de plástico de poliolefina o de polímero vinílico que puede fabricarse por el procedimiento de la
5 reivindicación 11.

14. Uso de un (co)polímero o (co)oligómero di- o polifuncional de una temperatura de transición vítrea inferior a 10°C, elegido entre el grupo formado por los polisiloxanos y los copolímeros de butadieno-acrilonitrilo, que en cada caso están funcionalizados en los extremos de sus cadenas con grupos amina, oxirano o vinilo, y de un epóxido
10 multifuncional, que es distinto del (co)polímero o (co)oligómero di- o polifuncional en un grupo epoxi, para aumentar el peso molecular y/o para mejorar las propiedades mecánicas de las poliolefinas y los polímeros vinílicos.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65