



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 310 252**

51 Int. Cl.:
C08K 3/16 (2006.01)
C08L 27/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03780054 .7**
96 Fecha de presentación : **25.11.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1565518**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.08.2005**

54 Título: **Composición estabilizadora para espumas de polímeros halogenados.**

30 Prioridad: **26.11.2002 DE 102 55 154**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.01.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.01.2009

73 Titular/es: **Baerlocher GmbH**
Freisinger Strasse 1
85716 Unterschleissheim, DE

72 Inventor/es: **Fokken, Stefan y**
Sander, Hans-Jürgen

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 310 252 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).

ES 2 310 252 T3

DESCRIPCIÓN

Composición estabilizadora para espumas de polímeros halogenados.

5 El presente invento se refiere a una composición estabilizadora para espumas de polímeros halogenados. Asimismo, el presente invento concierne también a un procedimiento para la preparación de una composición estabilizadora para espumas de polímeros halogenados, así como además a la utilización de una composición para la estabilización de una espuma de polímeros halogenados. De acuerdo con un aspecto adicional, el presente invento se refiere también a un cuerpo moldeado, que se produce a partir de una espuma, estabilizada conforme al invento, de por lo menos un
10 polímero halogenado.

Tal como es sabido, los materiales sintéticos halogenados, al ser sometidos a una carga térmica durante la elaboración o en el uso a largo plazo, tienen tendencia a tomar parte de indeseadas reacciones de descomposición y degradación. En el caso de la degradación de polímeros halogenados, en particular en el caso de la degradación de un PVC (poli(cloruro de vinilo)), se forma ácido clorhídrico, que es eliminado desde la cadena polimérica, a partir de lo cual resulta un material sintético insaturado descolorido con secuencias de polienos que confieren color.
15 color.

Repercute de una manera especialmente problemática en este contexto, el hecho de que los polímeros halogenados, tan sólo a una temperatura de elaboración relativamente alta, presentan las condiciones marco reológicas que son necesarias para la elaboración. A tales temperaturas, sin embargo, en el caso de polímeros desestabilizados ya se inicia una apreciable descomposición del respectivo polímero, que conduce tanto a la indeseada modificación del color, que arriba se ha descrito, como también a una modificación de las propiedades de los materiales. Además de esto, el ácido clorhídrico, que se pone en libertad a partir de polímeros halogenados no estabilizados a una tal temperatura de elaboración, puede conducir a una apreciable corrosión de las instalaciones de elaboración. Este proceso tiene en particular una importancia cuando, en el caso de la elaboración de tales polímeros halogenados para formar cuerpos moldeados, por ejemplo por extrusión, se llega a interrupciones en la producción y la masa polimérica permanece dentro del extrusor durante un prolongado periodo de tiempo. Durante este período de tiempo se puede llegar a tomar parte de las reacciones de descomposición arriba mencionadas, con lo que la carga que se encuentra dentro del extrusor se vuelve inútil y el extrusor es eventualmente dañado.
20 tan sólo a una temperatura de elaboración relativamente alta, presentan las condiciones marco reológicas que son necesarias para la elaboración. A tales temperaturas, sin embargo, en el caso de polímeros desestabilizados ya se inicia una apreciable descomposición del respectivo polímero, que conduce tanto a la indeseada modificación del color, que arriba se ha descrito, como también a una modificación de las propiedades de los materiales. Además de esto, el ácido clorhídrico, que se pone en libertad a partir de polímeros halogenados no estabilizados a una tal temperatura de elaboración, puede conducir a una apreciable corrosión de las instalaciones de elaboración. Este proceso tiene en particular una importancia cuando, en el caso de la elaboración de tales polímeros halogenados para formar cuerpos moldeados, por ejemplo por extrusión, se llega a interrupciones en la producción y la masa polimérica permanece dentro del extrusor durante un prolongado periodo de tiempo. Durante este período de tiempo se puede llegar a tomar parte de las reacciones de descomposición arriba mencionadas, con lo que la carga que se encuentra dentro del extrusor se vuelve inútil y el extrusor es eventualmente dañado.
25 de elaboración, puede conducir a una apreciable corrosión de las instalaciones de elaboración. Este proceso tiene en particular una importancia cuando, en el caso de la elaboración de tales polímeros halogenados para formar cuerpos moldeados, por ejemplo por extrusión, se llega a interrupciones en la producción y la masa polimérica permanece dentro del extrusor durante un prolongado periodo de tiempo. Durante este período de tiempo se puede llegar a tomar parte de las reacciones de descomposición arriba mencionadas, con lo que la carga que se encuentra dentro del extrusor se vuelve inútil y el extrusor es eventualmente dañado.
30 se vuelve inútil y el extrusor es eventualmente dañado.

Además, los polímeros, que están sometidos a una tal descomposición, forman adherencias junto a las instalaciones de elaboración, que sólo con dificultades se pueden eliminar de nuevo.

35 Con el fin de resolver los problemas mencionados, a los polímeros halogenados, dentro del marco de una elaboración, se les añaden usualmente los denominados agentes estabilizadores, que deben de impedir lo más ampliamente que sea posible las reacciones de descomposición arriba mencionadas. Por regla general, en el caso de tales agentes estabilizadores se trata de unos materiales sólidos, que se añaden al polímero que se ha de elaborar, antes de su elaboración.
40 elaboración, se les añaden usualmente los denominados agentes estabilizadores, que deben de impedir lo más ampliamente que sea posible las reacciones de descomposición arriba mencionadas. Por regla general, en el caso de tales agentes estabilizadores se trata de unos materiales sólidos, que se añaden al polímero que se ha de elaborar, antes de su elaboración.

En el pasado, sin embargo, se ha mostrado con frecuencia que la elaboración de polímeros halogenados para dar espumas, a causa del empleo de agentes de expansión, conduce a resultados insatisfactorios en lo que se refiere al color inicial y al mantenimiento del color de las resultantes espumas poliméricas. En particular, el empleo de agentes de expansión sobre la base de una amida de ácido azodicarboxílico empeora en un grado considerable las propiedades arriba mencionadas de las espumas.
45 En el pasado, sin embargo, se ha mostrado con frecuencia que la elaboración de polímeros halogenados para dar espumas, a causa del empleo de agentes de expansión, conduce a resultados insatisfactorios en lo que se refiere al color inicial y al mantenimiento del color de las resultantes espumas poliméricas. En particular, el empleo de agentes de expansión sobre la base de una amida de ácido azodicarboxílico empeora en un grado considerable las propiedades arriba mencionadas de las espumas.

