



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 795**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08729877 .4**

96 Fecha de presentación : **14.02.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2150576**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.02.2010**

54 Título: **Estabilización de polímeros con p-cresoles estirenados.**

30 Prioridad: **24.05.2007 US 931954 P**
21.06.2007 US 936918 P
11.02.2008 US 69631

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.10.2011

73 Titular/es: **CHEMTURA CORPORATION**
199 Benson Road
Middlebury, Connecticut 06749, US

72 Inventor/es: **Gelbin, Michael, E.;**
Hill, Jonathan, S. y
Power, Maurice

74 Agente: **Zea Checa, Bernabé**

ES 2 365 795 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

Estabilización de polímeros con *p*-cresoles estirenados

5 **[0001] Reivindico la prioridad bajo el Título 35, Código de los Estados Unidos, § 119 para la Solicitud Provisional de Estados Unidos Número 60/903.725, presentada el 26 de febrero de 2007, titulada Composición Estabilizadora que Comprende *p*-Cresol 2,6-Diestirenado;** la Solicitud Provisional de Estados Unidos Número 60/931.954, presentada el 24 de mayo de 2007, titulada **Antioxidante Fenólico de Baja Condensación para Productos de Espuma de Poliuretano;** y la Solicitud Provisional de Estados Unidos Número 60/936.918, presentada el 21 de junio de 2007, titulada **Composición de *p*-Cresol Estirenado de Color Claro Líquida a Temperatura Ambiente.**

Antecedentes de la invención

15 1. Campo de la invención

[0002] La presente invención se refiere a la estabilización de polímeros. Más particularmente, la presente invención se refiere al uso de *p*-cresoles estirenados para estabilizar composiciones poliméricas, preferentemente composiciones que comprenden polímeros termoplásticos o elastómeros.

20

2. Descripción de la técnica relacionada

[0003] Existe una necesidad continua de antioxidantes fenólicos que tengan una forma física líquida en numerosos mercados de polímeros, tales como termoplásticos, termoelastómeros, caucho y aditivos de aceite. Para muchos antioxidantes fenólicos, la forma física líquida sólo puede conseguirse calentándolos a temperaturas por encima de sus puntos de fusión. Los ejemplos incluyen 3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxicinnamato de octadecilo, cuyo punto de fusión está en el intervalo de entre 48 °C y 58 °C, y 2,6-di-*terc*-butil-*p*-cresol, cuyo punto de fusión es de aproximadamente 69 °C.

25 **[0004]** Un inconveniente fundamental asociado con el ofrecimiento de un compuesto que sea sólido a temperatura ambiente en su estado fundido es que, con el fin de mantenerlo en una forma física líquida, es necesario un calentamiento continuo. En el campo, sin embargo, el calentamiento no siempre es sostenible y, por lo tanto, el producto fundido puede enfriarse y formar un sólido. Cuando solidifica, se hace casi imposible sacar el compuesto de su recipiente de almacenamiento, lo cual puede ser necesario para llevarlo al polímero que se desea estabilizar. Por otro lado, devolverlo a una forma física líquida requiere re-calentamiento, pero la re-fusión de un material sólido en un recipiente cerrado puede ser un procedimiento largo y laborioso. Por lo tanto, la situación puede conducir a retrasos en el proceso, añadiendo de esta manera costes innecesarios.

30 **[0005]** Puede producirse un problema adicional cuando el polímero empleado es un poliuretano, especialmente poliuretanos espumados, que habitualmente están hechos de polioles de poliéter (polioles) y diisocianatos. El componente de poliol empleado en la fabricación de dichas espumas de poliuretano normalmente contiene antioxidantes para una mayor estabilidad y menos color. Los productos de espuma de tipo poliuretano se usan habitualmente en aplicaciones de interiores de automóviles, por ejemplo en los asientos o salpicaderos, y existe una preocupación creciente sobre el nivel de aditivos que pueden emitirse desde los plásticos usados en dichas aplicaciones. El fenómeno de los aditivos que se emiten desde los plásticos interiores automotrices se conoce en algunos casos como condensación, ya que se sabe que los aditivos volatilizados se depositan en el interior de las ventanas del habitáculo del automóvil. Una vez depositados, pueden provocar que el parabrisas u otra ventana se empañen. La preocupación sobre la condensación interior en automóviles, sin embargo, no es simplemente una cuestión de seguridad debida a la visibilidad reducida, sino que también está estimulada por la preocupación sobre la salud de los ocupantes del coche.

40 **[0006]** Por lo tanto, existe la necesidad de desarrollar antioxidantes o estabilizadores que tengan dos características clave para la estabilización de polioles: primero, deben mostrar características de baja condensación en comparación con los controles de las normas industriales, y segundo, deben igualar o superar la efectividad de estabilización de las normas industriales.

45 **[0007]** La Patente de Estados Unidos Nº 3.956.247 desvela que la halogenación de la solución de EPDM (terpolímero gomoso de etileno, una alfa mono-olefina, y un dieno no conjugado) en presencia de un compuesto de epoxi, tal como aceite de semilla de soja epoxidado, con o sin un poli(éter de alquilen)glicol, proporciona un EPDM halogenado de excelente viscosidad y estabilidad con un contenido de gel limitado. Como antioxidante, puede emplearse una mezcla de dos partes de fosfito de fenilo nonilado y una parte de *p*-cresol estirenado.

50 **[0008]** La Patente de Estados Unidos Nº 5.140.055 desvela que una composición de caucho que contiene un

compuesto de imidazol o un compuesto de imidazolina específicamente limitado, o benzoimidazol o su derivado específicamente limitado, tiene un alto valor curtierte a un alto intervalo de temperaturas, y se evita que un neumático que tiene una banda de rodadura que usa dicha composición de caucho sufra una disminución en el valor curtierte debido al aumento de temperatura durante la rodadura y tenga un mayor rendimiento de agarre durante la rodadura a alta velocidad. El uso de ácido de Bronsted junto con el imidazol, imidazolina o benzoimidazol puede evitar el inconveniente de la pobre resistencia a la prevulcanización de una composición de caucho que contiene el imidazol, imidazolina o benzoimidazol solo. El ácido de Bronsted a usar incluye derivados de fenol, ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos, ácido sulfúrico y sus derivados, ácido fosfórico y sus derivados, ácido cianúrico y sus derivados, ácido sulfínico, ácido nítrico y sus derivados, ácido fosforoso y ácido carbónico y sus derivados. Los compuestos indicados como útiles incluyen 2,6-di-*terc*-butil-*p*-cresol, 2,2'-metilénbis-4-metil-6-*terc*-butilfenol, 4,4'-tiobis-3-metil-6-*terc*-butilfenol, *p*-cresol estirenado, ácido fosfórico, ésteres del ácido fosfónico, ácido fosforoso y ésteres del ácido fosforoso, entre muchos otros.

[0009] La Patente de Estados Unidos N° 5.466.740 desvela una composición de resina que contiene halógeno hecha estable al calor y a la luz, mediante la incorporación de (a) un hidróxido de metal compuesto basado en calcio y un óxido de metal compuesto basado en calcio, (b) un compuesto de dicetona o una sal metálica del mismo y, opcionalmente, (c) una sal de cinc de ácido orgánico. La composición de resina que contiene halógeno puede contener aditivos convencionales, tales como estabilizadores de estaño orgánicos, estabilizadores epoxi, ésteres del ácido fosforoso, estabilizadores de compuestos que contienen azufre, estabilizadores fenólicos y antioxidantes, por ejemplo, *p*-cresol estirenado, 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol, anisol butilado, 4,4'-metilénbis(6-*terc*-butil-3-metilfenol), 2,2'-metilénbis(6-*terc*-butil-4-metilfenol), 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibencil)benzeno, y tetraquis[3-(4-hidroxí-3,5-di-*terc*-butil-fenil)propioniloximetil]metano.

[0010] La Patente de Estados Unidos N° 6.242.562 desvela un procedimiento para producir un polímero de cloruro de vinilo que incluye las etapas de: (A) polimerizar la suspensión de cloruro de vinilo o una mezcla de monómeros que contiene cloruro de vinilo, en un medio acuoso para obtener una suspensión polimérica; (B) separar los monómeros restantes que no han reaccionado en la suspensión polimérica; y (C) someter a la suspensión polimérica que ha pasado por la etapa (B) a deshidratación a una temperatura de 80 °C a 95 °C, preferentemente en los 60 minutos posteriores a la separación. Más específicamente, primero, se cargan cloruro de vinilo o una mezcla de monómeros que contiene cloruro de vinilo, un medio acuoso, un iniciador de la polimerización y un dispersante en un recipiente de polimerización, y se mantiene una temperatura de polimerización fijada (normalmente de 30 a 75 °C) con agitación para polimerizar el cloruro de vinilo o la mezcla de monómeros. En el momento en el que la polimerización ha alcanzado un grado fijado (normalmente del 60 al 98%), la polimerización se termina, por ejemplo, mediante la adición a la mezcla de reacción de un antioxidante que tiene una acción inhibidora de la polimerización, por ejemplo, antioxidantes de tipo fenol, tales como *p*-cresol estirenado, entre muchos otros.

[0011] La Patente de Estados Unidos N° 6.339.132 desvela un procedimiento para regenerar monómeros de cloruro de vinilo que no han reaccionado que incluye la etapa de comprimir por medio de un compresor un monómero de cloruro de vinilo que no ha reaccionado recuperado de un procedimiento de producción de polímeros de cloruro de vinilo; y comprimir el mismo en contacto con un agente lubricante suministrado al compresor. En este procedimiento, el agente lubricante contiene un inhibidor de la polimerización que tiene una acción inhibidora de la polimerización para el monómero de cloruro de vinilo. Dicho inhibidor de la polimerización puede ejemplificarse por inhibidores de tipo fenol, tales como *p*-cresol estirenado, entre muchos otros; inhibidores de tipo amina: inhibidores de tipo azufre; e inhibidores de tipo fósforo, que pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más.

[0012] La Patente de Estados Unidos N° 6.391.065 desvela una composición absorbidora de luz UV diluible en agua y un método para mejorar la resistencia a la luz de tejidos teñidos. La composición se aplica a los tejidos e incluye un agente absorbedor de luz ultravioleta y un disolvente orgánico adecuado para disolver al agente absorbedor de luz ultravioleta. El Ejemplo 5 de la patente desvela la adición de 10,0 g de benzoato de bencilo a 20,0 g de anti-oxidante/disolvente líquido "Naugard 529" (*p*-cresol estirenado alquilado) para reducir la viscosidad.

[0013] El documento JP 2006052421 desvela un baño de galvanoplastia de tipo estaño-bismuto sin plomo que comprende un agente tensioactivo no iónico (I) que contiene polialcoxilato de fenol di- y triestirenado.

[0014] El documento JP 06025310 desvela un procedimiento de polimerización en emulsión para la producción de PVC en el que el cloruro de vinilo se polimeriza en emulsión en un medio acuoso mediante la adición de una emulsión acuosa de cloruro de vinilo con una emulsión acuosa preparada dispersando un antioxidante en polvo fino en agua, en presencia de un emulsionante y/o un agente de suspensión, para dispersar de forma uniforme el antioxidante en la resina de PVC formada. Uno de los posibles antioxidantes es *p*-cresol estirenado.

[0015] El documento JP 57128798 desvela una composición detergente que consiste en sales de ácidos grasos superiores y que comprende uno o más antioxidantes, incluyendo cresol monoestirenado.

[0016] El documento EP 0 774 539 desvela una composición absorbidora de luz UV. En el ejemplo 5, el absorbedor de luz usado es Naguard 529, un antioxidante/disolvente líquido definido como "p-cresol estirenado alquilado".

