

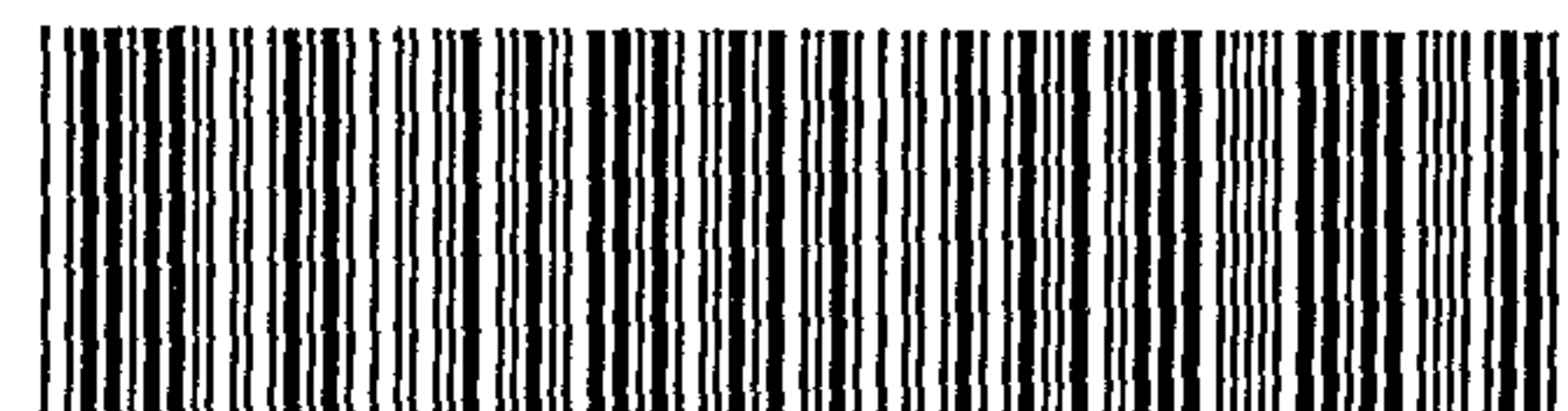
TÍTULO DE PATENTE NO. 300450

Titular(es):	CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA		
Domicilio(s):	Blvd. Enrique Reyna H. No. 140, 25100, Saltillo, Coahuila, MEXICO		
Denominación:	NUEVAS FORMULACIONES ESTABILIZADORAS Y FOTOPROTECTORAS BASADAS EN EL SINERGISMO DE ANTIOXIDANTES Y FOTOPROTECTORES.		
Clasificación:	Int.Cl.8: A01G13/02; C08J5/18; C08L23/00		
Inventor(es):	JOSE LUIS ANGULO SANCHEZ; MARIA CONCEPCION GONZALEZ CANTU; LYDIA BERLANGA DUARTE		
Número:	Fecha de presentación:	Hora:	
PA/a/2004/000850	22 de septiembre de 2000	12:12	
País:	Fecha:	Número:	
Vigencia:	Veinte años		
Fecha de Vencimiento:	22 de septiembre de 2020		
LA VIGENCIA DE ESTA PATENTE ES IMPRORRROGABLE Y ESTÁ SUJETA AL PAGO DE LA TARIFA PARA MANTENER VIGENTES LOS DERECHOS.			

Fecha de expedición: 17 de mayo de 2011

EL DIRECTOR DIVISIONAL DE PATENTES

QUÍM. FABIÁN R. SALAZAR GARCÍA



MX/2012/82303

300450

17/5/11

2009/856/022

**NUEVAS FORMULACIONES ESTABILIZADORAS Y
FOTOPROTECTORAS BASADAS EN EL SINERGISMO DE
ANTIOXIDANTES Y FOTOPROTECTORES**

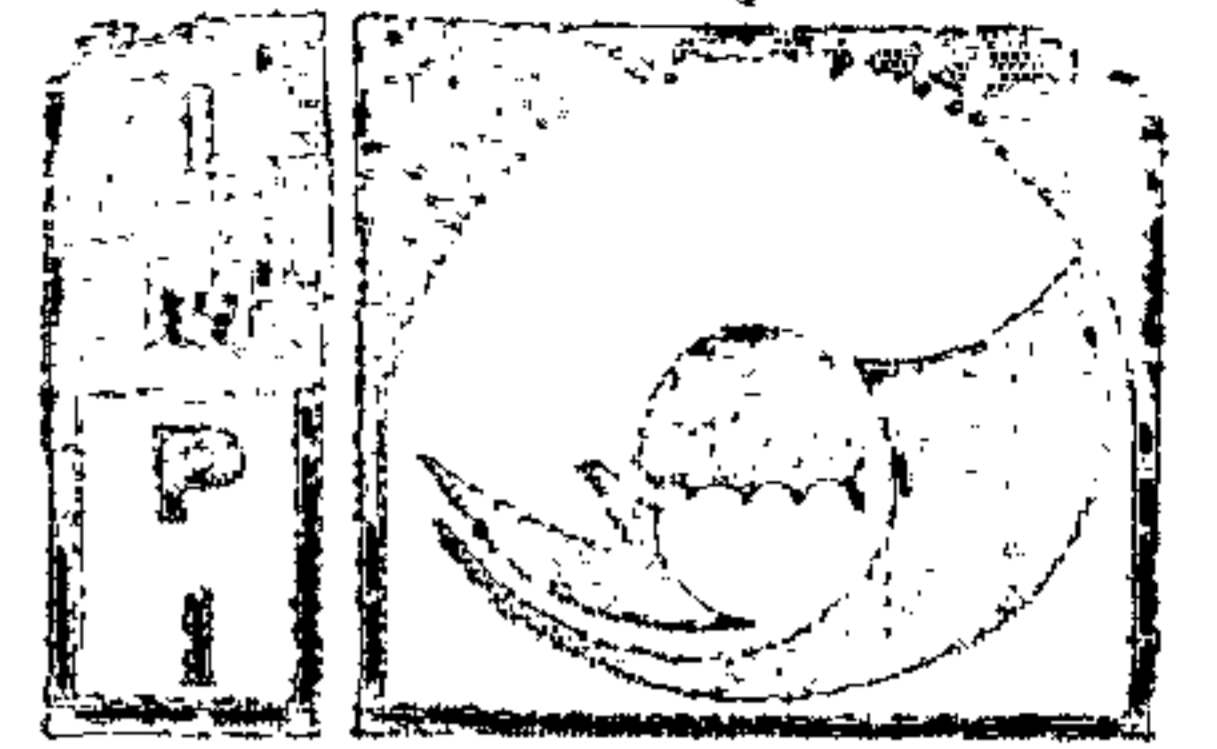


Instituto
Mexicano
de la Propiedad
Industrial

OBJETIVO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere al desarrollo de formulaciones con la acción combinada de cuatro aditivos con efecto sinérgico por pares para producir películas con larga duración teniendo como referencia películas comerciales, la principal aplicación de las películas es para cubiertas de invernadero, aunque otro tipo de aplicaciones es posible, por ejemplo en la agricultura (túneles, micro-túneles, acolchado de suelos, etc.) como también en el empaque de productos industriales, alimentos, y otros que requieran el uso de películas con larga duración.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION



Instituto

Mexicano

de Propiedad

Industrial

La creciente demanda mundial de alimento, así como la necesidad de hacer un uso más racional de los recursos para la agricultura (por ejemplo del agua,

5 suelo, insumos, etc.) nos obliga a utilizar técnicas de producción más modernas y eficientes, como la producción en invernaderos cubiertos con películas plásticas, donde puedan manejarse de manera más controlada estos recursos y además, incorporar áreas de suelo no utilizadas a la agricultura, así como mejorar el nivel de aquellas áreas con baja productividad.

10 La función esencial de los invernaderos es la de modificar aquellas condiciones adversas que afectan negativamente la producción, fuera de estación, de productos hortofrutícolas, convirtiéndose en instrumentos de trabajo que permiten controlar eficazmente los rendimientos en cantidad y en calidad. Las ventajas que ofrece el invernadero son:

15

- ◆ Reducción del ciclo vegetativo.
- ◆ Aumento del rendimiento del fruto.
- ◆ Posibilidad de obtener cosechas fuera de temporada.
- ◆ Frutos de mayor calidad.

20

- ◆ Mejor control de enfermedades y plagas.

◆ Posibilidad de riego automático.

◆ Posibilidad de obtener dos o tres cosechas al año en la misma parcela de cultivo.



◆ Siembra de variedades selectas con rendimientos máximos.