La solicitud de patente alemana con el número de expediente DE 10124734.6 describe una composición estabilizadora para polímeros halogenados, que contiene una sal de un oxiácido halogenado y un ácido inorgánico u orgánico o una base inorgánica. Dentro del marco de la memoria descriptiva se describirá ciertamente también el empleo de agentes de expansión, pero no se puede deducir de esta publicación un efecto sinérgico del empleo en común de agentes de expansión en unas determinadas cantidades conjuntamente con una sal de un oxiácido halogenado en el caso de la producción de espumas de polímeros halogenados.
50 La solicitud de patente alemana con el número de expediente DE 10124734.6 describe una composición estabilizadora para polímeros halogenados, que contiene una sal de un oxiácido halogenado y un ácido inorgánico u orgánico o una base inorgánica. Dentro del marco de la memoria descriptiva se describirá ciertamente también el empleo de agentes de expansión, pero no se puede deducir de esta publicación un efecto sinérgico del empleo en común de agentes de expansión en unas determinadas cantidades conjuntamente con una sal de un oxiácido halogenado en el caso de la producción de espumas de polímeros halogenados.

Los documentos de solicitudes de patentes alemanas DE 198 60 798 y DE 101 09 366 conciernen, al igual que los resúmenes de los expedientes STN CAPLUS, WPIX, JAPIO de los documentos de solicitudes de patentes japonesas JP 2001261907 A, JP 2000290418 A, JP 09165463 A, JP 09118767 A, JP 07157587 A y JP 635035635, a unas composiciones estabilizadoras para polímeros halogenados.
55 Los documentos de solicitudes de patentes alemanas DE 198 60 798 y DE 101 09 366 conciernen, al igual que los resúmenes de los expedientes STN CAPLUS, WPIX, JAPIO de los documentos de solicitudes de patentes japonesas JP 2001261907 A, JP 2000290418 A, JP 09165463 A, JP 09118767 A, JP 07157587 A y JP 635035635, a unas composiciones estabilizadoras para polímeros halogenados.

El documento DE 100 56 880 concierne a unas composiciones estabilizadoras para materiales sintéticos orgánicos halogenados, que deben de contener ciano-acetil-ureas y otros compuestos.
60 El documento DE 100 56 880 concierne a unas composiciones estabilizadoras para materiales sintéticos orgánicos halogenados, que deben de contener ciano-acetil-ureas y otros compuestos.

Los documentos DE 101 09 366 A1, DE 199 15 388 A1 y DE 101 18 179 se ocupan asimismo de la estabilización de materiales sintéticos halogenados.

65 Por lo tanto, el presente invento se basó en la misión de poner a disposición una composición estabilizadora, que se pueda emplear en el caso de la producción de espumas de polímeros halogenados y que conduzca a un mejoramiento del color inicial. Además, el presente invento se basó en la misión de poner a disposición una composición estabilizadora, que se pueda emplear en la preparación de polímeros halogenados. Además, el invento se basó en la misión

ES 2 310 252 T3

de poner a disposición una composición estabilizadora, que muestre un mejoramiento del color inicial en el caso de la elaboración de espumas de polímeros halogenados, en comparación con los agentes estabilizadores conocidos a partir del estado de la técnica.

5 El invento seguidamente expuesto concierne por lo tanto, por una parte, en términos generales a la estabilización de espumas de polímeros halogenados, y, por otra parte, a la puesta a disposición de una composición estabilizadora, que ya haya sido ajustada a la medida de las necesidades de los productores de tales espumas y que, junto a una porción estabilizadora, contenga también ya un agente de expansión. El concepto de “composición estabilizadora” se usa por lo tanto dentro del marco del siguiente texto tanto para composiciones, que son apropiadas para la estabiliza-
10 ción de espumas de polímeros halogenados, como también para composiciones, que contengan a la vez componentes estabilizadores y también agentes de expansión. En el sentido de la utilización de una composición estabilizadora de acuerdo con el invento, el presente invento abarca y se refiere, por una parte, al empleo de composiciones estabilizadoras ya entremezcladas previamente, que contienen un agente de expansión. Por otra parte, también se abarcan las circunstancias, en las cuales la composición estabilizadora es conjuntamente entremezclada tan sólo brevemente antes del empleo en el polímero, o respectivamente la mezcla se efectúa *in situ* en el polímero durante la elaboración de éste.
15

Se encontró, por fin, que unas composiciones estabilizadoras, que contienen por lo menos una sal de un oxiaácido halogenado y por lo menos una proporción del agente de expansión que en común es de más que 0,11% en peso, referida al peso total de la composición estabilizadora, y la composición estabilizadora contiene la por lo menos una sal de un oxiaácido halogenado en el intervalo de 0,01 a aproximadamente 50% en peso, y el por lo menos un agente de expansión en una proporción situada en el intervalo de 0,5 a 50% en peso, en cada caso referida al contenido total de la composición estabilizadora, estando caracterizada la composición porque, referido al contenido total de la sal de un oxiaácido halogenado, contiene menos que 10% de cristalitos de la sal con un tamaño de cristalitos de más que 3
25 μm , resuelven los problemas arriba mencionados.

Es objeto del presente invento, por consiguiente, una composición estabilizadora de acuerdo con la reivindicación 1 para espumas de polímeros halogenados, que contiene por lo menos una sal de un oxiaácido halogenado y por lo menos un agente de expansión, siendo la proporción de ambos componentes en común por lo menos de 0,1% en peso, referida al peso total de la composición estabilizadora.
30

Además, se encontró que una composición estabilizadora, que contiene por lo menos una sal de un oxiaácido halogenado, es apropiada para la estabilización de composiciones poliméricas de acuerdo con la reivindicación 6, las cuales contienen por lo menos 0,1% en peso de un agente de expansión.
35

Además de esto, se encontró que unas composiciones poliméricas, que contienen la composición estabilizadora de acuerdo con la reivindicación 1, no presentan, o presentan en menor medida las desventajas de sistemas que contienen agentes de expansión, conocidos a partir del estado de la técnica.

40 En el caso de una composición estabilizadora de acuerdo con el invento se puede tratar de una composición estabilizadora tanto sólida como también líquida. Cuando una composición estabilizadora de acuerdo con el invento se presenta en el estado líquido, entonces ella, dentro del marco del presente invento, contiene preferiblemente por lo menos un disolvente orgánico.