Descripción resumida de la invención

5 [0017] Un objeto de la presente invención es proporcionar antioxidantes fenólicos que tengan una forma física líquida a temperatura ambiente.

10 [0018] Otro objeto de la presente invención es proporcionar antioxidantes fenólicos capaces de actuar como aditivos de baja condensación cuando se usan en una formulación de espuma de tipo poliuretano, otorgando al mismo tiempo una buena estabilización.

15 [0019] Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para fabricar *p*-cresol 2,6-diestirenado con un contenido mínimo ensayado de un 75%, preferentemente, un intervalo de ensayo de un 80 a un 90%.

[0020] Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para fabricar *p*-cresol 2,6-diestirenado que tenga una viscosidad de menos de 40.000 a 25 °C.

20 [0021] Estos y otros objetivos se consiguen por la presente invención, que se refiere a un procedimiento para la preparación de una mezcla de especies de *p*-cresol estirenado que es líquida a temperatura ambiente y que tiene una viscosidad de menos de 40.000 cps a 25 °C, donde dicho procedimiento proporciona *p*-cresol 2,6-diestirenado con un mínimo de un 70% ensayado por porcentaje de área de GC, que comprende hacer reaccionar el estireno con *p*-cresol a una relación molar de 1,85 a 2,1:1, respectivamente, en presencia de un catalizador ácido a temperatura elevada, donde dicha mezcla comprende *p*-cresol monoestirenado, *p*-cresol diestirenado y *p*-cresol triestirenado y muestra un número de ácido de menos de 0,1 mg de KOH/gramo.

30 [0022] En otro aspecto, la presente invención se refiere a un método para estabilizar una composición polimérica que comprende incluir en dicha composición una cantidad efectiva de una mezcla de una especie de *p*-cresol estirenado, que es líquida a temperatura ambiente, y que tiene una viscosidad de menos de 40.000 cps a 25 °C, en el que dicha mezcla se prepara por un procedimiento que produce 2,6-diestiril-*p*-cresol con un mínimo de un 70% ensayado por área de GC y comprende hacer reaccionar estireno con *p*-cresol a una relación molar de 1,85 a 2,1:1, respectivamente, en presencia de un catalizador ácido a temperatura elevada, donde dicha mezcla comprende *p*-cresol monoestirenado, *p*-cresol diestirenado y *p*-cresol triestirenado y muestra un número de ácido de menos de 0,1 mg de KOH/gramo.

35 [0023] En otro aspecto más, la presente invención se refiere a una composición que comprende una mezcla de una especie de *p*-cresol estirenado que es líquida a temperatura ambiente, tiene una viscosidad de menos de 40.000 cps a 25 °C, que comprende *p*-cresol 2,6-diestirenado con un mínimo de un 70% ensayado por porcentaje de área de GC preparada por un procedimiento que comprende hacer reaccionar estireno con *p*-cresol a una relación molar de 1,85 a 2,1:1, respectivamente, en presencia de un catalizador ácido a temperatura elevada, donde dicha mezcla comprende *p*-cresol monoestirenado, *p*-cresol diestirenado y *p*-cresol triestirenado y muestra un número de ácido de menos de 0,1 mg de KOH/gramo.

Descripción de las realizaciones preferidas

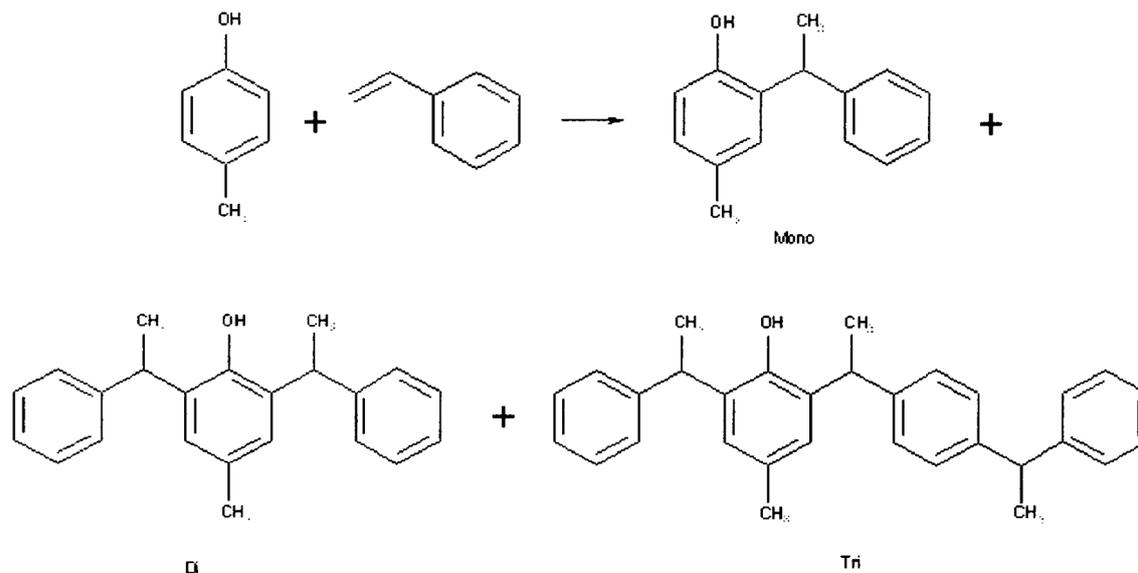
45 [0024] Como se ha indicado anteriormente, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar una especie de *p*-cresol estirenado que es líquida a temperatura ambiente y a su uso como un estabilizador para composiciones poliméricas.

50 [0025] Las composiciones de *p*-cresol estirenado empleadas en la práctica de la presente invención se preparan haciendo reaccionar estireno con *p*-cresol a una relación molar de aproximadamente 1,85:1 a aproximadamente 2,1:1, respectivamente, a una temperatura elevada en presencia de un catalizador ácido para proporcionar una mezcla de especies de *p*-cresol estirenado. Una relación molar preferida de estireno:*p*-cresol es de 1,85 a 1,98:1, más preferentemente, de 1,9 a 1,98:1, por ejemplo 1,95:1. El Esquema 1 que se muestra a continuación representa una reacción típica. El producto principal en la mezcla es *p*-cresol 2,6-diestirenado (Di), con un mínimo de un 70%, preferentemente de un 75%, ensayado por área de cromatografía de gases (GC). Un porcentaje de área de GC más preferido de Di en la mezcla es de aproximadamente un 80 a aproximadamente un 95%. La forma física líquida de la mezcla se consigue, además, incorporando los dos productos de reacción adicionales, concretamente *p*-cresol monoestirenado (Mono, véase el Esquema 1) y *p*-cresol triestirenado (Tri, véase el Esquema 1), en la composición de *p*-cresol estirenado resultante. Para conseguir la forma física líquida deseada, cada uno de los componentes Mono y Tri debe estar presente a un nivel de no menos de aproximadamente un 1% por área de GC. Un nivel de componente Mono típico está en el intervalo de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 15% por área de GC. Un nivel típico para el componente Tri es de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 15% por área de GC,

también. Preferentemente, el porcentaje de la combinación de los componentes Mono y Tri estará en el intervalo de aproximadamente un 5 a aproximadamente un 30 por ciento por área de GC, basándose en el área total de los componentes Mono, Di y Tri.

5

Esquema 1

Ruta Típica para Preparar una Composición Líquida de *p*-Cresol Estirenado a Temperatura Ambiente

10

[0026] En la reacción anterior, se requiere la presencia de un catalizador. Los catalizadores adecuados típicamente tienen propiedades ácidas, por ejemplo, ácidos de Brønsted o ácidos de Lewis. Sin embargo, algunos catalizadores ácidos son conocidos porque confieren un color amarillo a las composiciones de *p*-cresol estirenado, lo cual puede hacerlas inadecuadas para ciertas aplicaciones en las que el color es un criterio importante. Los ejemplos de dichos catalizadores incluyen, pero sin limitación, eterato de trifluoruro de boro y ácido sulfúrico. Por ejemplo, el catalizador eterato de trifluoruro de boro es conocido por dar un producto con un valor de índice de color de la Asociación Americana de Salud Pública (APHA) de más de 150.

15

[0027] Por otro lado, ciertos catalizadores no otorgan sustancialmente ningún color. Por lo tanto, otra característica preferida de la presente invención es que las composiciones líquidas de *p*-cresol estirenado pueden prepararse de forma que tengan poco color, si se desea. Un valor de APHA típico preferido para las composiciones líquidas de *p*-cresol estirenado de la presente invención es un valor de APHA de menos de 150, preferentemente, un valor de APHA de menos de 100. Los ejemplos de catalizadores que producen poco color en este contexto incluyen, pero sin limitación, ácido trifluorometanosulfónico y resinas de intercambio catiónico.

20

[0028] Preferentemente, la reacción se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 150 °C, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 60 a aproximadamente 80 °C. Normalmente, el tiempo de reacción estará en el intervalo de aproximadamente una a aproximadamente siete horas, preferentemente, en el intervalo de aproximadamente tres a aproximadamente cuatro horas. Si se desea, la reacción puede llevarse a cabo en un disolvente que es inerte a ella, y que preferentemente será un hidrocarburo, tal como tolueno, benceno, heptano, hexano y similares.

25

Ejemplo 1

35 Síntesis de 2,6-Diestiril-*p*-cresol - Procedimiento Típico

[0029] En un matraz de fondo redondo de un litro equipado con un agitador, termómetro y embudo de adición se cargaron 151,3 gramos (1,4 mol) de *p*-cresol. La mezcla se calentó a 70 °C, seguido de la adición de 5 l de ácido trifluorometanosulfónico mediante una jeringa de 100 l. En una atmósfera de argón, se pusieron 284,5 gramos (2,73 mol) de estireno en el embudo y después se añadieron gota a gota, con agitación, durante un periodo de tres horas. Durante la adición del estireno, la temperatura del recipiente no superó 80 °C. La agitación se continuó a una temperatura del recipiente de 70 °C durante un periodo de 1,5 horas después de que se hubiera añadido todo el

40

estireno. La composición de *p*-cresol estirenado resultante se analizó como se indica a continuación:

Tabla 1 RESULTADOS de Cromatografía de Gas (GC) (% de área)	
Estireno	0,13
<i>p</i> -Cresol	0,03
<i>p</i> -Cresol monoestirenado	7,23
<i>p</i> -Cresol 2,6-diestirenado	86,31
<i>p</i> -Cresol triestirenado	4,75
Área Total	98,45
valor de APHA = 50	
Número de Ácido = 0,01 mg de KOH/g	
Viscosidad Brookfield = 29900 cps (25 °C)	
Rendimiento en Peso = 94%	

5 [0030] En lo sucesivo en la presente memoria, por conveniencia, se hará referencia a los estabilizadores empleados en la práctica de la presente invención simplemente como 2,6-diestiril-*p*-cresol; sin embargo, debería entenderse que el producto real usado era la mezcla de Mono, Di y Tri descritos anteriormente.

10 [0031] La invención también se refiere a una resina termoplástica o elastomérica estabilizada, en la que un componente comprende el 2,6-diestiril-*p*-cresol y el otro un polímero termoplástico y/o elastomérico, tal como una poliolefina, cloruro de polivinilo, SBR, caucho de nitrilo y similares.