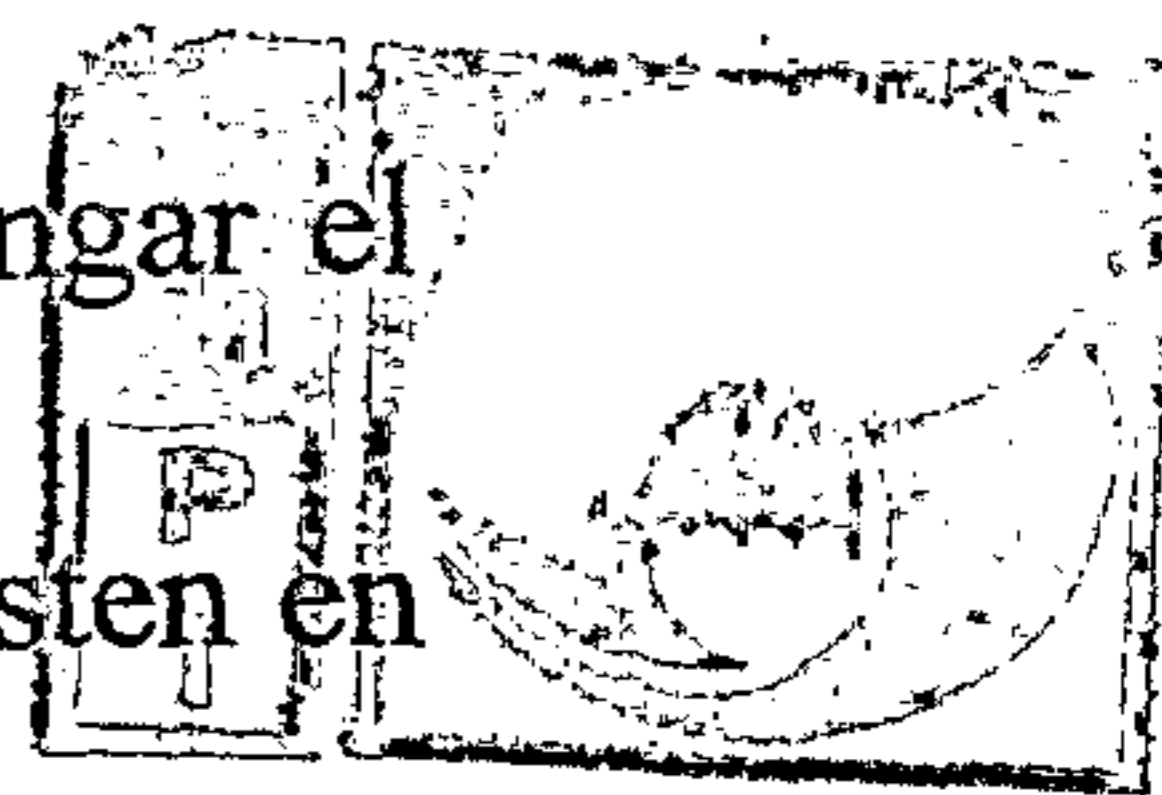
5

Las películas para cubiertas de invernaderos fabricadas con materiales plásticos vírgenes, tienen una corta duración en climas soleados, por lo que es necesario formular estos materiales plásticos con aditivos que mejoren sus

propiedades y alarguen su tiempo de vida útil de la aplicación final. Las formulaciones empleadas para la producción de las películas para invernadero, requieren de aditivos tales como antioxidantes para evitar la degradación del plástico por su exposición al calor durante su procesamiento.

Además, requieren de fotoprotectores para protegerlos de la radiación solar cuando las películas sean expuestas al ambiente durante su aplicación. La combinación de estos tipos de aditivos (antioxidantes y fotoprotectores) permite alargar el tiempo de vida útil de las películas, ya que estarán expuestas a condiciones ambientales extremas (rayos solares, lluvia, contaminantes ambientales, etc.).

La práctica de utilizar aditivos comerciales con el propósito de prolongar el tiempo de vida útil de las películas para invernadero es conocida y existen en



el mercado una amplia variedad de productos comerciales que son ampliamente utilizados. No obstante lo anterior, es de gran importancia

5 estudiar el efecto del uso combinado de antioxidantes y fotoprotectores, ya que puede ser optimizado si se encuentran efectos de sinergia en estas

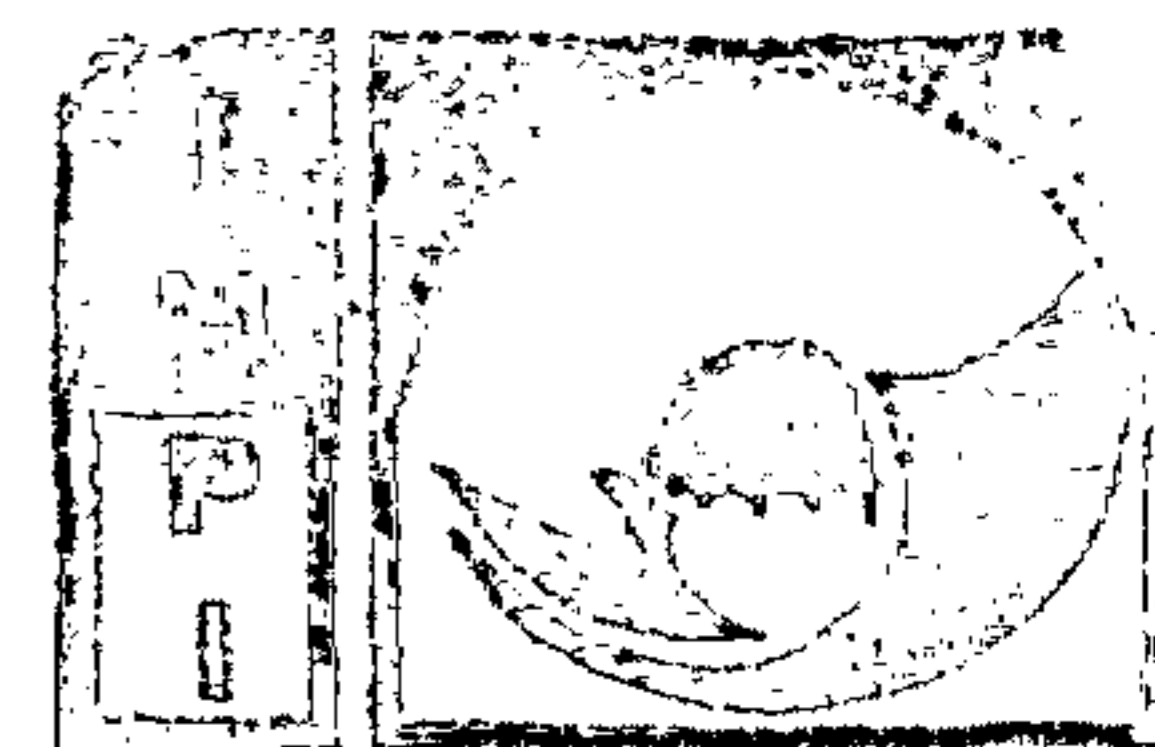
combinaciones. Actualmente no existen métodos que permitan predecir cuáles aditivos y en que proporción presentan sinergia, por lo que es necesario

●● realizar experimentación para encontrar dichos efectos. La presente invención

10 se ha enfocado al desarrollo de formulaciones donde se presente un efecto sinérgico al combinar cuatro diferentes aditivos comerciales: dos antioxidantes y dos fotoprotectores.