45 Como una “composición estabilizadora” se entiende dentro del marco del presente invento una composición que se puede emplear para la estabilización de espumas de polímeros halogenados. Con el fin de conseguir este efecto de estabilización, se mezcla una composición estabilizadora de acuerdo con el invento, por regla general, con un polímero halogenado, que está previsto para la estabilización, y a continuación se elabora. Sin embargo, asimismo es posible añadir durante la elaboración una composición estabilizadora de acuerdo con el invento al polímero halogenado que se ha de estabilizar.
50

Por el concepto de “líquido” se entiende, dentro del marco del presente invento, el estado de agregación de una composición estabilizadora de acuerdo con el invento, por lo menos dentro de un intervalo de temperaturas de aproximadamente 45 hasta aproximadamente 100°C, de manera preferida dentro de un intervalo de temperaturas de aproximadamente 30 hasta aproximadamente 120°C, por ejemplo dentro de un intervalo de temperaturas de aproximadamente 15 hasta aproximadamente 150°C, y en particular dentro de un intervalo de temperaturas de aproximadamente 0 hasta aproximadamente 200°C.
55

60 Como sal de un oxiaácido halogenado es apropiada tanto una correspondiente sal inorgánica como también una sal orgánica.

Por el concepto de “sal inorgánica de un oxiaácido halogenado” se entiende, dentro del marco del presente texto, una sal de la fórmula general $M(\text{ClO}_4)_k$, siendo M un catión inorgánico. Como posibles cationes inorgánicas M se han de mencionar, entre otros, preferiblemente los de Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Zn, Al, La ó Ce. El índice k representa, de un modo correspondiente a la valencia de M en el caso de los cationes mencionados, de manera preferente, entre otros, el número 1, 2 ó 3.
65

ES 2 310 252 T3

Por el concepto de “sal orgánica de un oxiácido halogenado” se entiende dentro del marco del presente texto una sal de la fórmula general $M(\text{ClO}_4)_k$, siendo M un catión con por lo menos una parte componente orgánica. Como posibles cationes orgánicos M se han de mencionar entre otros, preferentemente iones orgánicos de onio, debiéndose de entender por el concepto de “ion orgánico de onio”, dentro del marco del presente texto, iones de amonio, sulfonio o fosfonio, que en cada caso llevan por lo menos un radical orgánico. Una sal de onio de acuerdo con el presente invento puede llevar en este caso, dependiendo del grupo de onio, 1, 2, 3 ó 4 radicales orgánicos. Los radicales orgánicos pueden estar unidos con el radical de onio en tal caso por ejemplo a través de un enlace C-X, realizándose que X representa S, N ó P. Sin embargo, es asimismo posible que los radicales orgánicos estén unidos con el radical de onio a través de un heteroátomo adicional, por ejemplo un átomo de O.

Un perclorato de onio, que se puede emplear dentro del marco del presente invento, tiene por lo menos un átomo de N, P ó S cargado positivamente, o dos o más de tales átomos de N, P ó S cargados positivamente, o mezclas de dos o más de los mencionados tipos de átomos cargados positivamente.

Dentro del marco del presente invento, se emplean como percloratos de onio unos compuestos que junto al átomo de N, S ó P llevan por lo menos un radical orgánico y a lo sumo el número máximo posible de radicales orgánicos. Cuando un perclorato de onio que se puede emplear de acuerdo con el invento, lleva menos radicales orgánicos que los que son necesarios para la formación de un ion de onio cargado positivamente, entonces la carga positiva es producida de un modo usual, conocido para un experto en la especialidad, por protonación mediante un ácido apropiado, por lo que el correspondiente perclorato de onio lleva en este caso, junto a un radical orgánico, además por lo menos un protón.

Por lo tanto, de acuerdo con el invento se pueden emplear como percloratos de onio por consiguiente unos compuestos, que a causa de reacciones de protonación tienen una carga positiva. Sin embargo, es asimismo posible emplear dentro del marco de las composiciones estabilizadoras de acuerdo con el invento, unos percloratos de onio, que a causa de una reacción de peralquilación tienen una carga positiva. Ejemplos de tales compuestos son percloratos de tetraalquil-amonio, de trialquil-sulfonio o de tetraalquil-fosfonio. Sin embargo, dentro del marco del presente invento está previsto asimismo que un perclorato de onio peralquilado, que se puede emplear de acuerdo con el invento, tenga un radical arilo, alcarilo, cicloalquilo, alquenilo, alquinilo o cicloalquenilo. Es asimismo posible y está provisto conforme al invento que una sal de onio, que se puede emplear dentro del marco de una composición estabilizadora de acuerdo con el invento, tenga dos o eventualmente más diferentes tipos de sustituyentes, por ejemplo, un radical alquilo y un radical cicloalquilo o un radical alquilo y un radical arilo.

Dentro del marco del presente invento, es posible asimismo y está previsto, que una sal de onio, que se puede emplear dentro del marco de una composición estabilizadora de acuerdo con el invento, tenga unos sustituyentes, que a su vez estén sustituidos con uno o más grupos funcionales. Como “grupos funcionales” se designan en tal caso unos grupos, que mejoran los efectos de la composición estabilizadora, o por lo menos no los empeoran o los empeoran sólo de manera insignificante. Correspondientes grupos funcionales pueden ser por ejemplo grupos NH, grupos NH_2 , grupos OH, grupos SH, grupos ésteres, grupos éteres, grupos tioéteres, grupos isocianuratos o grupos ceto, o mezclas de dos o más de ellos.

Como percloratos de fosfonio se pueden emplear dentro del marco del presente invento fundamentalmente todos los compuestos que, mediante una correspondiente reacción de apropiados reaccionantes, conducen a un perclorato de fosfonio. En este caso los percloratos de fosfonio que se pueden emplear conforme al invento se pueden obtener por ejemplo mediante una correspondiente reacción de halogenuros de tetraalquil-, tetracicloalquil- o tetraaril-fósforo. Apropiados percloratos de fosfonio se derivan por lo tanto, por ejemplo, de sales de tetraalquil-fósforo, tales como bromuro de tetraetil-fosfonio, bromuro de tetra-n-propil-fosfonio, bromuro de tetra-n-butil-fosfonio, bromuro de tetra-isobutil-fosfonio, bromuro de tetra-n-pentil-fosfonio, bromuro de tetra-n-hexil-fosfonio y similares sales de tetraalquil-fósforo. Además se adecuan fundamentalmente, para su empleo dentro del marco de las composiciones estabilizadoras de acuerdo con el invento, unos percloratos de fosfonio que se derivan por ejemplo de sales de tetracicloalquil-fósforo o sales de tetraaril-fósforo. Apropiados percloratos de fosfonio se basan por lo tanto, por ejemplo, en sales de tetracicloalquil- o tetraaril-fósforo, tales como bromuro de tetraciclohexil-fosfonio o bromuro de tetrafenil-fosfonio y similares sales de tetracicloalquil- o tetraaril-fósforo. Los compuestos arriba mencionados pueden, dentro del marco del presente invento, estar sin sustituir, pero también pueden tener uno o varios de los sustituyentes arriba mencionados, siempre y cuando que estos sustituyentes, dentro del marco de la composición estabilizadora, no tengan ningún efecto desventajoso y no influyan negativamente sobre la finalidad de empleo de la composición estabilizadora.