15 [0032] Los polímeros termoplásticos que pueden estabilizarse con el 2,6-diestiril-*p*-cresol de la presente invención pueden ser cualquier termoplástico conocido en la técnica, tal como homopolímeros y copolímeros de poliolefina, poliésteres, poliuretanos, poli-alquilen tereftalatos, polisulfonas, poliimidaz, éteres de polifenileno, polímeros y copolímeros estirénicos, policarbonatos, polímeros acrílicos, poliamidas, poliacetales y polímeros que contienen haluro. También pueden usarse mezclas de diferentes polímeros, tales como mezclas de éter de polifenileno/resina estirénica, cloruro de polivinilo/ABS u otros polímeros modificados por impacto, tales como metacrilonitrilo y alfa-metilestireno que contiene ABS, y poliéster/ABS o policarbonato/ABS y poliéster más algún otro modificador por impacto. Dichos polímeros están disponibles en el mercado o pueden fabricarse por medios bien conocidos en la técnica. Los estabilizadores de la invención son particularmente útiles en poliolefinas, poliuretanos y polímeros que contienen haluro.

20

25 [0033] Pueden usarse polímeros de monoolefinas y diolefinas, por ejemplo, polipropileno, poliisobutileno, polibuteno-1, polimetilpenteno-1, poliisopreno o polibutadieno, así como polímeros de cicloolefinas, por ejemplo de ciclopenteno o norborneno, polietileno (que puede estar opcionalmente reticulado), por ejemplo polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE) y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). También pueden usarse mezclas de estos polímeros, por ejemplo, mezclas de polipropileno con poliisobutileno, polipropileno con polietileno (por ejemplo PP/HDPE, PP/LDPE) y mezclas de diferentes tipos de polietileno (por ejemplo LDPE/HDPE). También son útiles copolímeros de monoolefinas y diolefinas entre ellos mismos o con otros monómeros de vinilo, tales como, por ejemplo, etileno/propileno, LLDPE y sus mezclas con LDPE, propileno/buteno-1, etileno/hexeno, etileno/etilpenteno, etileno/hepteno, etileno/octeno, propileno/isobutileno, etileno/butano-1, propileno/butadieno, isobutileno, isopreno, etileno/acrilatos de alquilo, etileno/metacrilatos de alquilo, etileno/acetato de vinilo (EVA) o copolímeros de etileno/ácido acrílico (EAA) y sus sales (ionómeros) y terpolímeros de etileno con propileno y un dieno, tal como hexadieno, dicitlopentadieno o etilideno-norborneno; así como mezclas de dichos copolímeros y sus mezclas con polímeros mencionados anteriormente, por ejemplo polipropileno/copolímeros de etileno propileno, LDPE/EVA, LDPE/EAA, LLDPE/EVA y LLDPE/EAA.

30

35

40 [0034] También pueden ser útiles polímeros que contienen halógeno, por ejemplo, PVC. Como se emplean en la presente memoria, las expresiones "poli(cloruro de vinilo)" y "PVC" pretenden incluir homopolímeros y copolímeros de cloruro de vinilo, es decir, resinas de vinilo que contienen unidades de cloruro de vinilo en su estructura, por ejemplo, copolímeros de cloruro de vinilo y ésteres de vinilo de ácidos alifáticos, en particular acetato de vinilo; copolímeros de cloruro de vinilo con ésteres de ácido acrílico y metacrílico y con acrilonitrilo; copolímeros de cloruro de vinilo con compuestos de dieno y ácidos dicarboxílicos insaturados o anhídridos de los mismos, tales como copolímeros de cloruro de vinilo con maleato de dietilo, fumarato de dietilo o anhídrido maleico; polímeros y copolímeros post-clorados de cloruro de vinilo; copolímeros de cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno con aldehídos insaturados, cetonas y otros, tales como acroleína, crotonaldehído, vinil metil cetona, vinil metil éter, vinil isobutil éter y similares.

45

[0035] Las expresiones "poli(cloruro de vinilo)" y "PVC" como se emplean en la presente memoria también

pretenden incluir polímeros de injerto de PVC con EVA, ABS y MBS. También son sustratos preferidos mezclas de los homopolímeros y copolímeros mencionados anteriormente, en particular homopolímeros de cloruro de vinilo, con otros polímeros termoplásticos y/o elastoméricos, en particular mezclas con ABS, MBS, NBR, SAN, EVA, CPE, MBAS, PMA, PMMA, EPDM y polilactonas.

[0036] Como ejemplos preferidos de monómeros que son copolimerizables con cloruro de vinilo, pueden mencionarse acetato de vinilo, dicloruro de vinilideno, acrilonitrilo, clorofluoroetileno y/o los ésteres de ácidos acrílico, fumárico, maleico y/o itacónico. Además, el cloruro de polivinilo puede clorarse teniendo un contenido de cloro de hasta un 70% en peso. Esta invención se aplica particularmente a los homopolímeros de cloruro de vinilo.

[0037] Dentro del alcance de esta invención, también se entenderá que el PVC incluye reciclados de polímeros que contienen halógeno que han sufrido daños por el procesamiento, uso o almacenamiento. Los polímeros también pueden incluir polímeros estirénicos, tales como poliestireno, poli-(p-metilestireno), poli-(-metilestireno), copolímeros de estireno o -metilestireno con dienos o derivados acrílicos, tales como, por ejemplo, estireno/butadieno, estireno/acrilonitrilo, estireno/metacrilato de alquilo, estireno/anhídrido maleico, estireno/maleimida, estireno/butadieno/acrilato de etilo, estireno/acrilonitrilo/acrilato de metilo, mezclas de alta resistencia a impactos de copolímeros de estireno y otro polímero, tales como, por ejemplo, de un poliácrlato, un polímero de dieno o un terpolímero de etileno/propileno/dieno; y copolímeros de bloque de estireno, tales como, por ejemplo, estireno/butadieno/estireno, estireno/isopreno/estireno, estireno/etileno/butileno/estireno o estireno/etileno/propileno estireno.

[0038] Los polímeros estirénicos pueden incluir, adicionalmente o como alternativa, copolímeros de injerto de estireno o -metilestireno tales como, por ejemplo, estireno sobre polibutadieno, estireno sobre polibutadieno-estireno o polibutadieno-acrilonitrilo; estireno y acrilonitrilo (o metacrilonitrilo) sobre polibutadieno y copolímeros de los mismos; estireno y anhídrido maleico o maleimida sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y anhídrido maleico o maleimida sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo sobre polibutadieno, estireno y acrilatos o metacrilatos de alquilo sobre polibutadieno, estireno y acrilonitrilo sobre terpolímeros de etileno-propileno-dieno, estireno y acrilonitrilo sobre poliácrlatos o polimetacrilatos, estireno y acrilonitrilo sobre copolímeros de acrilato/butadieno, así como mezclas de los mismos con los copolímeros estirénicos indicados anteriormente.

[0039] Los polímeros de nitrilo también son útiles en la composición polimérica de la invención. Éstos incluyen homopolímeros y copolímeros de acrilonitrilo y sus análogos, tales como polimetacrilonitrilo, poliácrlonitrilo, polímeros de acrilonitrilo/-butadieno, polímeros de acrilonitrilo/acrilato de alquilo, polímeros de acrilonitrilo/metacrilato de alquilo/butadieno y diversas composiciones de ABS a las que se ha hecho referencia anteriormente con respecto a los estirénicos.

[0040] También pueden usarse polímeros basados en ácidos acrílicos, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido metil metacrílico y ácido etacrílico y ésteres de los mismos. Dichos polímeros incluyen poli(metacrilato de metilo) y copolímeros de injerto de tipo ABS en los que todo, o parte, del monómero de tipo acrilonitrilo se ha reemplazado por un éster del ácido acrílico o una amida del ácido acrílico. También pueden usarse polímeros que incluyen otros monómeros de tipo acrílico, tales como acroleína, metacroleína, acrilamida y metacrilamida.

[0041] Otros polímeros útiles incluyen homopolímeros y copolímeros de éteres cíclicos, tales como polialquilenglicoles, óxido de polietileno, óxido de polipropileno o copolímeros de los mismos con bis-glicidil éteres; poliacetales, tales como polioximetileno y los polioximetilenos que contienen óxido de etileno como comonómero; poliacetales modificados con poliuretanos termoplásticos, acrilatos o metacrilonitrilo que contiene ABS; óxidos y sulfóxidos de polifenileno, y mezclas de óxidos de polifenileno con poliestireno o poliamidas; policarbonatos y poliéster-carbonatos; polisulfonas, polietersulfonas y polietercetonas; y poliésteres que se obtienen a partir de ácidos dicarboxílico y dioles y/o a partir de ácidos hidroxycarboxílicos o las lactonas correspondientes, tales como tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, tereftalato de poli-1,4-dimetilol-ciclohexano, tereftalato de poli-2(2,2,4(4-hidroxifenil)-propano) y poli-hidroxibenzoatos así como copolietésteres de bloque obtenidos a partir de poliéteres que tienen grupos de terminación hidroxilo.

[0042] Pueden ser útiles poliamidas y copoliamidas que se obtienen a partir de bisaminas y ácidos dicarboxílicos y/o a partir de ácidos aminocarboxílicos o las lactamas correspondientes, tales como poliamida 4, poliamida 6, poliamida 6/6, 6/10, 6/9, 6/12 y 4/6, poliamida 11, poliamida 12, poliamidas aromáticas obtenidas por condensación de m-xileno bisamina y ácido adípico; poliamidas preparadas a partir de hexametileno bisamina y ácido isoftálico o/y tereftálico y opcionalmente un elastómero como modificador, por ejemplo, poli-2,4,4 trimetilhexametileno tereftalamida o poli-m-fenileno isoftalamida. Pueden usarse otros copolímeros de las poliamidas mencionadas anteriormente con poliolefinas, copolímeros de olefina, ionómeros o elastómeros unidos químicamente o injertados; o con poliéteres, tales como, por ejemplo, con polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrametilenglicoles y poliamidas o copoliamidas modificadas con EPDM o ABS.

[0043] Los ejemplos representativos de polímeros elastoméricos adecuados incluyen caucho de estireno-butadieno en solución (SSBR), caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho natural (NR), polibutadieno (BR), co- y terpolímeros de etileno-propileno (EP, EPDM) y caucho de acrilonitrilo-butadieno (NBR). La composición del caucho está compuesta por al menos un elastómero, o caucho, basado en dieno. Son dienos conjugados adecuados isopreno y 1,3-butadieno y son compuestos aromáticos de vinilo adecuados estireno y -metil estireno. Por lo tanto, el caucho es un caucho curable con azufre. Dicho elastómero, o caucho, basado en dieno, puede seleccionarse, por ejemplo, entre al menos uno de caucho de cis-1,4-poliisopreno (natural y/o sintético, y preferentemente caucho natural), caucho de copolímero de estireno/butadieno preparado por polimerización en emulsión, caucho de estireno/butadieno preparado por polimerización en solución orgánica, caucho de 3,4-poliisopreno, caucho de isopreno/butadieno, caucho de terpolímero de estireno/isopreno/butadieno, cis-1,4-polibutadieno, caucho de polibutadieno de contenido medio (vinilo del 35 por ciento al 50 por ciento), caucho de polibutadieno de vinilo de alto contenido (vinilo del 50 por ciento al 75 por ciento), copolímeros de estireno/isopreno, caucho de terpolímero de estireno/butadieno/acrilonitrilo preparado por polimerización en emulsión y caucho de copolímero de butadieno/acrilonitrilo. Puede usarse un estireno/butadieno (e-SBR) obtenido por polimerización en emulsión que tenga un contenido de estireno relativamente convencional del 20 por ciento al 28 por ciento de estireno unido o, para algunas aplicaciones, un e-SBR que tenga un contenido de estireno unido de medio a relativamente alto, concretamente, un contenido de estireno unido del 30 por ciento al 45 por ciento. Los cauchos de terpolímero de estireno/butadieno/acrilonitrilo preparados por polimerización en emulsión que contienen acrilonitrilo unido del 2 al 40 por ciento en peso en el terpolímero también se contemplan como cauchos basados en dieno para su uso en esta invención.