●●
15

20



Instituto
Mexicano
de la Propiedad
Industrial

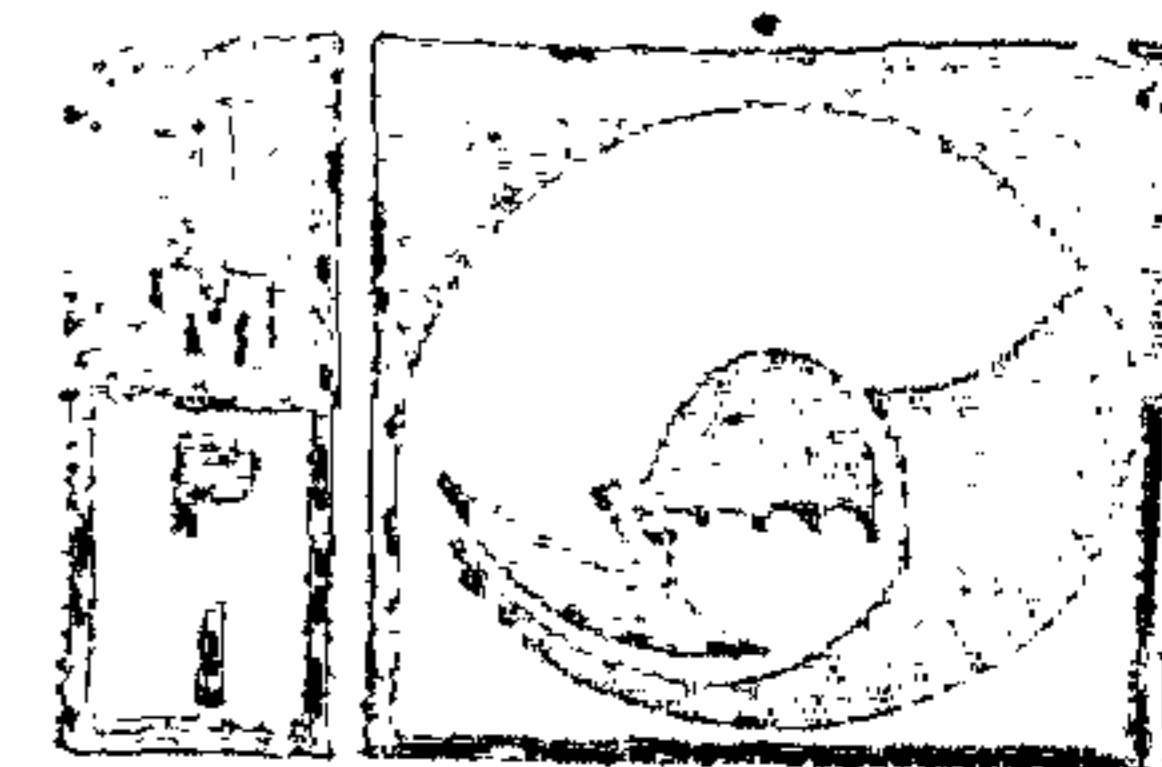
DESCRIPCION DE LA INVENCION

5 La presente invención describe la combinación de cuatro diferentes aditivos comerciales con el propósito de incrementar la vida útil de películas plásticas para invernadero. Se describen diferentes formulaciones constituidas por la mezcla de dos antioxidantes y dos fotoprotectores, las cuales logran hacer más eficiente su uso. Se evaluó en forma acelerada la vida útil de las películas particularmente aquellas diseñadas para ser empleadas en invernaderos. También es posible la aplicación de las películas en túneles, micro-túneles y para acolchado de suelos. Además del uso agrícola es posible pensar en el empaque de productos industriales, alimentos y otros que requieran el uso de películas con larga duración.

15

La mezcla para cada una de las formulaciones consistió en dos antioxidantes, (uno del tipo fenol estéricamente impedido y el otro un fosfito), dos fotoprotectores (uno del tipo amina impedida y el otro una hidroxibenzofenona). Estos aditivos fueron seleccionados basándose principalmente en el modo de acción de cada uno de ellos (Tabla 1).

20



Instituto
Mexicano
de la Propiedad
Industrial

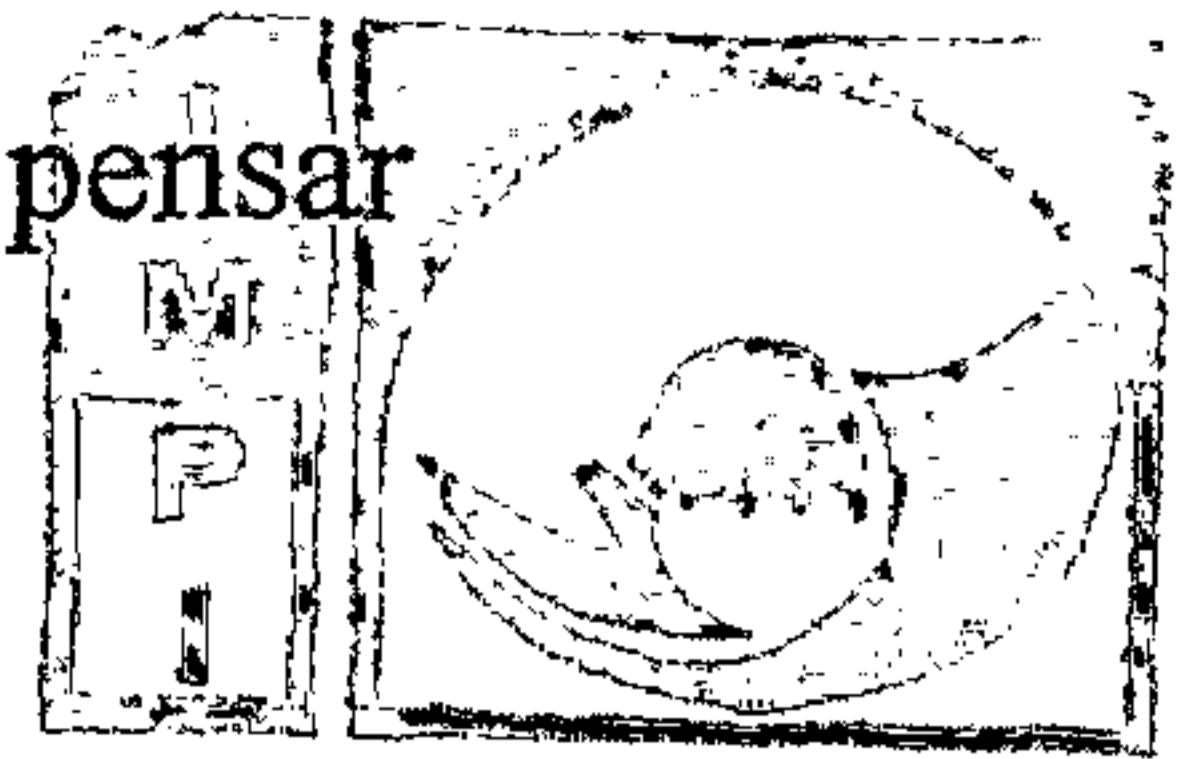
Tabla 1.- Modo de acción reportado para los aditivos usados en este estudio

	Tipo de Aditivo	Familia Química	Modo de Acción
●●			
5	Antioxidante (primario)	Fenol Impedido	Atrapador de radicales libres
	Antioxidante (secundario)	Fosfito	Desactivador de Hidroperóxidos
●●	Fotoprotectores	Hidroxibenzofenona	Absorbedor UV
10	Fotoprotectores	Amina Impedida	Atrapador de radicales libres y desactivador de hidroperóxidos
●●			

15 Cada una de las siguientes composiciones ensayadas como ejemplo, está compuesta por los siguientes materiales y aditivos:

- a) Poliolefinas: polietileno de baja densidad, de alta densidad, lineal de baja densidad, de media densidad y mezclas entre ellos; también

homopolímero y copolímero de polipropileno, aunque se puede pensar en otros polímeros como los de ingeniería y especialidad.



Instituto
Mexicano
de la Propiedad
Industrial

5 b) Antioxidante del tipo de fenol estéricamente impedido, como alquifenoles, hidroxifenilpropionatos, compuestos de hidroxibenzilo, bisfenol, etc. El antioxidante fue utilizando en un intervalo de concentración de 0.025 a 0.60 partes por cien de resina (pcr). Sin embargo pueden ser empleados en el intervalo más amplio por ejemplo 0.001 - 1% en peso, no obstante en el límite bajo la duración disminuirá y en el límite superior el costo de la formulación se elevará.

10 c) El antioxidante del tipo fosfito como fenilfosfito, trifenilfosfito, etc. El antioxidante fue utilizado en un intervalo de concentración de 0.025 a 0.50 partes por cien de resina (pcr). Aunque pueden ser empleados en el intervalo más amplio por ejemplo 0.001 - 1% en peso, no obstante en el límite bajo la duración disminuirá y en el límite superior el costo de la formulación se elevará.

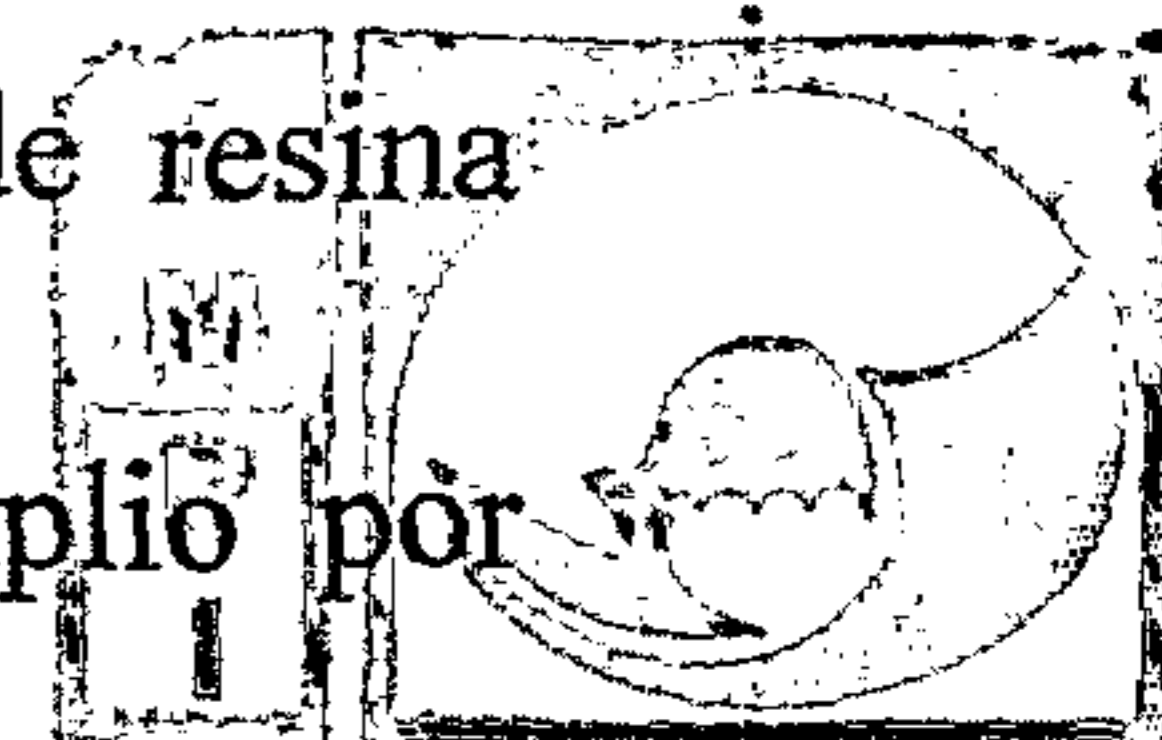
15 d) El fotoprotector de la familia de amina impedida como piperidinas, productos poliméricos, etc. El fotoprotector puede ser utilizado en un