Asimismo se pueden emplear dentro del marco del presente invento unos percloratos de fosfonio orgánicos, que junto a un átomo de fósforo llevan diferentes tipos de sustituyentes orgánicos, los cuales a su vez pueden estar sustituidos eventualmente de un modo diferente.

Dentro del marco de una forma preferida de realización del presente invento, se emplean como percloratos de fosfonio el perclorato de tetra-n-butil-fosfonio o el perclorato de trifenil-bencil-fosfonio.

Como percloratos de sulfonio, se pueden emplear dentro del marco del presente invento fundamentalmente todos los compuestos, que mediante una correspondiente reacción de apropiados reaccionantes conducen a un perclorato de sulfonio. En este caso, los percloratos de sulfonio que se pueden emplear conforme al invento se pueden obtener

por ejemplo mediante una correspondiente reacción de sulfuros tales como monosulfuros de alquilo, disulfuros de alquilo, sulfuros de dialquilo, o poli(sulfuros de alquilo). Unos apropiados percloratos de sulfonio se derivan por lo tanto por ejemplo de sulfuros de dialquilo, tales como sulfuro de etilo y bencilo, sulfuro de alilo y bencilo o disulfuros de alquilo, tales como disulfuro de hexano, disulfuro de heptano, disulfuro de octano, y similares disulfuros de alquilo. Además, se adecuan fundamentalmente para su empleo dentro del marco de las composiciones estabilizadoras de acuerdo con el invento, unos percloratos de sulfonio que se derivan por ejemplo de sales de tricicloalquil-sulfonio o de sales de triaril-sulfonio. Unos apropiados percloratos de sulfonio se basan por lo tanto, por ejemplo, en sales de tricicloalquil- o triaril-sulfonio tales como el bromuro de triciclohexil-sulfonio o el bromuro de trifenil-sulfonio y similares sales de tricicloalquil- o triaril-sulfonio. Son asimismo apropiadas unas sales de triaril-, triaril- o tricicloalquil-sulfoxonio, tales como el perclorato de trimetil-sulfoxonio. Los compuestos arriba mencionados pueden estar sin sustituir dentro del marco del presente invento, pero pueden tener también uno o varios de los sustituyentes arriba mencionados, siempre y cuando que estos sustituyentes, dentro del marco de la composición estabilizadora, no tengan ningún efecto desventajoso y no influyan negativamente sobre la finalidad de empleo de la composición estabilizadora.

Se pueden emplear asimismo dentro del marco del presente invento unos percloratos de sulfonio orgánicos, que junto a un átomo de azufre llevan diferentes tipos de sustituyentes orgánicos, los cuales a su vez pueden estar eventualmente sustituidos de manera diferente.

Dentro del marco de una forma preferida de realización del presente invento, se emplea como perclorato de sulfonio el perclorato de trimetil-sulfoxonio.

Como percloratos de amonio se pueden emplear dentro del marco del presente invento fundamentalmente todos los compuestos que, mediante una reacción correspondiente de reaccionantes apropiados, conduzcan a un perclorato de amonio. En tal caso, los percloratos de amonio que se pueden emplear conforme al invento, se pueden obtener por ejemplo mediante una correspondiente reacción de aminas o amidas tales como alquil-monoaminas, alquilen-diaminas, alquil-poliaminas, aminas o dialquil-aminas, secundarias o terciarias. Unos apropiados percloratos de amonio se derivan, por lo tanto, por ejemplo de compuestos monoamínicos o poliamínicos con 2 hasta aproximadamente 40, por ejemplo con 6 hasta aproximadamente 20 átomos de C. Por ejemplo, éstos son etil-amina, n-propil-amina, i-propil-amina, n-butil-amina, sec.-butil-amina, terc.-butil-amina, aminas sustituidas con 2 hasta aproximadamente 20 átomos de C, tales como 2-(N,N-dimetil-amino)-1-amino-etano. Las apropiadas diaminas tienen, por ejemplo, dos grupos amino primarios, dos grupos amino secundarios, dos grupos amino terciarios, o un grupo amino primario y otro secundario, o un grupo amino primario y otro terciario, o un grupo amino secundario y otro terciario. Ejemplos de ellas son diamino-etano, los diamino-propanos isómeros, los diamino-butanos isómeros, los diamino-hexanos isómeros, piperazina, 2,5-dimetil-piperazina, amino-3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano (isoforona-diamina, IPDA), 4,4'-diamino-diciclohexil-metano, 1,4-diamino-ciclohexano, amino-etil-etanol-amina, hidrazina, hidrato de hidrazina, o triaminas tales como la dietil-triamina o el 1,8-diamino-4-aminometil-octano, o aminas terciarias tales como trietil-amina, tributil-amina, dimetil-bencil-amina, N-etil-, N-metil-, N-ciclohexil-morfolina, dimetil-ciclohexil-amina, dimorfolino-dietil-éter, 1,4-diaza-biciclo[2,2,2]octano, 1-aza-biciclo[3,3,0]octano, N,N,N',N'-tetrametil-etilen-diamina, N,N,N',N'-tetrametil-butano-diamina, N,N,N',N'-tetrametil-hexano-diamina-1,6, pentametil-dietil-triamina, tetrametil-diamino-etil-éter, bis-(dimetil-amino-propil)-urea, N,N'-dimetil-piperazina, 1,2-dimetil-imidazol o di-(4-N,N-dimetil-amino-ciclohexil)-metano.

Son asimismo apropiados unos amino-alcoholes alifáticos con 2 hasta aproximadamente 40, de manera preferida con 2 hasta aproximadamente 20 átomos de C, por ejemplo etanol-amina, dietanol-amina, trietanol-amina, tripropanol-amina, tributanol-amina, tripentanol-amina, 1-amino-3,3-dimetil-pentan-5-ol, 2-amino-hexano-2',2''-dietanol-amina, 1-amino-2,5-dimetil-ciclohexan-4-ol, 2-amino-propanol, 2-amino-butanol, 3-amino-propanol, 1-amino-2-propanol, 2-amino-2-metil-1-propanol, 5-amino-pentanol, 3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexanol, 1-amino-1-ciclopentano-metanol, 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol, 2-(dimetilamino-etoxi)-etanol, amino-alcoholes aromáticos - alifáticos o aromáticos -cicloalifáticos con 6 hasta aproximadamente 20 átomos de C, pudiendo emplearse como estructuras aromáticas unos sistemas anulares heterocíclicos o isocíclicos, tales como derivados de naftaleno o en particular de benceno, tales como alcohol 2-amino-bencílico, 3-(hidroximetil)-anilina, 2-amino-3-fenil-1-propanol, 2-amino-1-fenil-etanol, 2-fenil-glicinol o 2-amino-1-fenil-1,3-propanodiol, así como mezclas de dos o más de tales compuestos.