[0044] El SBR (S-SBR) preparado por polimerización en solución típicamente tiene un contenido de estireno unido en un intervalo del 5 al 50 por ciento, preferentemente del 9 al 36 por ciento. El elastómero de polibutadieno puede caracterizarse convenientemente, por ejemplo, por que tiene al menos un 90 por ciento en peso de contenido cis-1,4.

[0045] Como se usa en la presente memoria, por "cantidad estabilizadora" o una "cantidad efectiva" de los estabilizadores de la invención se entiende cuando la composición polimérica que contiene dichos estabilizadores muestra una estabilidad mejorada en cualquiera de sus propiedades físicas o de color en comparación con una composición polimérica análoga que no incluye un fosfito de la invención. Los ejemplos de estabilidad mejorada incluyen estabilización mejorada contra, por ejemplo, la degradación del peso molecular, degradación del color, y similares a partir de, por ejemplo, procesamiento en estado fundido, desgaste y/o exposición prolongada de campo a calor, luz y/u otros elementos. En un ejemplo, una estabilidad mejorada significa uno o ambos de menor color inicial o resistencia adicional al desgaste, medida, por ejemplo, por el índice de amarilleamiento inicial (YI), o por la resistencia al amarilleamiento y al cambio de color, en comparación con una composición sin el aditivo estabilizador.

[0046] La invención también se refiere a una resina termoplástica y/o elastomérica estabilizada, en la que un componente comprende el 2,6-diestiril-*p*-cresol y el otro un polímero tal como los que se han descrito anteriormente, y en la que el 2,6-diestiril-*p*-cresol se usa con un co-estabilizador, por ejemplo, fenólicos, aminas aromáticas, fosfitos y fosfonitos, hidroxilaminas, N-óxidos de alquilamina, lactonas, tioéteres, aceites vegetales epoxidados, por ejemplo, aceite de semilla de soja epoxidado, y similares.

[0047] Por lo tanto, las resinas termoplásticas estabilizadas con el 2,6-diestiril-*p*-cresol de la presente invención pueden contener opcionalmente un estabilizador adicional o mezcla de estabilizadores seleccionados entre el grupo que consiste en los antioxidantes fenólicos, estabilizadores de amina impedida, los absorbedores de luz ultravioleta, fosfitos, fosfonitos, sales de metales alcalinos de ácidos grasos, las hidrotalcitas, óxidos de metales, aceites de semilla de soja epoxidados, las hidroxilaminas, los óxidos de amina terciaria, lactonas, productos de reacción térmica de óxidos de amina terciaria y los tiosinergistas. Se prefieren particularmente fenólicos, diaril aminas y organofosfitos.

[0048] Los fenólicos que pueden emplearse como co-estabilizadores opcionales en la práctica de la presente invención incluyen, pero sin limitación:

1. Monofenoles alquilados, por ejemplo: 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol, 2-*terc*-butil-4,6-dimetilfenol, 2,6-di-*terc*-butil-4-etilfenol, 2,6-di-*terc*-butil-4-*n*-butilfenol, 2,6-di-*terc*-butil-4-isobutilfenol, 2,6-diciclopentil-4-metilfenol, 2-(-metilciclohexil)-4,6-dimetilfenol, 2,6-di-octadecil-4-metilfenol, 2,4,6-triciclohexifenol, 2,6-di-*terc*-butil-4-metoximetilfenol.
2. Hidroquinonas alquiladas, por ejemplo, 2,6-di-*terc*-butil-4-metoxifenol, 2,5-di-*terc*-butil-hidroquinona, 2,5-di-*terc*-amilhidroquinona, 2,6-difenil-4-octadeciloxifenol.
3. Tiodifenil éteres hidroxilados, por ejemplo, 2,2'-tio-bis-(6-*terc*-butil-4-metilfenol), 2,2'-tio-bis-(4-octilfenol), 4,4'-tio-bis-(6-*terc*-butil-3-metilfenol), 4,4'-tio-bis-(6-*terc*-butil-2-metilfenol).
4. Alquilideno-bisfenoles, por ejemplo, 2,2'-metileno-bis-(6-*terc*-butil-4-metilfenol), 2,2'-metileno-bis-(6-*terc*-butil-4-etilfenol), 2,2'-metileno-bis-(4-metil-6-(-metilciclohexil)fenol), 2,2'-metileno-bis-(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-

metileno-bis-(6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metileno-bis-(6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metileno-bis-(6-(metilbencil)-4-nonilfenol), 2,2'-metileno-bis-(6-(, -dimetilbencil)-4-nonilfenol), 2,2'-metileno-bis-(4,6-di-*terc*-butilfenol), 2,2'-etilideno-bis-(6-*terc*-butil-4-isobutilfenol), 4,4'-metileno-bis-(2,6-di-*terc*-butilfenol), 4,4'-metileno-bis-(6-*terc*-butil)-2-metilfenol), 1,1-bis-(5-*terc*-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 2,6-di-(3-*terc*-butil-5-metil-2-hidroxi-bencil)-4-metilfenol, 1,1,3-tris-(5-*terc*-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 1,1-bis-(5-*terc*-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-3-dodecil-mercaptobutano, etilenglicol-bis-(3,3-bis-(3'-*terc*-butil-4'-hidroxifenil)-butirato)-di-(3-*terc*-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)-dicrolopentadieno, tereftalato de di-(2-(3'-*terc*-butil-2-hidroxi-5'-metilbencil)-6-*terc*-butil-4-metilfenilo) y otros fenólicos tales como ésteres de mono-acrilato de bisfenoles tales como éster de monoacrilato de etilideno bis-2,4-di-*t*-butil fenol.

5. Compuestos de bencilo, por ejemplo, 1,3,5-tris-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxi-bencil)-2,4,6-trimetilbenceno, sulfuro de bis-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxi-bencil), 3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxi-bencil-mercaptoacetato de isoctilo, tereftalato de bis-(4-*terc*-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)ditio, isocianurato de 1,3,5-tris-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxi-bencil), isocianurato de 1,3,5-tris-(4-*terc*-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil), 3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxi-bencil-fosfonato de dioctadecilo, sal cálcica de 3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxi-bencilfosfonato de monoetilo, isocianurato de 1,3,5-tris-(3,5-diciclohexil-4-hidroxi-bencil).

6. Acilaminofenoles, por ejemplo, anilida del ácido 4-hidroxi-láurico, anilida del ácido 4-hidroxiesteárico, 2,4-bis-octilmercapto-6-(3,5-*terc*-butil-4-hidroxi-anilino)-s-triazina, carbamato de octil-N-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxi-fenilo).

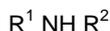
7. Ésteres de ácido (3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxi-fenilo)-propiónico con alcoholes monohídricos o polihídricos, por ejemplo, metanol, dietilenglicol, octadecanol, trietilenglicol, 1,6-hexanodiol, pentaeritrol, neopentilglicol, isocianurato de tris-hidroxi-etilo, tiodietilenglicol, diamida del ácido di-hidroxi-etiloxálico.

8. Ésteres de ácido (5-*terc*-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)-propiónico con alcoholes monohídricos o polihídricos, por ejemplo, metanol, dietilenglicol, octadecanol, trietilenglicol, 1,6-hexanodiol, pentaeritrol, neopentilglicol, isocianurato de tris-hidroxi-etilo, tiodietilenglicol, diamida del ácido dihidroxi-etiloxálico.

9. Ésteres de (5-*terc*-butil-4-hidroxi-3-metilfenil) ácido propiónico con alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo, con metanol, dietilenglicol, octadecanol, trietilenglicol, 1,6-hexanodiol, pentaeritrol, neopentil glicol, isocianurato de tris(hidroxi-etilo), tiodietilenglicol, diamida del ácido N,N-bis(hidroxi-etil)oxálico.

10. Amidas de ácido (3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxi-fenilo)-propiónico, por ejemplo, N,N'-di-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxi-fenilpropionil)-hexametilendiamina, N,N'-di-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxi-fenilpropionil)trimetilendiamina, N,N'-di-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxi-fenilpropionil)-hidrazina.

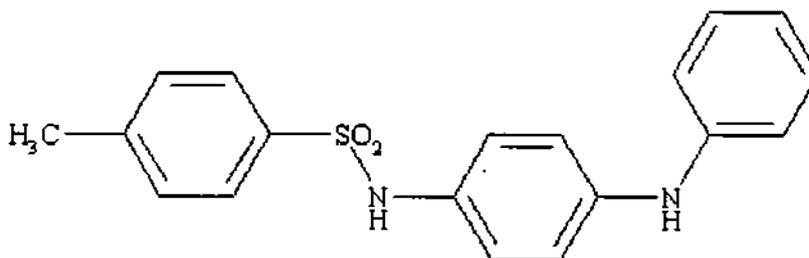
[0049] Las aminas aromáticas que son útiles en la práctica de la presente invención pueden representarse por la fórmula general



en la que R¹ y R² pueden ser, pero no necesariamente, iguales. Por lo tanto, en una realización preferida, R¹ y R² pueden seleccionarse independientemente entre el grupo que consiste en (i) carbono aromático, (ii) átomos de carbono R¹ alifáticos y R² aromáticos, y (iii) carbono aromático unido a un segundo átomo de nitrógeno para dar una fenilendiamina.

[0050] Cuando R¹ es alifático, puede ser de cadena lineal o ramificada y puede tener de uno a doce átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo e isómeros de los mismos. Se prefiere que, cuando R¹ es alifático, sea un grupo alifático de cadena lineal o ramificada que tenga de uno a ocho átomos de carbono, y se prefiere más que tenga de uno a cuatro átomos de carbono.

[0051] Los antioxidantes de amina pueden ser diarilaminas sustituidas con hidrocarburos, tales como materiales antioxidantes de difenilamina sustituida con arilo, alquilo, alcarilo y aralquilo. Una lista no limitante de difenilaminas sustituidas con hidrocarburos disponibles en el mercado incluye difenilaminas octiladas, noniladas y heptiladas sustituidas y difenilaminas estirenadas o -metilestirenadas para-sustituidas. Las difenilaminas sustituidas con hidrocarburos que contienen azufre, tales como *p*-(*p*-toluenosulfonilamido)-difenilamina, es decir,



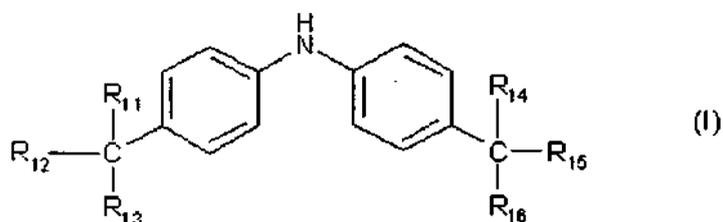
también se consideran como parte de esta clase.

5 **[0052]** Las diarilaminas sustituidas con hidrocarburos que son útiles en la práctica de esta invención pueden representarse por la fórmula general



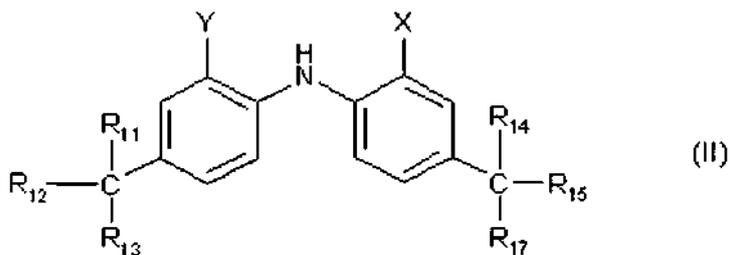
10 en la que Ar y Ar' son radicales arilo seleccionados independientemente, al menos uno de los cuales está sustituido preferentemente con al menos un radical alquilo. Los radicales arilo pueden ser, por ejemplo, fenilo, bifenilo, terfenilo, naftilo, antrilo, fenantrilo y similares. El sustituyente o sustituyentes alquilo pueden ser, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, isómeros de los mismos y similares.