intervalo de concentración de 0.05 a 0.60 partes por cien de resina

(pcr). Aunque puede ser empleado en el intervalo más amplio por

ejemplo 0.001 - 1% en peso, no obstante en el límite bajo la duración

disminuirá y en el límite superior el costo de la formulación se elevará.



Instituto
Mexicano
de la Propiedad
Industrial

5

e) Los fotoprotectores del tipo benzofenona como dodecilbenzofenona,

hidroxibenzofenona, etc. pueden ser utilizados en un intervalo de

concentración de 0.025 a 0.6 partes por cien de resina (pcr). Si bien

pueden ser empleados en el intervalo más amplio por ejemplo 0.001 -

2% en peso no obstante en el límite bajo la duración disminuirá y en el

límite superior el costo de la formulación se elevará.

10

En la parte de manufactura presentada sólo a manera de ejemplo, se incorporaron los aditivos en forma de polvo a la base de poliolefinas en

particular polietileno y polipropileno. La incorporación de estas

combinaciones de aditivos puede ser llevada a cabo por cualquiera de los

métodos empleados por los elaboradores de formulaciones en diferentes

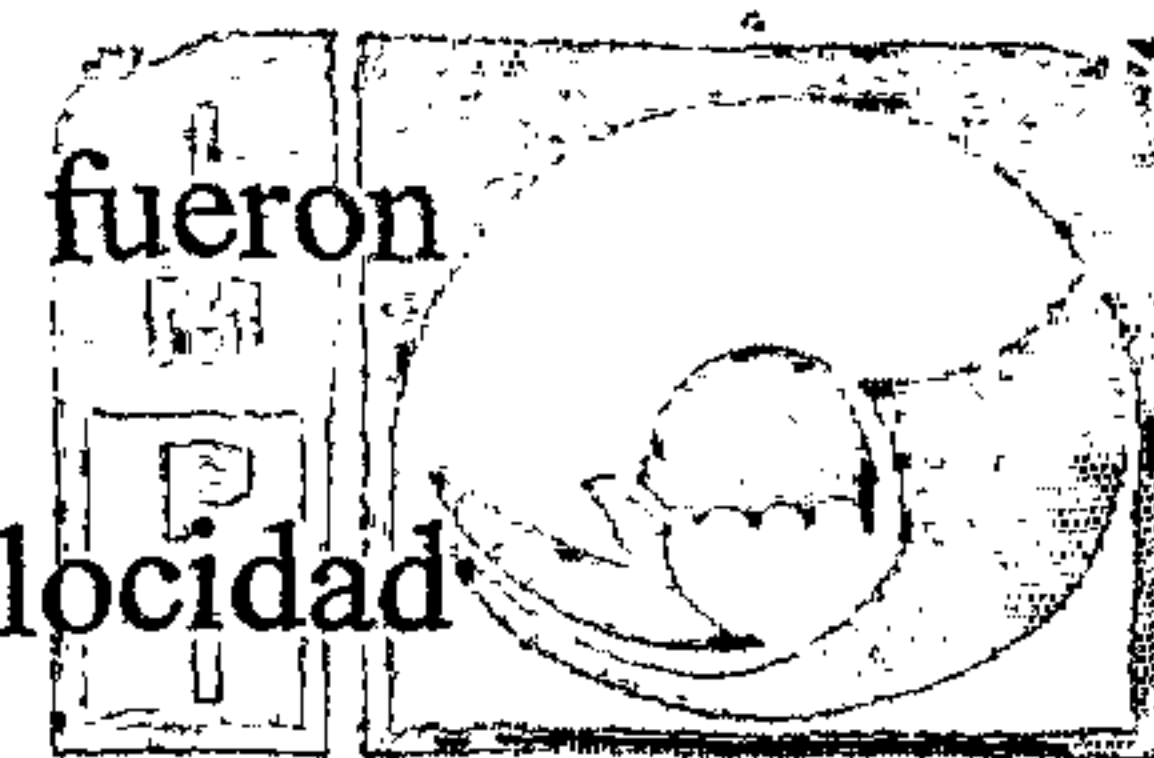
equipos, tales como mezcladores internos, molinos de rodillos, extrusores de

un solo husillo o doble husillo, etc. El método de fabricación de la película

puede ser cualquiera de los usados por ejemplo extrusión-soplado, película

20

plana con dado "T", etc. Los ejemplos descritos en esta invención, fueron elaborados en un mezclador interno a condiciones de temperatura y velocidad



adecuadas para lograr una buena incorporación y dispersión homogénea de los aditivos. Las películas fueron obtenidas por el proceso de extrusión-

Instituto
Mexicano
de la Propiedad
Industrial

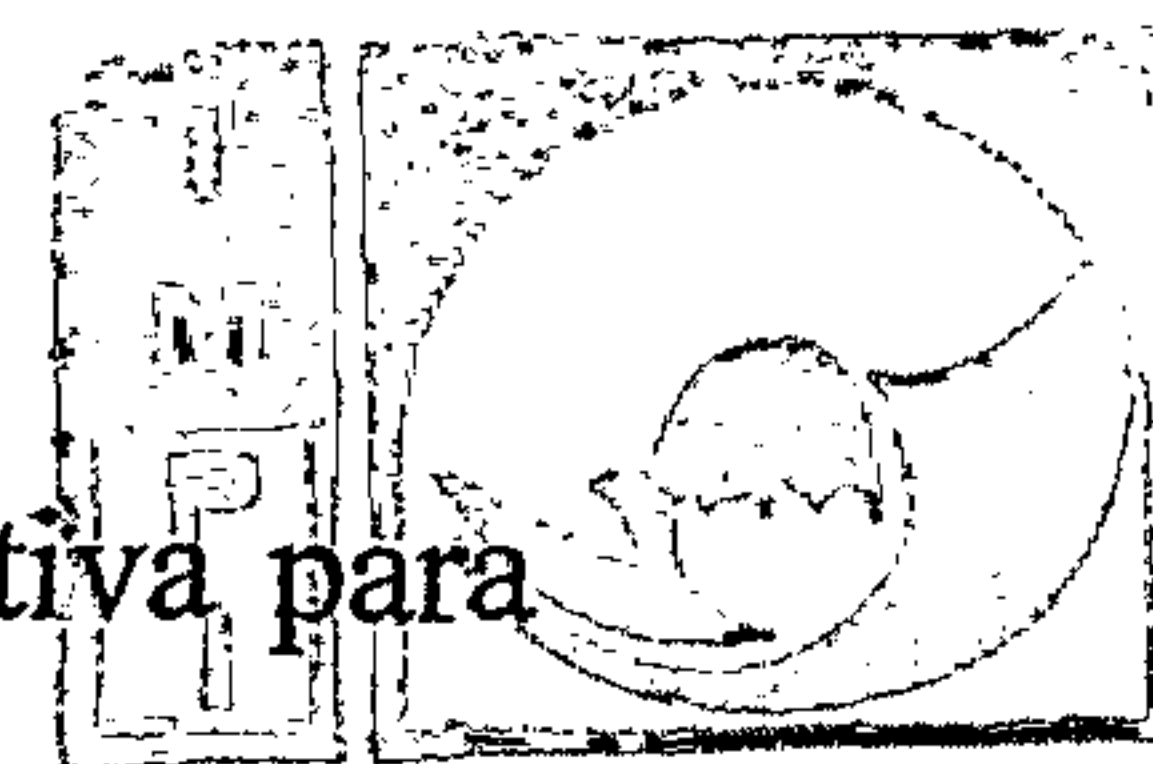
5 soplado para polietileno y película plana para polipropileno. El material obtenido de forma irregular fue cortado y reprocesado para obtener gránulos de forma regular.