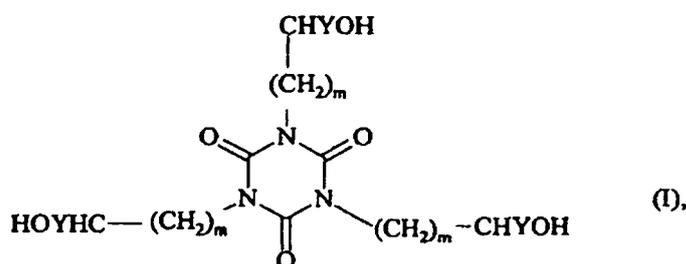
Dentro del marco de otra forma de realización adicional del presente invento, como percloratos de amonio se emplean los percloratos de compuestos heterocíclicos, que disponen de un sistema anular cíclico, que tiene grupos amino.

Por ejemplo, en este caso, se emplean los percloratos de amino-alcoholes heterocíclicos, que tienen en el anillo por lo menos 2, de manera preferida por menos 3 grupos amino. Como componente anular central de los percloratos de amonio se pueden emplear conforme al invento son especialmente apropiados en este contexto los productos de trimerización de isocyanatos.

65

ES 2 310 252 T3

En este contexto son apropiados, por ejemplo, isocianuratos que contienen grupos hidroxilo, de la fórmula general I,



en la que los grupos Y y los índices m son en cada caso iguales o diferentes y m representa un número entero de 0 a 20 e Y representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 1 hasta aproximadamente 10 átomos de C. Es especialmente preferido dentro del marco del presente invento el empleo del isocianurato de tris(hidroxiethyl) (THEIC) como parte componente de las composiciones estabilizadoras de acuerdo con el invento.

Son asimismo apropiados como percloratos de amonio, por ejemplo, unos compuestos en los cuales el grupo amino se presenta unido a un sistema aromático o heteroaromático sustituido, por ejemplo el ácido amino-benzoico, el ácido amino-salicílico o el ácido amino-piridina-carboxílico y sus apropiados derivados.

Dentro del marco de una preferida forma de realización del presente invento, se emplean como percloratos de amonio el perclorato de 2-etilcarboxi-piridinio, el perclorato de formamidinio, el perclorato de tetra-*n*-butil-fosfonio, el perclorato de trimetil-sulfoxonio, la sal perclorato del isocianurato de tris(hidroxiethyl), la sal perclorato del 2-(diethylamino)-etanol, el perclorato de N-(2-hidroxi-ethyl)-morfolinio o el perclorato de triocetyl-amonio, o mezclas de dos o más de ellos.

Una composición estabilizadora de acuerdo con el invento puede contener dentro del marco del presente invento, por ejemplo, solamente uno de los percloratos orgánicos de onio arriba mencionados, o solamente uno de los percloratos inorgánicos arriba mencionados. Dentro del marco del presente invento, es asimismo posible, y también está previsto, que una composición estabilizadora de acuerdo con el invento contenga una mezcla de dos o más de los percloratos arriba mencionados. Puede tratarse en tal caso de una mezcla de dos o más tipos diferentes de percloratos de onio orgánicos, es decir, por ejemplo, de una mezcla de percloratos de amonio y de percloratos de sulfonio, o de percloratos de amonio y de percloratos de fosfonio, o de percloratos de sulfonio y de percloratos de fosfonio, o de percloratos de amonio y de percloratos de sulfonio y de percloratos de fosfonio.

Dentro del marco del invento es asimismo posible que una composición estabilizadora de acuerdo con el invento contenga una mezcla de dos o más percloratos de onio de un tipo, es decir una mezcla de dos o más percloratos de amonio y una mezcla de dos o más percloratos de sulfonio y una mezcla de dos o más percloratos de fosfonio. Además, es posible, dentro del marco del invento, que una composición estabilizadora de acuerdo con el invento contenga por lo menos un perclorato inorgánico, por ejemplo por lo menos uno de los percloratos inorgánicos preferidos que arriba se han mencionado, en común con por lo menos un perclorato de amonio, o en común con por lo menos un perclorato de sulfonio, o en común con por lo menos un perclorato de fosfonio, o en común con por lo menos un perclorato de amonio y con por lo menos un perclorato de sulfonio, o en común con por lo menos un perclorato de amonio y con por lo menos un perclorato de fosfonio, o en común con por lo menos un perclorato de sulfonio y con por lo menos un perclorato de fosfonio, o en común con por lo menos un perclorato de amonio y con por lo menos un perclorato de sulfonio y con por lo menos un perclorato de fosfonio.

Cuando una composición estabilizadora de acuerdo con el invento contiene una mezcla de dos o más percloratos de onio, entonces estos dos o más percloratos de onio pueden presentarse en la composición estabilizadora de acuerdo con el invento fundamentalmente en una relación arbitraria.

Una composición estabilizadora de acuerdo con el invento contiene, dentro del marco del presente invento, referido a toda la composición, de 0,01 a aproximadamente 30% en peso, por ejemplo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20% en peso de una sal orgánica de onio de un perclorato, o de una mezcla de dos o más sales orgánicas de onio de percloratos.

Una composición estabilizadora de acuerdo con el invento contiene, dentro del marco del presente invento, de manera preferida, como sal orgánica de onio, una sal de amonio o una sal de sulfonio, o una mezcla de dos o más de ellas, en particular una sal de amonio.

De acuerdo con otra forma preferida adicional de realización de la composición estabilizadora de acuerdo con el invento, la sal del oxiácido halogenado se presenta en una división lo más fina que sea posible.

ES 2 310 252 T3

Es objeto del presente invento, por lo tanto, una composición estabilizadora, tal como arriba se ha descrito, estando caracterizada la composición porque ella, referido al contenido total de la sal de un oxiácido halogenado, contiene menos de 10% de cristalitas de la sal con un tamaño de cristalitas de más que 3 μm .