15 **[0053]** Las diarilaminas sustituidas con hidrocarburos preferidas son las desveladas en las Patentes de Estados N° 3.452.056 y 3.505.225 - cuyas divulgaciones se incorporan por referencia en la presente memoria. Las diarilaminas sustituidas con hidrocarburos preferidas pueden representarse por las siguientes fórmulas generales:



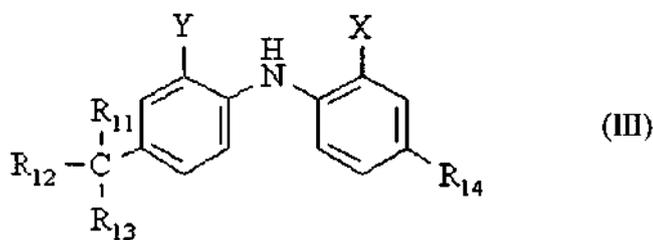
20 en la que

R₁₁ se selecciona entre el grupo que consiste en radicales fenilo y *p*-tolilo;
 R₁₂ y R₁₃ se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en radicales metilo, fenilo y *p*-tolilo;
 R₁₄ se selecciona entre el grupo que consiste en radicales metilo, fenilo, *p*-tolilo y neopentilo;
 25 R₁₅ se selecciona entre el grupo que consiste en radicales metilo, fenilo, *p*-tolilo y 2-fenilisobutilo; y,
 R₁₆ es un radical metilo.



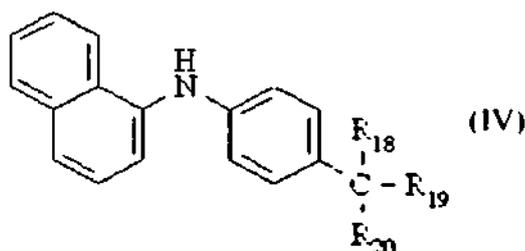
30 en la que

R₁₁ a R₁₅ se seleccionan independientemente entre los radicales mostrados en la Fórmula I y R₁₇ se selecciona entre el grupo que consiste en radicales metilo, fenilo y *p*-tolilo;
 es un radical seleccionado entre el grupo que consiste en metilo, etilo, *sec*-alquilo C₃-C₁₀, -dimetilbencilo, -metilbencilo, cloro, bromo, carboxilo y sales metálicas de los ácidos carboxílicos en las que el metal se
 35 selecciona entre el grupo que consiste en cinc, cadmio, níquel, plomo, estaño, magnesio y cobre; y,
 Y es un radical seleccionado entre el grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, *sec*-alquilo C₃-C₁₀, cloro y bromo.



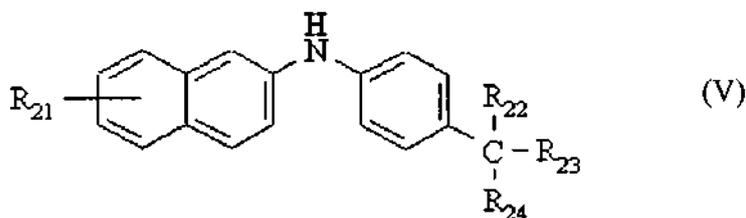
en la que

- 5 R_{11} se selecciona entre el grupo que consiste en radicales fenilo o *p*-tolilo;
 R_{12} y R_{13} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en radicales metilo, fenilo y *p*-tolilo;
 R_{14} es un radical seleccionado entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_3 - C_{10} primario, secundario y terciario, y alcoxilo C_3 - C_{10} , que puede ser de cadena lineal o ramificada; y
 10 e Y son radicales seleccionados el grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, *sec*-alquilo C_3 - C_{10} , cloro y bromo.



en la que

- 15 R_{18} se selecciona entre el grupo que consiste en radicales fenilo y *p*-tolilo;
 R_{19} es un radical seleccionado entre el grupo que consiste en metilo, fenilo, *p*-tolilo y 2-fenilisobutilo; y
 R_{20} es un radical seleccionado entre el grupo que consiste en metilo, fenilo y *p*-tolilo.



en la que

- 25 R_{21} se selecciona entre el grupo que consiste en radicales hidrógeno, -dimetilbencilo, -metilbenzidriilo, trifenilmetilo y *p*-trimetilbencilo;
 R_{22} se selecciona entre el grupo que consiste en radicales fenilo o *p*-tolilo;
 R_{23} se selecciona entre el grupo que consiste en radicales metilo, fenilo y *p*-tolilo; y
 R_{24} se selecciona entre el grupo que consiste en radicales metilo, fenilo, *p*-tolilo y 2-fenilisobutilo.

- 30 **[0054]** Las sustancias químicas útiles en la invención son como las que se indican a continuación:

TIPO I					
R ₁₁	R ₁₂	R ₁₃	R ₁₄	R ₁₅	R ₁₆
Fenilo	Metilo	Metilo	Fenilo	Metilo	Metilo
Fenilo	Fenilo	Metilo	Fenilo	Fenilo	Metilo
Fenilo	Fenilo	Fenilo	Neopentilo	Metilo	Metilo
p-Tolilo	Metilo	Metilo	p-Tolilo	Metilo	Metilo

TIPO II							
R ₁₁	R ₁₂	R ₁₃	R ₁₄	R ₁₅	R ₁₇	X	Y
Fenilo	Metilo	Metilo	Fenilo	Metilo	Metilo	-Dimetil-bencilo	Hidrógeno
Fenilo	Metilo	Metilo	Fenilo	Metilo	Metilo	Bromo	Bromo
Fenilo	Metilo	Metilo	Fenilo	Metilo	Metilo	Carboxilo	Hidrógeno
Fenilo	Metilo	Metilo	Fenilo	Metilo	Metilo	Carboxilato de níquel	Hidrógeno
Fenilo	Metilo	Metilo	Fenilo	Metilo	Metilo	2-Butilo	Hidrógeno
Fenilo	Metilo	Metilo	Fenilo	Metilo	Metilo	2-Octilo	Hidrógeno
Fenilo	Fenilo	Fenilo	Fenilo	Fenilo	Fenilo	2-Hexilo	Hidrógeno

TIPO III					
R ₁₁	R ₁₂	R ₁₃	R ₁₄	X	Y
Fenilo	Metilo	Metilo	Isopropoxi	Hidrógeno	Hidrógeno
Fenilo	Metilo	Metilo	Hidrógeno	2-Octilo	Hidrógeno
Fenilo	Fenilo	Fenilo	Hidrógeno	2-Hexilo	Hidrógeno

5

[0055] Una segunda clase de antioxidantes de amina comprende los productos de reacción de una diarilamina y una cetona alifática. Los productos de reacción de diarilamina y cetona alifática que son útiles en la presente memoria se desvelan en las Patentes de Estados Unidos N° 1.906.935; 1.975.167; 2.002.642; y 2.562.802. Brevemente descritos, estos productos se obtienen haciendo reaccionar una diarilamina, preferentemente una difenilamina, que puede poseer, si se desea, uno o más sustituyentes en cualquier grupo arilo, con una cetona alifática, preferentemente acetona, en presencia de un catalizador adecuado. Además de difenilamina, otros reactivos de diarilamina adecuados incluyen dinaftilaminas; *p*-nitrodifenilamina; 2,4-dinitrodifenilamina; *p*-aminodifenilamina; *p*-hidroxidifenilamina; y similares. Además de acetona, otros reactivos de cetona útiles incluyen metiletilcetona,

10

dietilcetona, monocloroacetona, dicloroacetona y similares.

[0056] Un producto de reacción de diarilamina-cetona alifática preferido se obtiene a partir de la reacción de condensación de difenilamina y acetona (NAUGARD A, Chemtura Corporation), por ejemplo, de acuerdo con las condiciones descritas en la Patente de Estados Unidos N° 2.562.802. El producto comercial se suministra en forma de un polvo de color castaño-verde claro o en forma de copos de color pardo verdoso y tiene un intervalo de fusión de 85 ° a 95 °C.

[0057] Una tercera clase de aminas adecuadas comprende las *p*-fenilendiaminas N,N'-sustituidas con hidrocarburos. El sustituyente hidrocarburo pueden ser grupos alquilo o arilo, que pueden estar sustituidos o sin sustituir. Como se usa en la presente memoria, el término "alquilo", a menos que se describa específicamente otra cosa, pretende incluir cicloalquilo. Son materiales representativos:

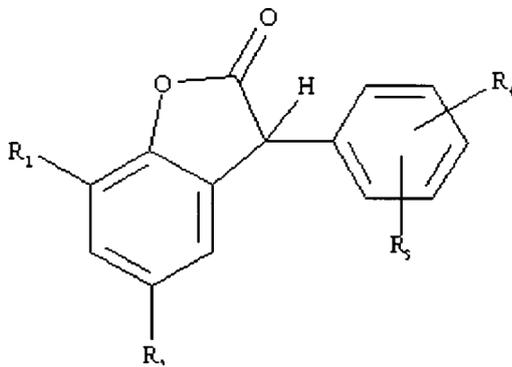
N-fenil-N'-ciclohexil-*p*-fenilendiamina;
 N-fenil-N'-*sec*-butil-*p*-fenilendiamina;
 N-fenil-N'-isopropil-*p*-fenilendiamina;
 N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-*p*-fenilendiamina;
 N,N'-bis-(1,4-dimetilpentil)-*p*-fenilendiamina;
 N,N'-difenil-*p*-fenilendiamina;
 N,N'-di-beta naftil-*p*-fenilendiamina; diaril-*p*-N,N'-bis-(1-etil-3-metilpentil)-*p*-fenilendiaminas mixtas; y
 N,N'-bis-(1 metilheptil)-*p*-fenilendiamina.

[0058] Una cuarta clase de antioxidantes de amina comprende materiales basados en quinolina, especialmente, 1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinolina polimerizada (Naugard Super Q, Chemtura Corporation). Los materiales representativos también incluyen 6-dodecil-2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina; 6-etoxi-2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina, y similares.

[0059] Son aminas secundarias que se prefieren especialmente para el uso en la práctica de la presente invención 4,4'-bis(dimetilbencil)difenilamina (Naugard 445, Chemtura Corporation), difenilamina octilada (Naugard Octamina, Chemtura Corporation), 1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinolina polimerizada (Naugard Super Q, Chemtura Corporation) y *p*-(*p*-tolueno-sulfonilamido)-difenilamina (Naugard SA, Chemtura Corporation).

[0060] Los fosfitos y fosfonitos útiles como co-estabilizadores en la práctica de la presente invención incluyen, por ejemplo, fosfito de trifenilo, fosfitos de difenilalquilo, fosfitos de fenilalquilo, fosfito de tris(nonilfenilo), fosfito de trilaurilo, fosfito de trioctadecilo, difosfito de diestearil pentaeritritol, fosfito de tris(2,4-di-*tert*-butilfenilo), difosfito de diisodecil pentaeritritol, difosfito de bis(2,4-di-*tert*-butilfenil)pentaeritritol, trifosfito de triestearil sorbitol y difosfonito de tetraquis(2,4-di-*tert*-butilfenil)4,4'-bifenileno.