10 Cada composición estabilizadora con diferentes relaciones y concentraciones de aditivos fue sometida a ensayos de envejecimiento acelerado artificial y la degradación fue medida por:

- ◆ Cambios químicos.
- ◆ Incremento del grupo carbonilo.
- ◆ Cambio en el peso molecular.
- 15 ◆ Cambio en propiedades físico – mecánicas.

Los resultados permitieron seleccionar composiciones, que mostraron una acción estabilizadora sinérgica que promovieron un mayor tiempo de vida útil en las películas con respecto a la referencia (película comercial).

EJEMPLOS



A continuación se describen algunos ejemplos de manera no limitativa para

ilustrar el uso del registro de la presente invención. Se incluye una película

comercial y dos ejemplos de películas con acción estabilizadora sinérgica.

Instituto
Mexicano
de Propiedad
Industrial

5

Película Comercial

Como referencia se usó una película comercial para invernadero, ésta fue una

película española Alcudia CP 117, los resultados obtenidos de la evaluación

de envejecimiento acelerado artificial fueron: el incremento del grupo

carbonilo, el cambio en el peso molecular y la pérdida en la elongación

máxima asimismo del tiempo de vida útil. Los resultados se muestran a

continuación:

Degradación (%)	Indice de Carbonilo	Entrecruzamiento de cadenas	Elongación a la Ruptura	Tiempo de vida media (días)
0	1.17	0	98.8	66
50	4.01	-2.58	98.5	
80	34.89	-4.67	69.7	

Ejemplo 1

Desarrollo de nuevas formulaciones con efecto sinérgico utilizando cuatro



aditivos (dos antioxidantes y dos fotoprotectores) en películas. La formulación se preparó con la siguiente composición:

Instituto
Mexicano
de la Propiedad
Industrial

5 Ingredientes

Concentración (pcr*)

Resina de polietileno de baja densidad	100
Fenol estéricamente impedido	0.05
Fosfito	0.225
Aminia impedida	0.275
10 Hidroxibenzofenona	0.10

Degradación (%)	Índice de Carbonilo	Entrecruzamiento de cadenas	Elongación a la Ruptura	Tiempo de vida media (días)
0	1.68	0	98.3	89
50	3.39	1.22	95.3	
80	10.62	1.31	89.3	

La tabla anterior muestran los resultados obtenidos del ejemplo 1. Esta formulación supera a la película comercial en un 35% del tiempo de vida útil.

Ejemplo 2

Desarrollo de nuevas formulaciones con efecto sinérgico utilizando cuatro



aditivos (dos antioxidantes y dos protectores ultravioleta). La formulación se

Instituto
Mexicano
de la Propiedad
Industrial

preparó con la siguiente composición:

5

Ingredientes

Concentración (pcr*)

Resina de polietileno de baja densidad

100

Fenol estericamente impedido

0.05

Fosfito

0.05

10 Amina impedida

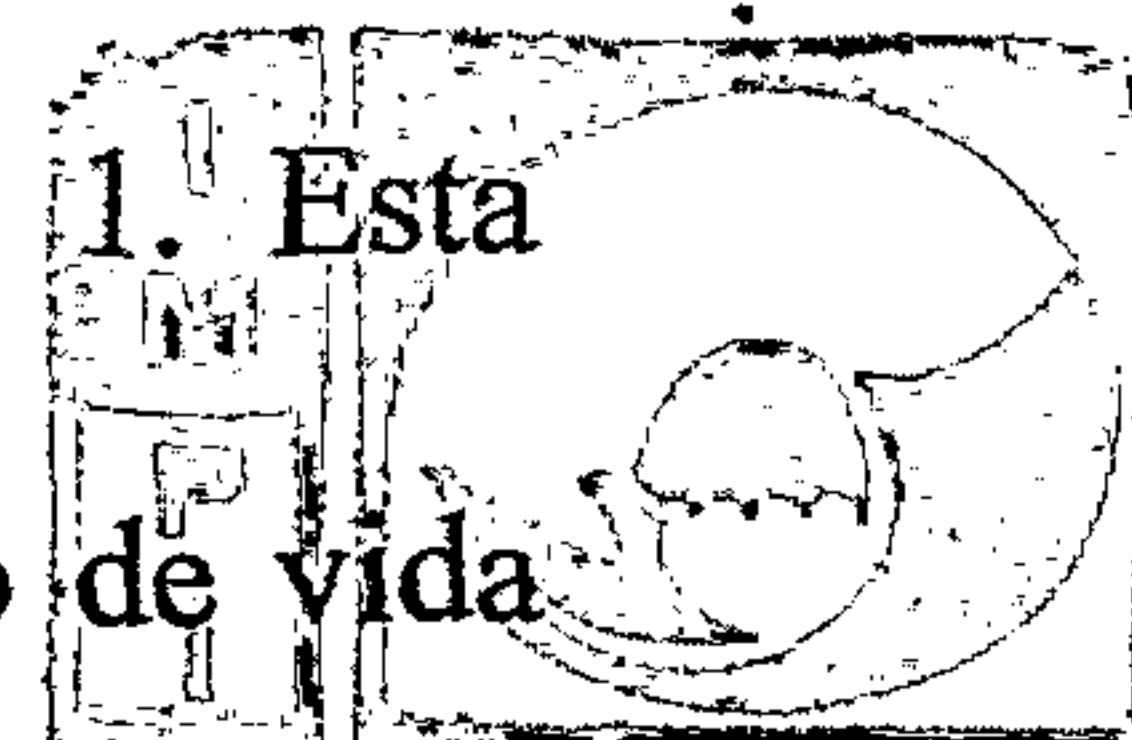
0.50

Hidroxibenzofenona

0.50

Degradación (%)	Índice de Carbonilo	Entrecruzamiento de cadenas	Elongación a la Ruptura	Tiempo de vida media (días)
0	1.87	0	98.1	133
50	3.67	-0.08	96.4	
80	8.79	2.35	88.8	

La tabla anterior muestran los resultados obtenidos del ejemplo 1. Esta formulación supera a la película comercial en un 200% del tiempo útil.



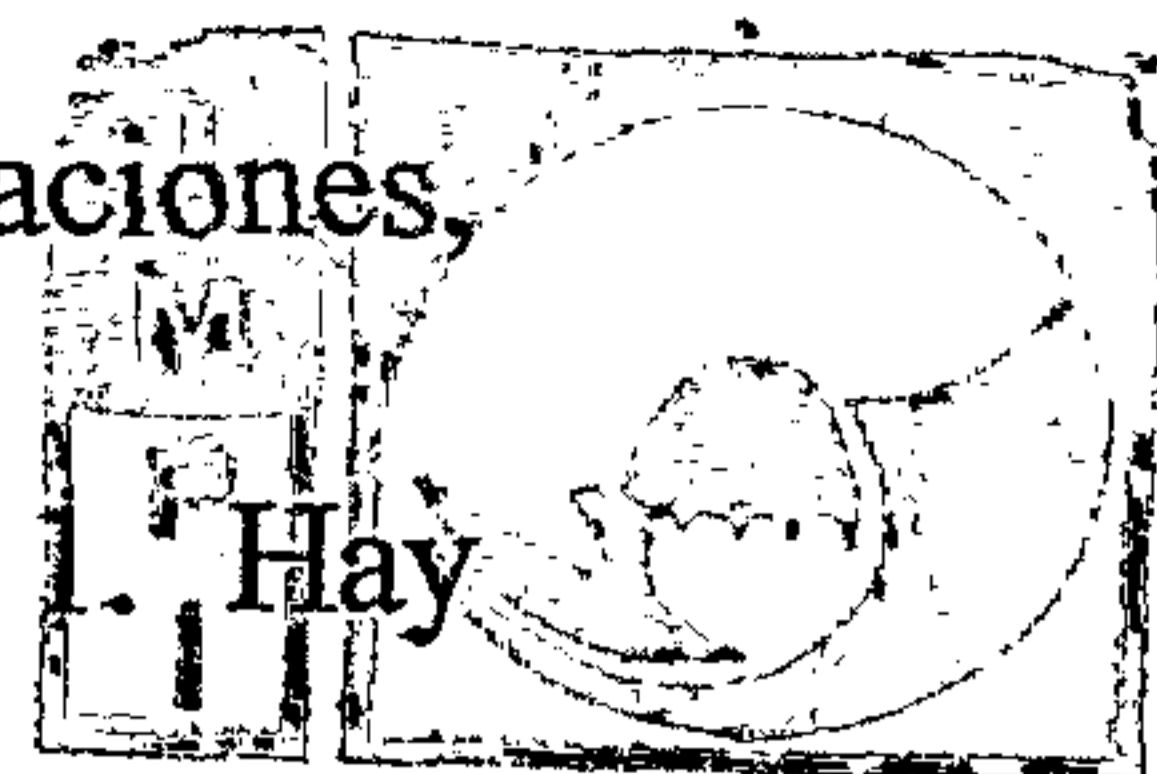
Instituto
Mexicano
de la Propiedad
Industrial

Estos ejemplos mostraron una acción sinérgica entre los cuatro aditivos superando en gran medida a la película comercial con respecto al tiempo de vida media.