5 Como sales muy especialmente preferidas de un oxiácido halogenado hay que mencionar, dentro del marco de esta forma de realización de la composición estabilizadora de acuerdo con el invento, sales de la fórmula general $M(\text{ClO}_4)_k$, representando M Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Zn, Al, La, Ce o un catión de amonio de la fórmula general NR_4^+ , representando los radicales R , independientemente unos de otros, H o un radical alquilo lineal o ramificado con 1 hasta aproximadamente 10 átomos de C y representando k , de un modo correspondiente a la valencia de M , el número 1, 2 ó
10 3. Dentro del marco de una forma de realización muy especialmente preferida del presente invento, una composición estabilizadora de acuerdo con el invento contiene perclorato de sodio en esta forma de realización.

La proporción de sales de un oxiácido halogenado o de sales de una mezcla de dos o más oxiácidos halogenados en la composición estabilizadora de acuerdo con el invento, es de aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 50%
15 en peso, en particular de aproximadamente 0,05 hasta aproximadamente 20% en peso. Ejemplos de contenidos de sales de un oxiácido halogenado o de una mezcla de dos o más de tales sales, son los de aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 5% en peso o de aproximadamente 0,2 hasta aproximadamente 1,5% en peso.

Las sales de los oxiácidos halogenados se presentan en una composición estabilizadora de acuerdo con el invento,
20 tal como se ha descrito arriba, en una forma dividida de modo especialmente fino. Dentro del marco del presente invento, en tal caso menos que 10% en peso de las sales del oxiácido halogenado o de la mezcla de dos o más de tales sales, tienen cristalitas con un tamaño de más que 3 μm . De esto se deduce que por lo menos aproximadamente 90% en peso de las sales tienen cristalitas con un tamaño de menos que 3 μm .

25 Dentro del marco de una forma preferida adicional de realización del presente invento, una composición estabilizadora de acuerdo con el invento contiene una sal de un oxiácido halogenado o de una mezcla de dos o más oxiácidos halogenados, presentándose menos que aproximadamente 10% en peso de la sal o de la mezcla de sales en forma de cristalitas con un tamaño de más que 1 μm , de manera preferida con un tamaño de más que 500 nm. Dentro del marco de otra forma preferida adicional de realización del presente invento, una composición estabilizadora de acuerdo con
30 el invento está esencialmente libre de cristalitas de sales de oxiácidos halogenados con un tamaño de cristalitas de más que aproximadamente 250 nm. Dentro del marco de unas formas de realización especialmente preferidas del presente invento, una composición estabilizadora de acuerdo con el invento contiene menos que aproximadamente 10% en peso de la sal o de la mezcla de sales en forma de cristalitas con un tamaño de más que aproximadamente 100 nm, o de más que aproximadamente 50 nm, o de más que aproximadamente 20 nm, o de más que aproximadamente 10 o
35 aproximadamente 5 nm.

Los tamaños de cristalitas de sales de oxiácidos halogenados, tales como las que se mencionan dentro del marco del presente texto, se pueden determinar fundamentalmente por métodos arbitrarios para la determinación de tamaños de partículas. Son fundamentalmente apropiados, por ejemplo, procedimientos de tamizado, procedimientos de sedimentación o procedimientos que se basan en la difracción o refracción de ondas electromagnéticas, en particular de luz. Además de esto, son apropiados unos procedimientos realizados en microscopios electrónicos tales como la microscopía electrónica de barrido o la microscopía electrónica de transmisión o procedimientos de difracción de rayos láser.

45 De acuerdo con una forma de realización adicional, la composición estabilizadora de acuerdo con el invento contiene un ácido inorgánico u orgánico o una base inorgánica. En el caso de los ácidos inorgánicos u orgánicos, o de las bases inorgánicas, se trata de unos compuestos sólidos que son capaces de formar anhídridos, preferiblemente sólidos, de ácidos o de bases. Son apropiados, por ejemplo, ácidos orgánicos que están capacitados para la formación de anhídridos, por ejemplo ácido maleico, ácido ftálico o ácido succínico.

50 Son apropiados además, por ejemplo, ácidos inorgánicos que están capacitados para la formación de anhídridos tales, por ejemplo ácido bórico.

Son especialmente apropiadas como parte componente de la composición estabilizadora de acuerdo con el invento,
55 sin embargo, unas bases inorgánicas, que están capacitadas para la formación de anhídridos. Apropiadas bases inorgánicas son los hidróxidos de los elementos de los grupos principales primero y segundo del sistema periódico, así como los hidróxidos de los elementos del primer grupo secundario del sistema periódico. Son especialmente apropiados el hidróxido de magnesio, el hidróxido de calcio, el hidróxido de bario o el hidróxido de estroncio.

60 Una composición estabilizadora de acuerdo con el invento puede contener, dentro del marco del presente invento, por ejemplo solamente un ácido orgánico o inorgánico o una base inorgánica. Está previsto asimismo dentro del marco del presente invento, sin embargo, que una composición estabilizadora de acuerdo con el invento contenga una mezcla de dos o más ácidos orgánicos o de dos o más ácidos inorgánicos o una mezcla de dos o más bases inorgánicas o una mezcla de uno o varios ácidos orgánicos o de uno o varios ácidos inorgánicos.

65 Dentro del marco de una forma de realización preferida del presente invento, una composición estabilizadora de acuerdo con el invento contiene, como base inorgánica, el hidróxido de calcio o el hidróxido de magnesio, en particular el hidróxido de calcio.

ES 2 310 252 T3

Las sales de oxiácidos halogenados, que arriba se han mencionado, son apropiadas ya como tales para la estabilización de unas composiciones poliméricas, que contienen por lo menos 0,1% en peso de un agente de expansión o de una mezcla de dos o más agentes de expansión. Es objeto del presente invento, por lo tanto, también la utilización de una sal de un oxiácido halogenado o de una mezcla de dos o más de tales sales en una composición destinada a la estabilización de una composición polimérica, que contiene por lo menos un polímero halogenado y por lo menos 0,1% en peso de un agente de expansión, conteniendo la composición, referido al contenido total de la sal de un oxiácido halogenado, menos que un 10% de cristalitas de la sal con un tamaño de cristalitas de más que 3 μm .

Como un componente adicional, una composición estabilizadora de acuerdo con el invento contiene por lo menos un agente de expansión. Como agentes de expansión se pueden emplear en este contexto fundamentalmente todos los compuestos apropiados. Como agentes de expansión son apropiados por ejemplo compuestos azoicos e hidrazoicos orgánicos, tetrazoles, oxazinas, anhídrido de ácido isatoico, sales del ácido cítrico, por ejemplo citrato de amonio, así como carbonato de sodio y bicarbonato de sodio. Son especialmente apropiados, por ejemplo, el citrato de amonio, la azodicarbonamida o el bicarbonato de sodio, o mezclas de dos o más de estos compuestos. Es muy especialmente apropiada y preferida como agente de expansión, dentro del marco del presente invento, la azodicarbonamida.