[0061] Las lactonas que pueden emplearse como co-estabilizadores en la práctica de la presente invención incluyen las de la estructura

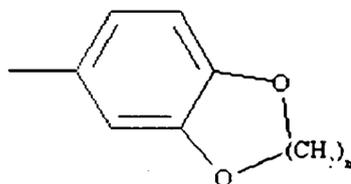


en la que

R₁ y R₂ se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno; cloro; hidroxilo; alquilo C₁-C₂₅; fenilalquilo C₇-C₉; fenilo sin sustituir o sustituido con alquil C₁-C₄; cicloalquilo C₅-C₈ sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₄; alcoxi C₁-C₁₈; alquil C₁-C₁₈-tio; alquil C₁-C₄-amino; di-(alquil C₁-C₄)amino; alcanoil C₁-C₂₅-oxi, alcanoil C₁-C₂₅-amino; alquenoil C₃-C₂₅-oxi, alcanoil C₃-C₂₅-oxi que está interrumpido con oxígeno, azufre, o >N R₈; cicloalquil C₆-C₉-carboniloxi; benzoiloxi o benzoiloxi sustituido con alquil C₁-C₁₂,

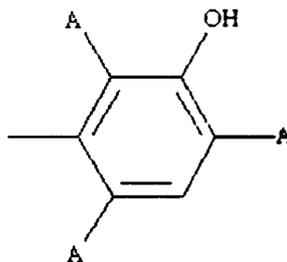
R₈ es hidrógeno o alquilo C₁-C₈; y

R₃ y R₄ se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₄, halógeno, un grupo



5

en el que n es 1 ó 2, o un grupo

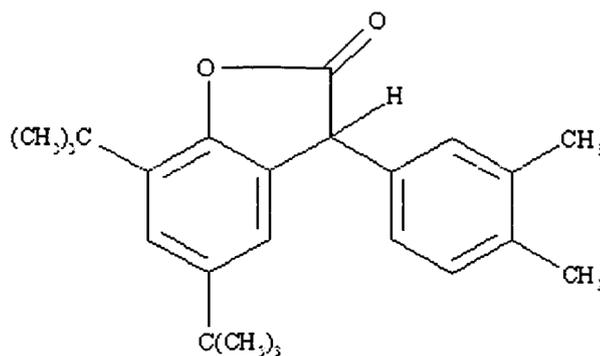


10

en el que los radicales A se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en alquilo C₁-C₈ y alcoxi C₁-C₈.

15

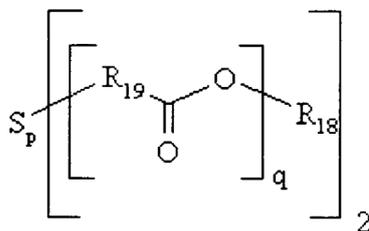
[0062] Un ejemplo útil y representativo de estas lactonas es 5,7-di-*t*-butil-3-(3,4,-dimetilfenil)-3H-benzofuran-2-ona, que es de la estructura



20

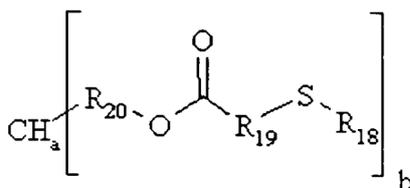
Este compuesto está disponible en el mercado en Ciba Specialties como HP 136.

[0063] Los tioéteres que son útiles como co-estabilizadores en la práctica de la presente invención pueden ser de la estructura:



5 en la que p es 1 ó 2, q es 0 ó 1 y p+q = 2, R₁₈ es un resto alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 20 átomos de carbono, y R₁₉ es un resto alquileo de cadena lineal o ramificada de 1 a 8 átomos de carbono. Por lo tanto, R₁₈ puede ser, por ejemplo, be metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, eicosilo e isómeros de los mismos; y R₁₉ puede ser, por ejemplo, metileno, etileno, propileno, butileno, pentileno, hexileno, heptileno, octileno e isómeros de los mismos. Se prefiere que R₁₈ sea un resto alquilo de cadena lineal o ramificada de 8 a 18 átomos de carbono y que R₁₉ sea un resto alquileo de cadena lineal o ramificada de 1 a 4 átomos de carbono. Se prefiere más que R₁₉ sea etileno, es decir, -CH₂-CH₂-.

10 **[0064]** Otros tioéteres que son útiles en la práctica de la presente invención puede ser de la estructura:



15 en la que a es de 0 a 3, b es de 1 a 4 y a+b = 4, R₁₈ es como se ha descrito anteriormente, y R₁₉ y R₂₀ se seleccionan independientemente entre restos alquileo de cadena lineal o ramificada de 1 a 8 átomos de carbono. Se prefiere que R₁₉ y R₂₀ se seleccionen independientemente entre restos alquileo de cadena lineal o ramificada de 1 a 4 átomos de carbono. Se prefiere más que R₂₀ seas metileno, es decir, -CH₂-, y que R₁₉ sea etileno, es decir, -CH₂-CH₂-.

20 **[0065]** Los tioéteres preferidos que son útiles en la práctica de la presente invención se ejemplifican mediante productos tales como diestearil tio dipropionato (Naugard DSTDP, Chemtura Corporation), dilauril tio dipropionato (Naugard DLTPD, Chemtura Corporation), tetraquis(-lauriltiopropionato) de pentaeritritol (Naugard 412S, Chemtura Corporation) y octiltiopropionato de pentaeritritol (Naugard 2140, Chemtura Corporation).

25 **[0066]** El co-estabilizador opcional de la presente invención también puede ser un óxido de trialquilamina, tal como, por ejemplo, GENOX™ EP (disponible en el mercado en Chemtura Corporation) y descrito en las Patentes de Estados Unidos N° 6.103.798; 5.922.794; 5.880.191; y 5.844.029.

30 **[0067]** Otro co-estabilizador puede ser una hidroxilamina, tal como, por ejemplo, N,N-dibencilhidroxilamina, N,N-dietilhidroxilamina, N,N-dioctilhidroxilamina, N,N-dilaurilhidroxilamina, N,N-ditetradecilhidroxilamina, N,N-dihexadecilhidroxilamina, N,N-dioctadecilhidroxilamina, N-hexadecil-N-octadecilhidroxilamina, N-heptadecil-N-octadecilhidroxilamina, N,N-dioctilhidroxilamina, N,N-di-*terc*-butilhidroxilamina, N-ciclohexilhidroxilamina, N-ciclododecil-hidroxilamina, N,N-diciclohexilhidroxilamina, N,N-didecilhidroxilamina, N,N-di(coco alquil)hidroxilamina, N,N-di(alquil C₂₀-C₂₂)hidroxilamina y N,N-dialquilhidroxilamina obtenida a partir de amina de sebo hidrogenada (es decir, N,N-di(sebo alquil)hidroxilamina), así como mezclas que contienen cualquiera de los anteriores.

35 **[0068]** Las composiciones poliméricas estabilizadas resultantes de la invención también pueden contener opcionalmente diversos aditivos convencionales, tales como los siguientes:

40 1. Absorbedores de UV y estabilizadores de luz.

45 1.1 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazoles, por ejemplo, los derivados 5'-metil-, 3'5'-di-*terc*-butil-, 5'-*terc*-butil-, 5'(1,1,3,3-tetrametilbutil)-, 5-cloro-3',5'-di-*terc*-butil-, 5-cloro-3'-*terc*-butil-5'-metil-, 3'-*sec*-butil- 5'-*terc*-butil-, 4'-octoxi,3',5'-di-*terc*-amil-3',5'-bis-(, -dimetilbencil)-.

1.2 2-Hidroxi-benzofenonas, por ejemplo, los derivados 4-hidroxi-4-metoxi-, 4-octoxi,4-decloxi-, 4-

dodeciloxi-, 4-benciloxi, 4,2',4'-trihidroxi- y 2'-decilhidroxi-4,4'-dimetoxi.

1.3 Ésteres de ácidos benzoicos sustituidos y sin sustituir, por ejemplo, salicilato de fenilo, salicilato de 4-*terc*-butilfenilo, salicilato de octilfenilo, dibenzoilresorcinol, bis-(4-*terc*-butilbenzoi)-resorcinol, benzoilresorcinol, 4-hidroxibenzoato de 2,4-di-*terc*-butil-fenil-3,5-di-*terc*-butilo y 4-hidroxibenzoato de hexadecil-3,5-di-*terc*-butilo.

1.4 Acrilatos, por ejemplo, -ciano-, -éster etílico o éster isoocílico del ácido difenilacrílico, -éster metílico del ácido carbometoxi-cinnámico, éster metílico o éster butílico del ácido -ciano- -metil-*p*-metoxi-cinnámico, -éster metílico del ácido carbometoxi-*p*-metoxi-cinnámico, N-(*terc*-metil-*p*-metoxi-ciano-vinil)-2-metil-indolina.

1.5 Compuestos de níquel, por ejemplo, complejos de níquel de 2,2'-tiobis(4-(1,1,1,3-tetrametilbutil)-fenol), tales como el complejo 1:1 ó 1:2, opcionalmente con ligandos adicionales tales como *n*-butilamina, trietanolamina o *N*-ciclohexil-dietanolamina, dibutilditiocarbamato de níquel, sales de níquel de ésteres monoalquílicos del ácido 4-hidroxi-3,5-di-*terc*-butilbencilfosfónico, tales como del éster metílico, etílico o butílico, complejos de níquel de cetoximas, tales como de 2-hidroxi-4-metil-penil undecil cetoxima, complejos de níquel de 1-fenil-4-lauroil-5-hidroxi-pirazol, opcionalmente con ligandos adicionales.

1.6 Aminas estéricamente impedidas, por ejemplo bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-sebacato, bis-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-sebacato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-piperidil)éster del ácido *n*-butil-3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibencilmalónico, producto de condensación de 1-hidroxietil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-piperidina y ácido succínico, producto de condensación de *N,N'*-(2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-hexametilendiamina y 4-*terc*-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5-s-triazina, triacetato de tris-(2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-nitrilo, ácido tetraquis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butano-tetracarbónico, 1,1'(1,2-etanodil)-bis-(3,3,5,5-tetrametilpiperazinona). Estas aminas típicamente denominadas HALS incluyen 2,2,6,6-tetrametil piperidinol ésteres del ácido butanoteracarboxílico. Dichas aminas incluyen hidroxilaminas obtenidas a partir de aminas impedidas, tales como di(1-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)sebacato; 1-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-4-benzoxipiperidina; 1-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-4-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxihidrocinnamoiloxi)-piperidina; y *N*-(1-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-il)-caprolactama.

1.7 Diamidas del ácido oxálico, por ejemplo, 4,4'-dioctiloxi-oxanilida, 2,2'-di-octiloxi-5',5'-di-*terc*-butiloxanilida, 2,2'-di-dodeciloxi-5',5'-di-*terc*-butil-oxanilida, 2-etoxi-2'-etil-oxanilida, *N,N'*-bis(3-dimetilaminopropil)-oxalamida, 2-etoxi-5-*terc*-butil-2'-etiloxanilida y su mezcla con 2-etoxi-2'-etil-5,4-di-*terc*-butiloxanilida y mezclas de orto- y para-metoxi así como de oxanilidas *o*- y *p*-etoxi-disustituidas.

2. Desactivadores de metales, por ejemplo, diamida del ácido *N,N'*-difenciloxálico, *N*-salicilal-*N'*-saliciloilhidrazina, *N,N'*-bis-saliciloilhidrazina, *N,N'*-bis-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidrofenilpropionil)-hidrazina, saliciloilamino-1,2,4-triazol, dihidrazida del ácido bis-bencilidenoxálico.

3. Eliminadores de peróxido, por ejemplo, ésteres del ácido -tiodipropiónico, por ejemplo, los ésteres de laurilo, estearilo, miristilo o tridecilo, mercaptobenzoimidazol o la sal de cinc de 2-mercaptobenzoimidazol, dibutilditiocarbamato de cinc, disulfuro de dioctadecilo, tetraquis(-dodecilmercapto)-propionato de pentaeritritol.

4. Estabilizadores de poliamida, por ejemplo, sales de cobre junto con yoduros y/o compuestos de fósforo y sales de manganeso divalente.