A continuación se presenta el intervalo de la concentración total para las diferentes combinaciones de los cuatro aditivos.

Las diferentes composiciones están constituidas por los siguientes materiales; (a) polietileno de baja densidad, en una concentración de 100 partes por cien de resina; los antioxidantes usados fueron: (b) uno del tipo de fenol estericamente impedido, utilizado en un intervalo de concentración de 0.001 a 1 partes por cien de resina; y el (c) un fosfito utilizado en un intervalo de concentración de 0.001 a 1 partes. Los dos antioxidantes UV fueron: (d) uno de la familia de amina impedida utilizado en un intervalo de concentración de 0.001 a 1 partes, y el (e), una hidroxibenzofenona utilizado en un intervalo de concentración 0.001 - 2 partes.

Se analizaron un total de 30 formulaciones a las diferentes concentraciones, los resultados de tiempo de duración se muestran en la Figura 1.



combinaciones que permiten optimizar el contenido de aditivos por ejemplo en las formulaciones 9, 12, 14, 20 y 27 para lograr tiempos de vida media largos, superior a la película comercial usada como referencia.

En la Figura 1, se observan los resultados obtenidos de cada una de las películas ensayadas en envejecimiento acelerado, con respecto a la concentración total de aditivos referidos a la película comercial, la cual esta representada por una línea transversal.

El envejecimiento acelerado en QUV (Figura 1) permitirá identificar dos características:

- a) Hay diferentes combinaciones que permiten obtener tiempos de vida media superiores al material comercial.
- b) Hay combinaciones con tiempos de vida larga a pesar de tener baja concentración total de aditivos en las películas (cuadrante superior izquierdo), asimismo hay combinaciones que a pesar de tener un contenido alto de aditivos tienen tiempos relativamente cortos de duración (cuadrante inferior derecho).



En base a lo anterior es posible seleccionar la concentración y combinaciones

de los diferentes aditivos comerciales para lograr una protección de las películas utilizando bajas concentraciones de los mismos.

Instituto
Mexicano
de la Propiedad
Industrial



5



10



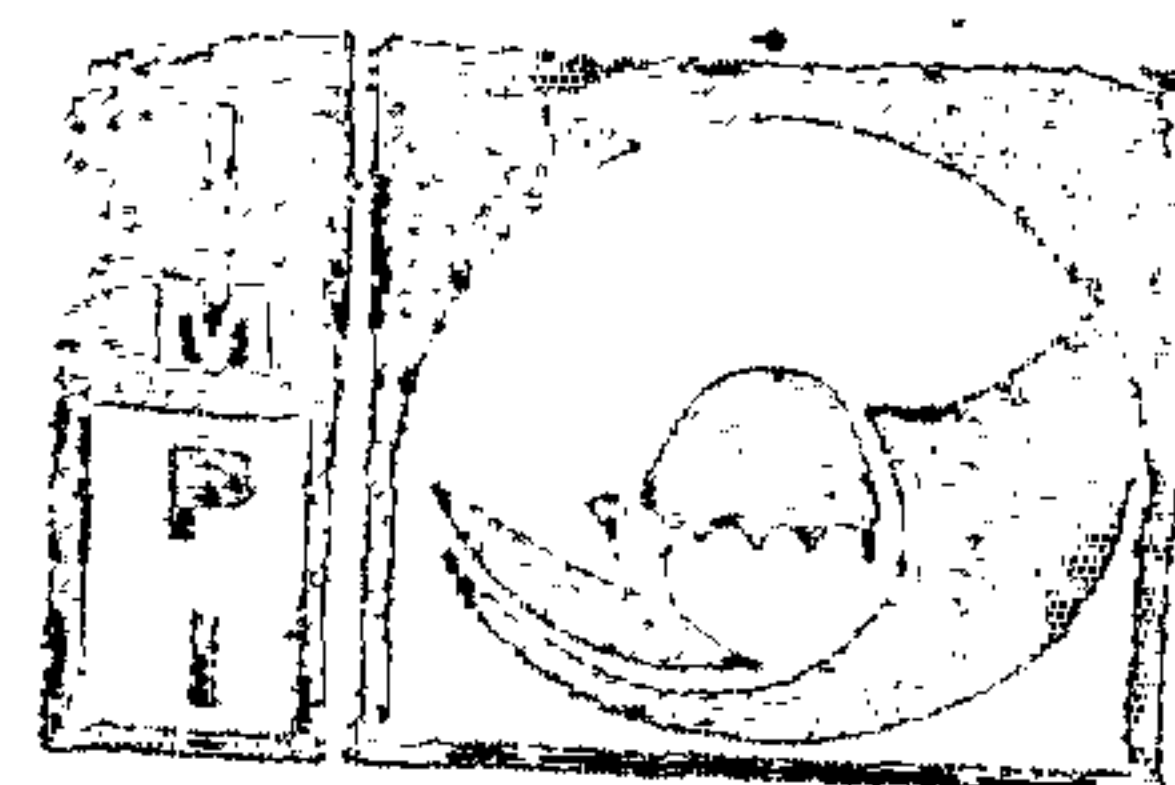
15

20

062375

16

REIVINDICACIONES



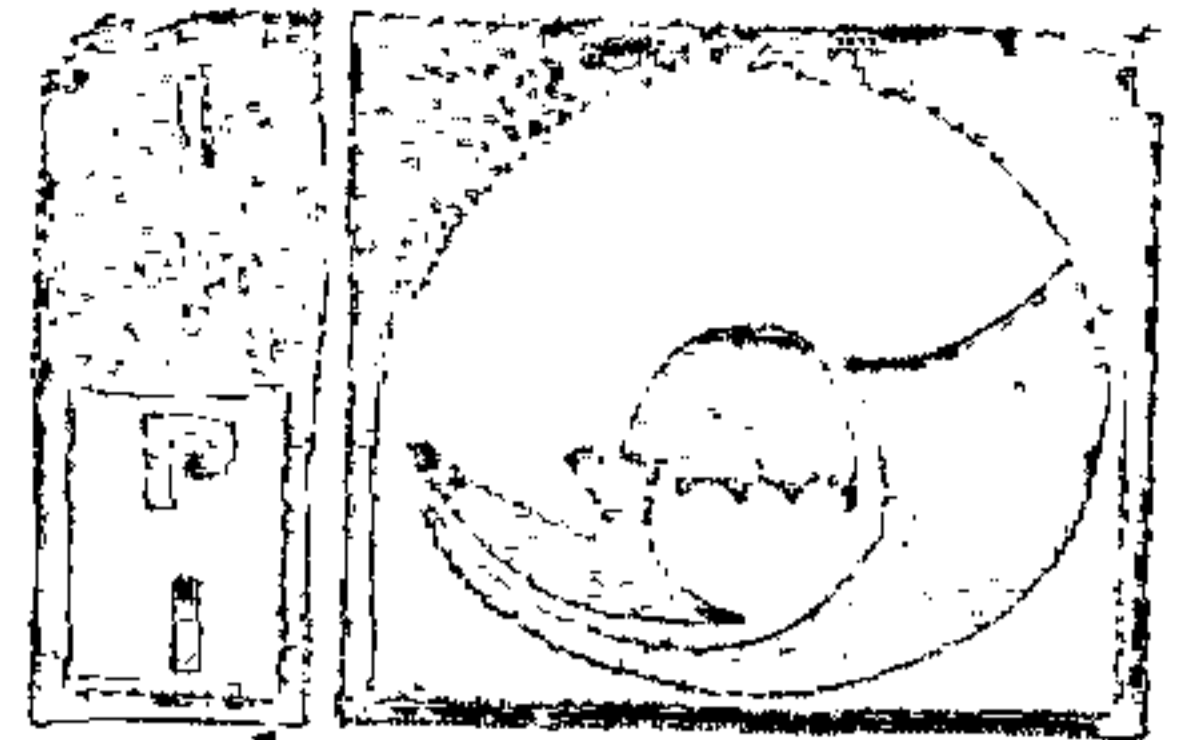
Instituto
Mexicano
de la Propiedad
Industrial

Habiendo descrito suficiente mi invención, se considera como una mejora para desarrollar sistemas de interacción sinérgica enfocadas al uso de compuestos con estructuras químicas similares para el control de la estabilización en el desarrollo de películas para uso agrícola de larga duración, mediante la combinación de dos antioxidantes y dos fotoprotectores. A continuación se describen las siguientes cláusulas:

- 10 1. Una formulación sinérgica, estabilizadora y fotoprotectora para el desarrollo de películas para uso agrícola de larga duración, caracterizada porque comprende la mezcla de dos antioxidantes uno del tipo fenol estéricamente impedido y el otro del tipo fosfito y dos fotoprotectores, una del tipo de amina impedida y el otro del tipo hidroxibenzofenona.
- 15 2. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque los antioxidantes del tipo fenol estéricamente impedido se utilizan en un intervalo de concentración de 0.025 a 0.60 partes por cien de resina.
- 20 3. La formulación de acuerdo a la reivindicación 2, caracterizada porque los antioxidantes de tipo fenol estéricamente impedido pueden ser empleados en el intervalo más amplio de 0.001 – 1% en peso.