Es objeto del presente invento, por consiguiente, también una composición estabilizadora tal como arriba se ha descrito, la cual está caracterizada porque el agente de expansión es la azodicarbonamida.

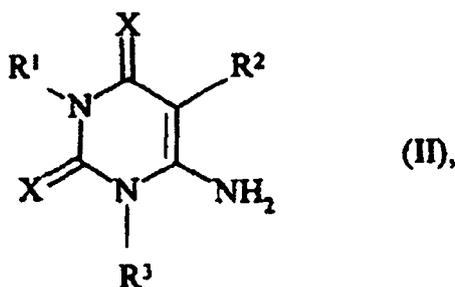
Los agentes de expansión adicionales comprenden, dentro del marco del presente texto, también unas formulaciones, que contienen el respectivo o los respectivos agente(s) de expansión. Tales formulaciones, por ejemplo, junto a los agentes de expansión, pueden contener unos compuestos, que se habían añadido a los agentes de expansión para realizar un aumento de la estabilidad, por ejemplo en relación con el transporte o/y la estabilidad en almacenamiento.

De acuerdo con una forma preferida de realización adicional, la composición estabilizadora de acuerdo con el invento contiene el por lo menos un agente de expansión en una proporción de 0,5 a 30% en peso.

Por lo tanto, es objeto del presente invento también una composición estabilizadora, tal como arriba se ha descrito, estando caracterizada esta composición porque contiene el por lo menos un agente de expansión en una proporción situada en el intervalo de 0,5 a 50% en peso, por ejemplo de aproximadamente 1 hasta aproximadamente 30 o de aproximadamente 2,5 hasta aproximadamente 20% en peso, referido al peso total de la composición estabilizadora.

Una composición estabilizadora de acuerdo con el invento puede presentarse, dentro del marco del presente invento, en un estado sólido o líquido. Según sea el estado de agregación, la composición conforme al invento puede tener por ejemplo uno o varios de los disolventes seguidamente enumerados o bien una o varias de las sustancias aditivas siguientes.

Dentro del marco del presente invento se adecuan como sustancias aditivas, por ejemplo, compuestos de aminouracilo de la fórmula general II



en la que los radicales R^1 y R^2 , en cada caso independientemente uno de otro, representan hidrógeno, un radical alquilo alifático lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 1 a 44 átomos de C, eventualmente sustituido, un radical cicloalquilo saturado o insaturado con 6 a 44 átomos de C, eventualmente sustituido, o un radical arilo con 6 a 44 átomos de C, eventualmente sustituido, o un radical aralquilo con 7 a 44 átomos de C, eventualmente sustituido, o el radical R^1 representa un radical acilo con 2 a 44 átomos de C, eventualmente sustituido, o los radicales R^1 y R^2 están unidos para dar un sistema aromático o heterocíclico, y en la que el radical R^3 representa hidrógeno, un radical hidrocarbilo alifático lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 1 a 44 átomos de C, eventualmente sustituido, un radical hidrocarbilo cicloalifático saturado o insaturado con 6 a 44 átomos de C, eventualmente sustituido, o un radical hidrocarbilo aromático con 6 a 44 átomos de C, eventualmente sustituido, y en la que X representa S u O.

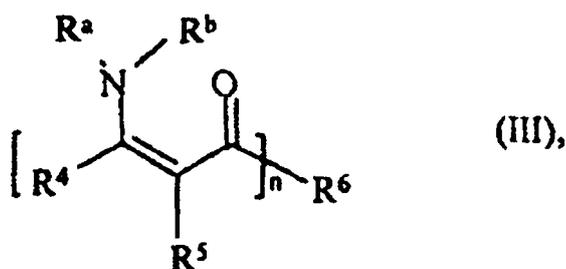
Dentro del marco de otra forma preferida de realización del presente invento, se emplean, en las composiciones estabilizadoras de acuerdo con el invento, unos compuestos de la fórmula general II, en los que R^1 y R^3 representan un radical alquilo lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de C, por ejemplo metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo, un radical alquilo lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de C, sustituido con grupos OH, por ejemplo hidroximetilo, hidroxietilo, hidroxipropilo, hidroxibutilo, hidroxipentilo o hidroxihexilo, un radical aralquilo con 7 a 9 átomos de C,

ES 2 310 252 T3

por ejemplo bencilo, feniletilo, fenilpropilo, dimetilbencilo o fenilisopropilo, pudiendo los radicales aralkilo mencionados estar sustituidos, por ejemplo, con halógeno, hidroxilo o metoxi, o representan un radical alqueno con 3 a 6 átomos de C, por ejemplo vinilo, alquilo, metalilo, 1-butenilo o 1-hexenilo.

5 Dentro del marco de una forma preferida de realización del presente invento, se emplean en las composiciones estabilizadoras de acuerdo con el invento unos compuestos de la fórmula general III, en la que R^1 y R^3 representan hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-, i-, sec- o t-butilo.

10 Como sustancias aditivas se adecuan además, por ejemplo, en general compuestos con un elemento estructural de la fórmula general III



25 en la que n representa un número de 1 a 100.000, los radicales R^a , R^b , R^4 y R^5 , en cada caso independientemente unos de otros, representan hidrógeno, un radical alquilo alifático lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 1 a 44 átomos de C, eventualmente sustituido, un radical cicloalquilo saturado o insaturado, con 6 a 44 átomos de C, eventualmente sustituido, o un radical arilo con 6 a 44 átomos de C, eventualmente sustituido, o un radical aralkilo con 7 a 44 átomos de C, eventualmente sustituido, o el radical R^4 representa un radical acilo con 2 a 44 átomos de C, eventualmente sustituido, o los radicales R^4 y R^5 están unidos para dar un sistema aromático o heterocíclico, y en la

30 que radical R^6 representa hidrógeno, un radical alquilo o alquileno o un radical oxi-alquilo u oxi-alquileno o un radical mercapto-alquilo o mercapto-alquileno o un radical amino-alquilo o amino-alquileno alifático lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 1 a 44 átomos de C, eventualmente sustituido; un radical cicloalquilo o cicloalquileno o un radical oxi-cicloalquilo u oxi-cicloalquileno o un radical mercapto-cicloalquilo o mercapto-cicloalquileno o un radical amino-cicloalquilo o amino-cicloalquileno saturado o insaturado con 6 a 44 átomos de C, eventualmente sustituido,

35 o un radical arilo o arileno con 6 a 44 átomos de C, eventualmente sustituido, o un radical de éter o tioéter con 1 a 20 átomos de O o de S o átomos de O y de S, o representa un polímero, que está unido a través de O, S, NH, NR^a o $CH_2C(O)$ con el elemento estructural que está puesto entre paréntesis, o el radical R^6 está unido con el radical R^4 de tal manera que en total se forma un sistema anular heterocíclico saturado o insaturado con 4 a 24 átomos de C, eventualmente sustituido.