5. Co-estabilizadores básicos, por ejemplo, melamina, polivinilpirrolidona, diciandiamida, cianurato de trialilo, derivados de urea, derivados de hidrazina, aminas, poliamidas, poliuretanos, sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos de ácidos grasos superiores, por ejemplo, estearato cálcico, estearoil lactato cálcico, lactato cálcico, estearato de Zn, estearato de Mg, ricinoleato de Na y palmitato de K, pirocatecolato de antimonio o pirocatecolato de cinc, incluyendo neutralizadores tales como hidrotalcitas e hidrotalcitas sintéticas, e hidroxicarbonatos de Li, Na, Mg, Ca y aluminio.

6. Agentes de nucleación, por ejemplo, ácido 4-*terc*-butilbenzoico, ácido adípico, ácido difenilacético, sal sódica de metileno bis-2,4-dibutilfenilo, ésteres fosfato cíclicos, sorbitol tris-benzaldehído acetal y sal sódica de bis(2,4-di-*t*-butil fenil)fosfato.

7. Cargas y agentes de refuerzo, por ejemplo, carbonato de calcio, silicatos, fibras de vidrio, asbestos, talco, caolín, mica, sulfato de bario, óxidos e hidróxidos de metal, negro de carbón y grafito.

8. Los compuestos de la presente invención también pueden usarse junto con derivados de aminoxi propanoato, tales como 3-(*N,N*-dibencilaminoxil)propanoato de metilo; 3-(*N,N*-dibencilaminoxil)propanoato de etilo; bis(3-*N,N*-dibencilaminoxil)propanoato de 1,6-hexametileno; (2-(metil)-3(*N,N*-dibencilaminoxil)propanoato) de metilo; ácido octadecil-3-(*N,N*-dibencilaminoxil)propanoico; tetraquis(*N,N*-dibencilaminoxil)etil carbonil oximetil)metano; 3-(*N,N*-dietilaminoxil)-propanoato de octadecilo; sal potásica del ácido 3-(*N,N*-dibencilaminoxil)propanoico; y bis(3-(*N*-alil-*N*-dodecilaminoxil)propanoato) de 1,6-hexametileno.

9. Otros aditivos que pueden emplearse junto con los compuestos de la presente invención incluyen, por ejemplo, plastificantes, aceites vegetales epoxidados, tales como aceites de semilla de soja epoxidados, lubricantes, emulsionantes, pigmentos, hidroxilaminas, tales como R_2NOH en las que R es un grupo alquilo de C_1 a C_{30} , tal como propilo o estearilo, abrillantadores ópticos, agentes ignífugos, agentes anti-estáticos, agentes de soplado y tiosinergistas.

10. Nitronas, por ejemplo, *n*-bencil- -fenil nitrona, *N*-etil- -metil nitrona, *N*-octil- -heptil nitrona, *N*-lauril- -undecil nitrona, *N*-tetradecil- -tridecil nitrona, *N*-hexadecil- -penta-decil nitrona, *n*-octadecil- -heptadecilnitrona, *N*-hexadecil- -heptadecil nitrona, *N*-octadecil- -pentadecil nitrona, *N*-heptadecil- -heptadecil nitrona, *N*-octadecil-

hexadecil nitrona y nitrona obtenida a partir de N,N-dialquilhidroxilamina obtenida a partir de amina de sebo hidrogenada.

5 **[0069]** Los aditivos y estabilizadores descritos en la presente memoria están presentes preferentemente en una cantidad efectiva para mejorar la estabilidad de la composición. Cuando se utiliza uno de los aditivos y estabilizadores mencionados anteriormente, en general la cantidad es menor de aproximadamente el 5 por ciento en peso basándose en el peso de la resina y preferentemente es de al menos aproximadamente 50 ppm basándose en el peso de la resina. Las combinaciones de estabilizadores de esta invención estabilizan a las resinas especialmente durante el procesamiento a alta temperatura con relativamente poco cambio en el índice de fusión y/o color, aunque el polímero puede someterse a numerosas extrusiones. Los estabilizadores de la presente invención pueden incorporarse fácilmente en las resinas por técnicas convencionales, en cualquier etapa conveniente antes de la fabricación de los artículos moldeados de ellas. Las composiciones estabilizadas de la invención también pueden contener opcionalmente de aproximadamente un 0,001 a aproximadamente un 5%, preferentemente de aproximadamente un 0,0025 a aproximadamente un 2% y especialmente de aproximadamente un 0,005% a aproximadamente un 1%, en peso de diversos aditivos convencionales, tales como los que se han descrito previamente, o mezclas de los mismos.

20 **[0070]** En los siguientes ejemplos, el análisis termogravimétrico (TGA) sobre los materiales puros se realizó usando un instrumento Mettler Universal V2.5H TA. La pérdida de peso se registró obteniendo las isotermas de las muestras de ensayo a 160 °C en una atmósfera de nitrógeno.

25 **[0071]** Los datos de condensación se recopilaron realizando un ensayo denominado *Características de Condensación en Parabrisas de Materiales Decorativos en Vehículos de Motor* en muestras de ensayo de espuma de poliuretano adecuados. El método de ensayo también es conocido como DIN 75 201 Método B. Como referencia, se usó ftalato de diisodécilo (DIDP). Típicamente, el ensayo realiza una exposición de las muestras de ensayo a 100 °C durante 16 horas.

30 **[0072]** Sorprendentemente, se ha descubierto que el 2,6-diestiril-*p*-cresol de la presente invención incorpora dos características clave cuando se usa en formulaciones de espuma de tipo poliuretano: (1) actúa como un aditivo de baja condensación, al mismo tiempo que (2) también confiere una buena estabilización. Como se emplea en la presente memoria, el término "baja condensación" se define como un depósito de condensación después del calentamiento durante 160 horas a 100 °C en el intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,4 mg, preferentemente de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,1 mg.

35 **[0073]** Las razones para el elemento inesperado mencionado anteriormente son como se indican a continuación:

la volatilidad del 2,6-diestiril-*p*-cresol puro estaba de acuerdo con su masa molar (MM); y una regla general en la técnica sostiene que cuanto menor sea la masa molar de una molécula, mayor será su volatilidad.

40 **[0074]** Por lo tanto, el 2,6-diestiril-*p*-cresol puro (MM = 316) es menos volátil que el 2,6-di-*terc*-butil-*p*-cresol puro (MM = 220). Al mismo tiempo, como se sugiere por su masa molar respectiva, el 2,6-diestiril-*p*-cresol es más volátil que el 3,5-di-*t*-butil-4-hidroxihidrocinnamato de octadécilo (MM = 531).

45 **[0075]** Sin embargo, en productos de espuma de tipo poliuretano, la regla general no se cumple. Por lo tanto, una formulación que contiene 2,6-diestiril-*p*-cresol da una condensación mucho menor (es decir, volatilidad) que una formulación correspondiente que contiene el aditivo de mayor masa molecular, 3,5-di-*t*-butil-4- hidroxihidrocinnamato de octadécilo.

50 **[0076]** Las muestras de ensayo de espuma de tipo poliuretano se prepararon usando la siguiente receta:

Tabla 2	
Material	Porcentaje en Peso
Poliol (Índice OH Bayer LG56,56 OH)	100,0
H ₂ O	4,4
Dabco 8264 (Catalizador de Amina)	0,5
L-620 (Tensioactivo de Silicona)	1,0
Kosmos 29 (Catalizador de Estaño)	0,28
TDI (Índice 110)	56,77
Antioxidante	0,5

[0077] El análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) se realizó en un instrumento Mettler Toledo. La Temperatura de Inducción a la Oxidación (OIT) se registró como temperatura de comienzo tras el calentamiento de muestras de ensayo, en una atmósfera de oxígeno, a 30-300 °C usando una velocidad de calentamiento de 8 °C/min.

Ejemplo 2

[0078] Este ejemplo ilustra la volatilidad del 2,6-diestiril-*p*-cresol puro, medida por TGA. Los datos de los resultados del análisis por TGA se resumen en la Tabla 3.

Antioxidante (AO)	Masa Molar AO	Pérdida de peso (%) después de 1 h a 160 °C	Pérdida de peso (%) después de 4 h a 160 °C
2,6-di- <i>terc</i> -butil- <i>p</i> -cresol	230	100	n.d.
2,6-di- <i>terc</i> -butil-4- <i>sec</i> -butil fenol	262	99	n.d.
2,6-di-estiril- <i>p</i> -cresol	316	40	94
3,5-di- <i>terc</i> -butil-4-hidroxihidrocinnamato de alquilo C13-15	471*	8	20
3,5-di- <i>terc</i> -butil-4-hidroxihidrocinnamato de octadecilo	531	0,5	2,5
* estimado			

[0079] Estos resultados muestran que la volatilidad del aditivo puro, medida por TGA, coincide con la masa molar del aditivo.

Ejemplo 3

[0080] Este ejemplo ilustra la emisión de volátiles por parte de la espuma de poliuretano a la que se le ha añadido 2,6-diestiril-*p*-cresol, medida por depósito de condensación. Los resultados del ensayo de condensación se resumen en la Tabla 4.

Antioxidante (AO)	Masa Molar AO	Depósito de Condensación (mg) a 160 h/100 °C
Ninguno		0,04
2,6-di- <i>terc</i> -butil-4- <i>sec</i> -butil fenol	262	0,71
2,6-di-estiril- <i>p</i> -cresol	316	0,04
3,5-di- <i>terc</i> -butil-4-hidroxihidrocinnamato de alquilo C ₁₃₋₁₅	471*	0,31
3,5-di- <i>terc</i> -butil-4-hidroxihidrocinnamato de octadecilo	531	0,35
* estimado		

[0081] Estos resultados muestran una emisión sorprendentemente baja para muestras de espuma de tipo poliuretano a las que se les ha añadido 2,6-diestiril-*p*-cresol. Por lo tanto, el valor total de depósito de condensación para una formulación de 2,6-diestiril-*p*-cresol era comparable al control sin aditivo. En otras palabras, el depósito de condensación para esta formulación fue significativamente menor que el de dos materiales de control, cada uno de los cuales tenía una masa molar superior. Sin embargo, sorprendentemente, el depósito de condensación no coincide con el orden sugerido por la masa molar del aditivo.

Ejemplo 4

[0082] Este ejemplo ilustra la efectividad del estabilizador de polioli de 2,6-di-estiril-*p*-cresol, medida por la Temperatura de Inducción a la Oxidación. Los datos de los resultados se resumen en la Tabla 5.

Tabla 5
Resultados de OIT para Polioliol Estabilizado con 2,6-Diestiril-*p*-Cresol

Polioliol LG 56 (Bayer) + AO (1000 ppm)	OIT (° C)
2,6-di- <i>terc</i> -butil- <i>p</i> -cresol	173
2,6-di- <i>terc</i> -butil-4- <i>sec</i> -butil fenol	179
2,6-di-estiril- <i>p</i> -cresol	177
3,5-di- <i>terc</i> -butil-4-hidroxihidrocinnamato de alquilo C ₁₃₋₁₅	176
3,5-di- <i>terc</i> -butil-4-hidroxihidrocinnamato de octadecilo	175

[0083] Estos resultados de este ensayo mostraron las buenas propiedades estabilizadoras del 2,6-diestiril-*p*-cresol para formulaciones de polioliol, medidas por OIT. En este ensayo, se usaron varios controles de antioxidantes fenólicos.

Ejemplo 5

Evaluación del Rendimiento de *p*-cresol 2,6-diestirenado en Retención de LLDPE de Índice de Fluidéz después de la Extrusión de Múltiples Pasadas

[0084] Este ejemplo ilustra la efectividad de estabilización de 2,6-diestiril-*p*-cresol en presencia de un estabilizador de fosfito, en comparación con un control que comprende una mezcla de 3,5-di-*t*-butil-4-hidroxihidrocinnamato de octadecilo y un estabilizador de fosfito.