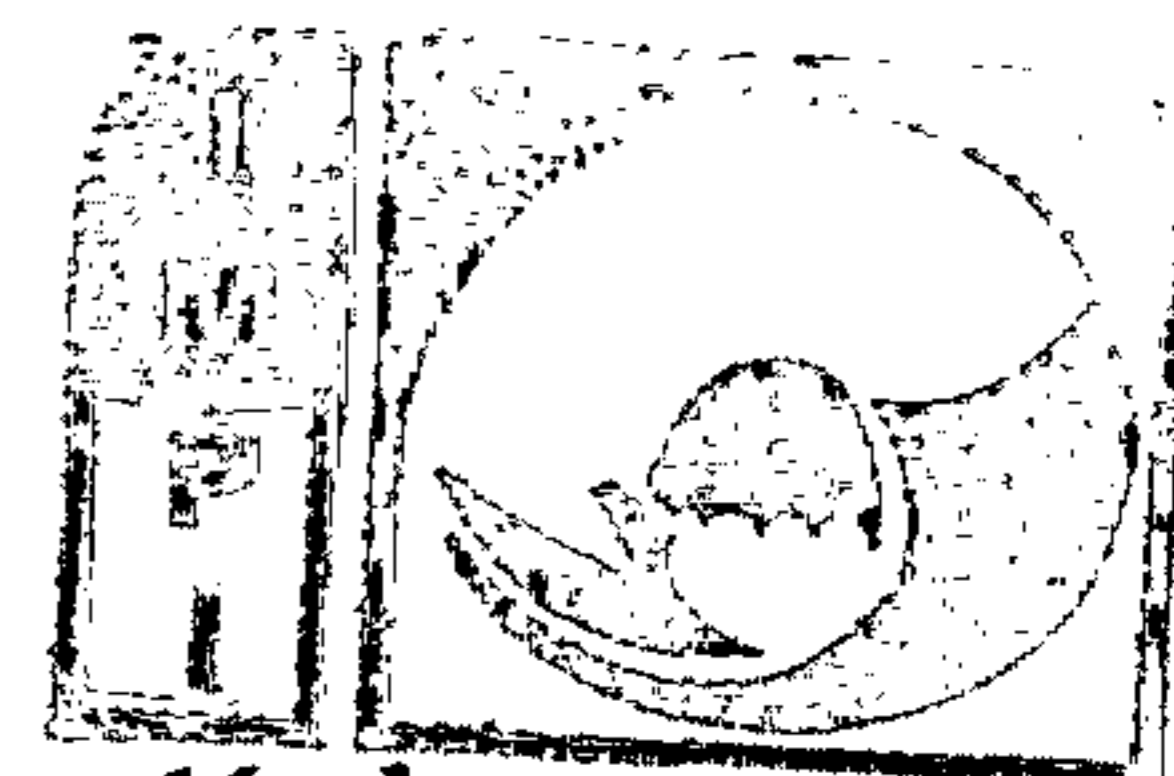
4. La formulación de acuerdo a la reivindicación 1, caracterizada porque el antioxidante de tipo fosfito se utiliza en un intervalo de concentración de 0.025 a 0.50 partes por cien de resina.
5. La formulación de acuerdo a la reivindicación 4, caracterizada porque el antioxidante de tipo fosfito puede ser empleado en el intervalo más amplio de 0.001 - 1% en peso.
10. Formulación sinérgica, estabilizadora y fotoprotectora de acuerdo a la reivindicación 1 caracterizada porque el fotoprotector del tipo amina impedida se utiliza en un intervalo de concentración de 0.05 a 0.60 partes por cien de resina.
7. La formulación de acuerdo a la reivindicación 6, caracterizada porque el fotoprotector del tipo amina impedida puede ser empleado en el intervalo más amplio de 0.001 - 1% en peso.
15. Formulación sinérgica, estabilizadora y fotoprotectora de acuerdo a la reivindicación 1 caracterizada porque el fotoprotector del tipo hidroxibenzofenona se utiliza en un intervalo de concentración de 0.025 a 0.6 partes por cien de resina.
20. La formulación de acuerdo a la reivindicación 8, caracterizada porque el fotoprotector del tipo hidroxibenzofenona puede ser empleado en el intervalo más amplio de 0.001 - 2% en peso.



Instituto
Mexicano
de la Propiedad
Industrial

10. La formulación de acuerdo a la reivindicación 1 caracterizada, porque el antioxidante del tipo fenol estéricamente impedido, el antioxidante del tipo fosfito, el fotoprotector del tipo amina impedida y el fotoprotector del tipo hidroxibenzofenona se incorporan en un polietileno de baja densidad.
- 5 11. Uso de una formulación sinérgica, estabilizadora y fotoprotectora caracterizado porque es para la producción de películas, cubiertas, túneles, micro-túneles y acolchado de suelos, empaques de productos industriales y alimentos.

RESUMEN DE LA INVENCION



La presente invención modifica el tiempo de vida útil de películas plásticas elaboradas con diferentes combinaciones de aditivos protectores, constituidas por la mezcla de cuatro aditivos comerciales (dos antioxidantes y dos fotoprotectores). Algunas combinaciones logran hacer más eficiente el uso de aditivos al incrementar el tiempo de vida útil de las películas desarrolladas con respecto a la película de referencia, de acuerdo con la evaluación realizada por envejecimiento acelerado para determinar el tiempo de vida útil de las películas; considerando con aplicación, particularmente en cubiertas para invernadero, aunque también con posible aplicación en túneles, micro-túneles, acolchado de suelos. Además del uso agrícola de estas películas, es posible pensar en su aplicación en empaque de productos industriales, alimentos, y otros que requieran el uso de películas con larga duración.

15

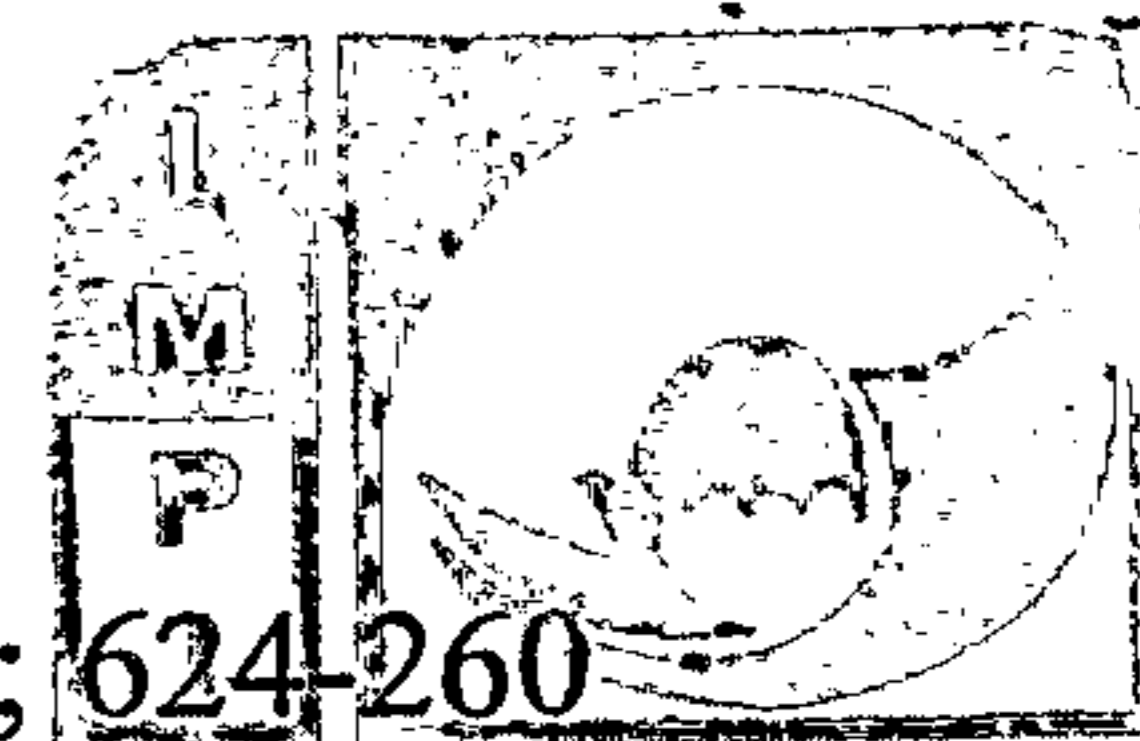
20

BIBLIOGRAFIA



1. M. L. Berlanga, J. L. Angulo Sánchez y M. C. González Cantú; *J. Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial*; *Applied Polymer Science*; 60, 413 – 424, (1996)
- 5 2. Hardy B. W.; *In Developments in Polymer Photochemistry*; 287 (1982)
3. Mascia L.; *The Role of Additives in Plastics*; (1974)
4. Seymour R. B.; *Additives for Plastics*; (1978)
5. Henman T. J.; *World Index of Poliolefins Stabilisers*; (1982)
6. Stepek J. & Daoust H.; *Additives for Plastics*; 6, (1983)
- 10 7. Gould R. W., Henman T. J. & Billingham N.C.; *Brit. Polym. J.*; 16; 2841, (1984)
8. Gerald Scott; *Mechanisms of Polymer Degradation and Stabilisation*; Cap. 7, 211-213 (1990)
9. R. Gächter and H. Müller; *Plastics Additives Handbook*; Cap. 1, 1-100 (1993)
- 15 10. Norman S. Allen y Michele Edge; *Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilization*; 22, 105, y 125 (1992)
11. Jean Michel Charrier; *Polymeric Material and Processing*; Cap. 2, 42 (1990)

12.Ma. Del Rosario Quezada; *Producción en Invernadero, "VII Curso Nacional de Plásticos en la Agricultura"*; 1-2, 14 (1996)



13.F. Robledo de Pedro; *Revista de Plásticos. Modernos*; Núm. 371; 624-260 (1987)

Instituto
Mexicano
de la Propiedad
Industrial

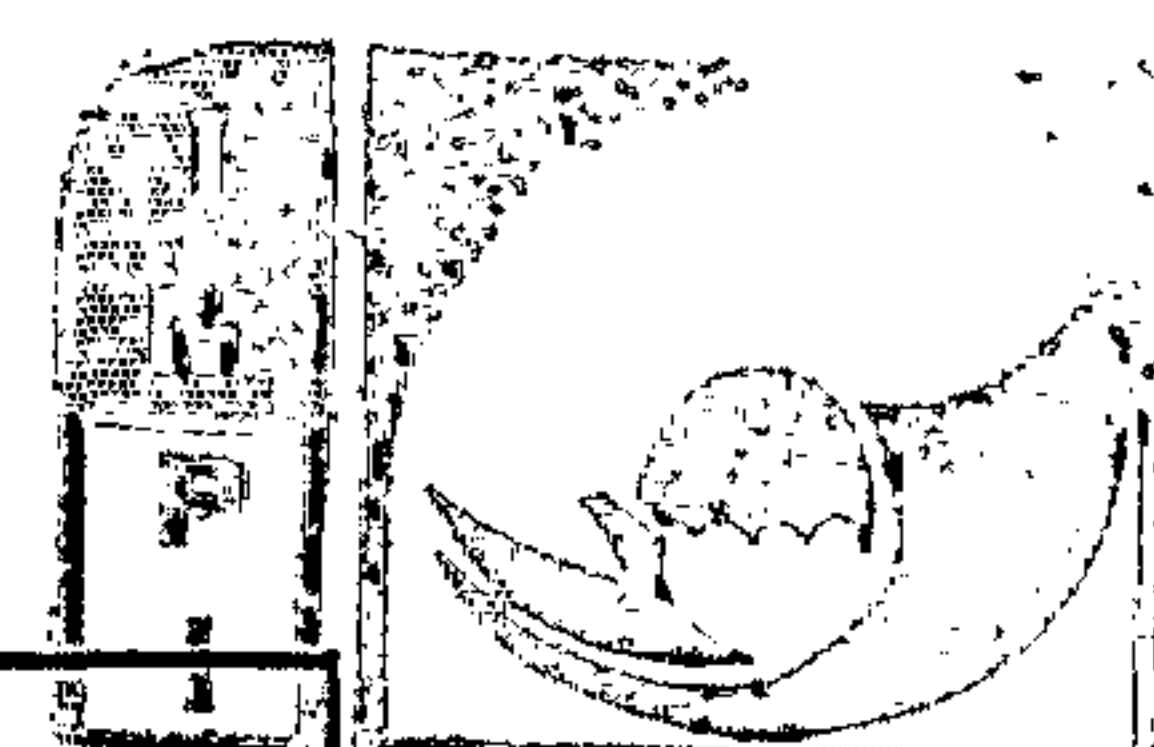
5 14.G. Scott; *Pure Appl. Chem.*; 52, 365-387 (1980)

15.B. Khirud, K. B. Chakraborty, and G. Scott, *Eur. Polym. J.*; 13, 1007-1013 (1977)

16.B. W. Evans and G. Scott, *Eur. Polym. J.*, 10, 453-458 (1974)

17.F. Gugumus, *Plast. Univ.*, 4, 220 (1985)

10



Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial

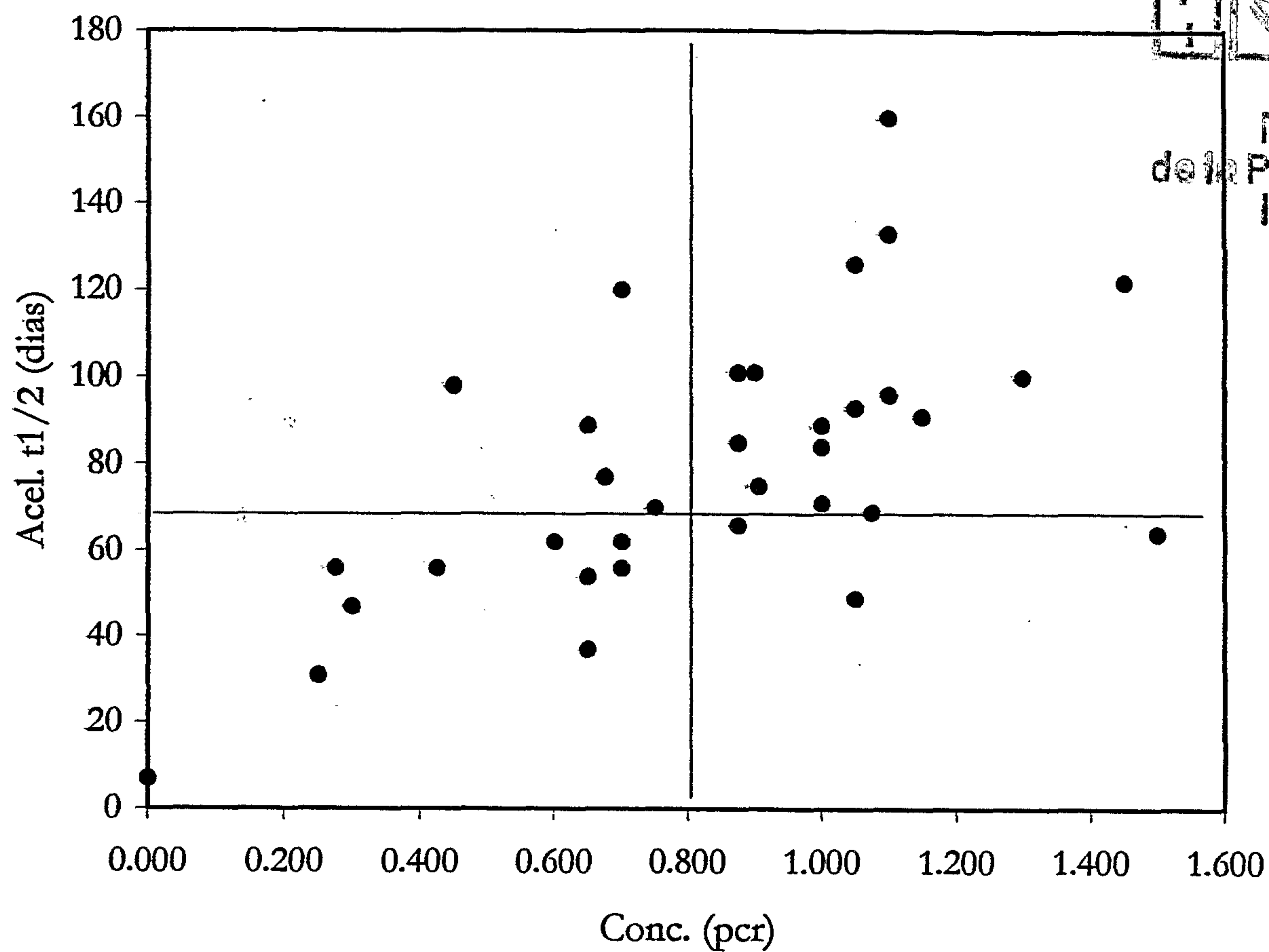


Fig. 1.- Diferentes formulaciones expuestas al intemperismo acelerado en QUV, el tiempo de vida media en función de la concentración total de los aditivos (antioxidantes más fotoprotectores). La línea indica el tiempo de vida media de la película comercial.