[0085] El polímero de base era un polvo de polietileno lineal de baja densidad de copolímero C4 con un índice de fluidéz (MI) de 1, que tiene una densidad de 0,918 g/cm³. La formulación de base también contenía 500 ppm de estearato de cinc como eliminador de ácido. Todas las formulaciones se fabricaron añadiendo fosfito de tris-nonilfenilo junto con 2,6-diestiril-*p*-cresol o 3,5-di-*t*-butil-4-hidroxihidrocinnamato de octadecilo a la formulación de base (véase la Tabla 6 para más detalles). Después, la formulación de resina estabilizada de esta manera se extruyó en una extrusora Brabender de un solo tornillo de 19 mm de diámetro a 60 rpm, con la temperatura ajustada a 230 °C. La primera pasada de la extrusión se realizó en una atmósfera inerte. El extruido se enfrió pasándolo a través de un baño de agua enfriada con hielo y después se granuló. Estos gránulos se extruyeron de nuevo, aunque al aire, usando las mismas condiciones de RPM, temperatura y granulación que antes, hasta cinco veces más. Los resultados de este ensayo se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6 Resultados de MFI		
Estabilizador (ppm)	MFI de la Pasada 1 de Extrusión (g/10 min) a 190/2,16	MFI de la Pasada 6 de Extrusión (g/10 min a 190/2,16)
Control: 3,5-di- <i>t</i> -butil-4-hidroxihidrocinnamato de octadecilo (200) + P1 (1200)	0,98	0,66
2,6-diestiril- <i>p</i> -cresol (200) + P1 (1200)	1,01	0,94
P1 es fosfito de tris(nonilfenilo)		

[0086] Una disminución relativamente pequeña en el índice de fluidéz es indicativa de una mayor efectividad de estabilización. Por lo tanto, los resultados de este ensayo demuestran que el 2,6-diestiril-*p*-cresol, junto con el fosfito P1, daban una mayor estabilización en estado fundido en comparación con el control.

Ejemplo 6

[0087] Este ejemplo ilustra la efectividad de estabilización de 2,6-diestiril-*p*-cresol, en presencia de un estabilizador de fosfito, determinada midiendo la retención de color. El resultado se compara con un control que comprende una mezcla de 3,5-di-*t*-butil-4-hidroxihidrocinnamato de octadecilo y el mismo estabilizador.

[0088] El polímero de base era un polvo de polietileno lineal de baja densidad de copolímero C4 con un índice de fluidéz (MI) de 1, que tiene una densidad de 0,918 g/cm. La formulación de base también contenía 500 ppm de estearato de cinc, como eliminador de ácido. Todas las formulaciones se fabricaron añadiendo fosfito de tris-nonilfenilo junto con 2,6-diestiril-*p*-cresol o 3,5-di-*t*-butil-4-hidroxihidrocinnamato de octadecilo a la formulación de base (véase la Tabla 7 para detalles adicionales). Después, la formulación de resina estabilizada de esta manera se extruyó en una extrusora Brabender de un solo tornillo de 19 mm de diámetro a 60 rpm, con la temperatura ajustada a 230 °C. La primera pasada de la extrusión se realizó en una atmósfera inerte. El extruido se enfrió pasándolo a través de un baño de agua enfriada con hielo y después se granuló. Estos gránulos se extruyeron de nuevo, aunque al aire, usando las mismas condiciones de RPM, temperatura y granulación que antes, hasta cinco pasadas más. Los resultados de este ensayo se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7 Resultados de Amarilleamiento		
Estabilizador (ppm)	Índice de Amarilleamiento de la Pasada 1 de la Extrusión	Índice de Amarilleamiento de la Pasada 6 de la Extrusión
Control: 3,5-di- <i>t</i> -butil-4-hidroxihidrocinnamato de octadecilo (200) + P1 (1200)	-2,87	1,88
2,6-diestiril- <i>p</i> -cresol (200) + P1(1200)	-2,39	1,18
P1 es fosfito de tris(nonilfenilo)		

5 [0089] Un aumento relativamente pequeño en el índice de amarilleamiento es indicativo de una mayor efectividad de estabilización. Por lo tanto, los resultados de este ensayo demuestran que el 2,6-diestiril-*p*-cresol, junto con el fosfito P1, daban una mayor retención de color en comparación con el control.

Ejemplo 7

10 **Evaluación del Rendimiento de 2,6-Diestiril-*p*-Cresol en el Cambio en la Viscosidad Mooney de Caucho de Estireno Butadieno con el Paso del Tiempo Durante el Envejecimiento en un Horno a 100 °C**

[0090] Este ejemplo ilustra la efectividad de estabilización de 2,6-diestiril-*p*-cresol solo y junto con un estabilizador de fosfito, en comparación con un material no estabilizado (el control).

15 [0091] Se usó una resina de tipo e-SBR 1502. Los agentes de coagulación fueron los siguientes: 7,5% en mol de H₂SO₄ y 5% en mol de Al₂(SO₄)₃ en agua. Se prepararon las muestras de ensayo de e-SBR que contenían el estabilizador o estabilizadores mostrados en la Tabla 8 y después se pusieron en un horno a 100 °C para los experimentos de envejecimiento en horno.

20 [0092] Las viscosidades Mooney se midieron en un viscosímetro viscTech Mooney de muestras de 30 gramos (Temp.: 100 °C; tiempo de precalentamiento de 1 min sin rotación; tiempo de medición 4 minutos después del precalentamiento). La viscosidad Mooney se midió en cada formulación antes del envejecimiento en horno, y después a intervalos regulares una vez que las muestras de ensayo de SBR ya se habían expuesto en el horno a 100 °C. Los resultados de este ensayo se muestran en la Tabla 8.

25

Tabla 8 Resultados de Viscosidad Mooney				
Estabilizador (phr)	Viscosidad Mooney	Viscosidad Mooney	Viscosidad Mooney	Viscosidad Mooney
	(sin envejecimiento)	Después de 14 días	Después de 21 días	Después de 42 días
Control (ninguno)	63	120	124	n.d.
2,6-diestiril- <i>p</i> -cresol (1)	38	72	75	n.d.
2,6-diestiril- <i>p</i> -cresol (0,2) + P1 (0,8)	42	57	70	82
P1 es fosfito de tris(nonilfenilo)				

30 [0093] Un aumento relativamente pequeño en la Viscosidad Mooney es indicativo de una mayor efectividad de estabilización. Por lo tanto, los resultados de este ensayo demuestran que el 2,6-diestiril-*p*-cresol, tanto solo como junto con el fosfito P1, daban una mayor estabilización en comparación con el control sin aditivo.

[0094] En vista de los numerosos cambios y modificaciones que pueden hacerse sin apartarse de los principios subyacentes de la invención, debe hacerse referencia a las reivindicaciones adjuntas para un entendimiento del alcance de la protección proporcionada por la invención.

35

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición que comprende una mezcla de una especie de *p*-cresol estirenado que es líquida a temperatura ambiente, tiene una viscosidad de menos de 40.000 cps a 25 °C, comprende un mínimo de *p*-cresol 2,6-diestirenado de un 70% ensayado por porcentaje de área de GC, preparada por un procedimiento que comprende hacer reaccionar estireno con *p*-cresol a una relación molar de 1,85 a 2,1:1, respectivamente, en presencia de un catalizador ácido a temperaturas elevadas, donde dicha mezcla comprende *p*-cresol monoestirenado, *p*-cresol diestirenado y *p*-cresol triestirenado y muestra un número de ácido de menos de 0,1 mg de KOH/gramo.
- 10 2. La composición de la reivindicación 1 en la que la mezcla tiene un valor de APHA de menos de 150.
- 15 3. La composición de la reivindicación 1 en la que cada uno del *p*-cresol monoestirenado y el *p*-cresol triestirenado está presente en una concentración en el intervalo de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 15% por área de GC basado en el área total del *p*-cresol monoestirenado, *p*-cresol diestirenado y *p*-cresol triestirenado y el número de ácido es de menos de 0,01 mg de KOH/gramo.
- 20 4. La composición de la reivindicación 1 en la que el *p*-cresol 2,6-diestirenado está presente en una concentración de un 75% como mínimo, preferentemente de un 80 a un 95% por área de GC basado en el área total del *p*-cresol monoestirenado, *p*-cresol diestirenado y *p*-cresol triestirenado.
- 25 5. La composición de la reivindicación 1 en la que el porcentaje de área de GC de la combinación de los componentes *p*-cresol monoestirenado y *p*-cresol triestirenado estará en el intervalo de aproximadamente un 5 a aproximadamente un 30 por ciento en área, basado en el área total del *p*-cresol monoestirenado, *p*-cresol diestirenado y *p*-cresol triestirenado.
- 30 6. Un procedimiento para la preparación de una mezcla de una especie de *p*-cresol estirenado de acuerdo con las reivindicaciones 1-4, que comprende hacer reaccionar estireno con *p*-cresol a una relación molar de 1,85 a 2,1:1, respectivamente, en presencia de un catalizador ácido a temperatura elevada.
- 35 7. El procedimiento de la reivindicación 6 en el que dicho procedimiento da lugar a *p*-cresol 2,6-diestirenado en el intervalo de aproximadamente un 80 a aproximadamente un 90% ensayado por porcentaje de área de GC.
8. El procedimiento de la reivindicación 6 en el que el catalizador ácido es un ácido de Bronsted o Lewis, preferentemente ácido trifluorometanosulfónico.
- 40 9. Un método para estabilizar una composición polimérica que comprende incluir en dicha composición una cantidad efectiva de una mezcla de una especie de *p*-cresol estirenado de acuerdo con las reivindicaciones 1-5.
- 45 10. El método de la reivindicación 9 en el que la composición comprende adicionalmente un co-estabilizador.
11. El método de la reivindicación 9 en el que el polímero se selecciona entre el grupo que consiste en poliolefinas, PVC, poliuretanos, polioles y elastómeros.
- 50 12. El método de la reivindicación 11 en el que el elastómero es caucho de estireno-butadieno.
13. El método de la reivindicación 10 en el que el co-estabilizador se selecciona entre el grupo que consiste en fenólicos, fosfitos, preferentemente organofosfitos, más preferentemente fosfito de tris(nonilfenilo), diarilaminas, preferentemente una difenilamina dialquilada, y aceites vegetales epoxidados, preferentemente aceite de semilla de soja epoxidado.
14. El método de la reivindicación 9 en el que la composición polimérica comprende un polioliol o un poliuretano y la composición estabilizada muestra una baja condensación.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citadas por el solicitante es únicamente para la comodidad del lector. No forma parte del documento de la patente europea. A pesar del cuidado tenido en la recopilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la EPO niega toda responsabilidad en este sentido.

5

Documentos de patentes citados en la descripción

- US 60903725 P [0001]
- US 60931954 P [0001]
- US 60936918 P [0001]
- US 3956247 A [0007]
- US 5140055 A [0008]
- US 5466740 A [0009]
- US 6242562 B [0010]
- US 6339132 B [0011]
- US 6391065 B [0012]
- JP 2006052421 B [0013]
- JP 06025310 B [0014]
- JP 57128798 B [0015]
- EP 0774539 A [0016]
- US 3452056 A [0053]
- US 3505225 A [0053]
- US 1906935 A [0055]
- US 1975167 A [0055]
- US 2002642 A [0055]
- US 2562802 A [0055] [0056]
- US 6103798 A [0066]
- US 5922794 A [0066]
- US 5880191 A [0066]
- US 5844029 A [0066]

10