40 Dentro del marco de una forma preferida de realización del presente invento, como compuesto de la fórmula general III se emplea un compuesto que se basa en un ácido β -amino-carboxílico insaturado en α,β , en particular un ácido β -amino crotónico. Son especialmente apropiados en este contexto los ésteres o tioésteres de los correspondientes ácidos amino-carboxílicos con alcoholes o mercaptanos monovalentes o multivalentes.

45 Por lo tanto, es objeto del presente invento también una composición estabilizadora tal como arriba se ha descrito, cuya composición está caracterizada porque contiene por lo menos un compuesto que se basa en un ácido β -amino-carboxílico insaturado en α,β .

50 Cuando el radical R^6 representa un radical alcohol o mercaptano, entonces uno de tales radicales puede ser formado por ejemplo a partir de metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, 2-etil-hexanol, isooctanol, isononanol, decanol, alcohol laurílico, alcohol mirístico, alcohol palmítico, alcohol estearílico, etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, di(etilenglicol), tio-dietanol, trimetilolpropano, glicerol, isocianurato de tris-(2-hidroxi-metilo), trietanol-amina, pentaeritritol, di-(trimetilol-propano), diglicerol, sorbitol, manitol, xilitol, di-(pentaeritritol), así como los correspondientes mercapto derivados de los alcoholes mencionados.

55

60 Dentro del marco de una forma de realización especialmente del presente invento se emplea como compuesto de la fórmula general III un compuesto en el que R^4 representa un radical alquilo lineal con 1 a 4 átomos de C, R^5 representa hidrógeno y R^6 representa un radical alquilo o alquileno lineal o ramificado, saturado, desde mono- hasta hexa-valente, con 2 a 12 átomos de C, o un radical éter-alcohol o tioéter-alcohol lineal, ramificado o cíclico, desde 2- hasta 6-valente.

65 Apropriados compuestos de la fórmula general III comprenden, por ejemplo, el éster estearílico de ácido- β -amino-crotónico, el éster de 1,4-butanodiol con di-(ácido β -amino-crotónico), el éster de tio-dietanol con ácido β -amino-crotónico, el éster de trimetilol-propano con tri-(ácido β -amino-crotónico), el éster de pentaeritritol con tetra-(ácido β -amino-crotónico), el éster de di-(pentaeritritol) con hexa-(ácido β -amino-crotónico), y otros similares. Los compuestos mencionados pueden estar contenidos, en una composición estabilizadora de acuerdo con el invento, en cada caso a solas o en forma de una mezcla de dos o más de ellos.

ES 2 310 252 T3

Son apropiados asimismo como compuestos de la fórmula general III, por ejemplo, los compuestos, en los cuales los radicales R^4 y R^5 están unidos para dar un sistema aromático o heteroaromático, por ejemplo el ácido aminobenzoico, el ácido amino-salicílico o el ácido amino-piridina-dicarboxílico, y sus apropiados derivados.

5 Dentro del marco de una forma preferida de realización del presente invento, una composición estabilizadora de acuerdo con el invento contiene un compuesto de la fórmula general III, en una proporción de aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 99,5% en peso, en particular de aproximadamente 5 hasta aproximadamente 50% en peso o de aproximadamente 5 hasta aproximadamente 25% en peso.

10 Se adecuan asimismo como sustancias aditivas para la composición estabilizadora de acuerdo con el invento, unos óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y jabones metálicos de ácidos carboxílicos o hidroxi-carboxílicos aromáticos, cicloalifáticos o alifáticos, saturados, insaturados, lineales o ramificados, que tienen preferiblemente desde alrededor de 2 hasta alrededor de 22 átomos de C.

15 Como cationes metálicos, los óxidos metálicos, hidróxidos metálicos o jabones metálicos, que son apropiados como sustancias aditivas, contienen un catión divalente, se adecuan especialmente los cationes de calcio o zinc o plomo, o mezclas de dos o más de éstos.

20 Ejemplos de apropiados aniones de ácidos carboxílicos comprenden aniones de ácidos carboxílicos monovalentes, tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valerianico, ácido hexanoico, ácido enántico, ácido octanoico, ácido neodecanoico, ácido 2-etil-hexanoico, ácido pelargónico, ácido decanoico, ácido undecanoico, ácido dodecanoico, ácido tridecanoico, ácido miristílico, ácido palmítico, ácido laurílico, ácido isoesteárico, ácido esteárico, ácido 12-hidroxi-esteárico, ácido 9,10-dihidroxi-esteárico, ácido oleico, ácido 3,6-dioxa-heptanoico, ácido 3,6,9-trioxa-decanoico, ácido behénico, ácido benzoico, ácido p-terc.-butil-benzoico, ácido dimetil-hidroxi-benzoico, ácido 3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-benzoico, ácido tolfílico, ácido dimetil-benzoico, ácido etil-benzoico, ácido n-propil-benzoico, ácido salicílico, ácido p-terc.-octil-salicílico, ácido sórbico, aniones de ácidos carboxílicos divalentes o respectivamente sus monoésteres, tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido maleico, ácido tartárico, ácido cinámico, ácido mandélico, ácido málico, ácido glicólico, ácido oxálico, ácido salicílico, ácidos poli(glicol-dicarboxílicos) que tienen un grado de polimerización de aproximadamente 10 hasta aproximadamente 12, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico o ácido hidroxi-ftálico, aniones de ácidos carboxílicos tri- o tetra-valentes o respectivamente de sus mono-, di- o tri-ésteres tal como se forman en el ácido hemimelítico, el ácido trimelítico, el ácido piromelítico, o el ácido cítrico, así como además los denominados carboxilatos sobrebásicos, tal como se describen por ejemplo en los documentos DE-A 41 06 404 o DE-A 40 02 988, considerándose la divulgación de los documentos mencionados en último término como una parte componente de la divulgación del presente texto.

35 Dentro del marco de otra forma de realización adicional del presente invento, se emplean como sustancias aditivas unos jabones metálicos, cuyos aniones se derivan de ácidos carboxílicos o ácidos hidroxi-carboxílicos saturados o insaturados, con aproximadamente 8 hasta aproximadamente 20 átomos de C. Son especialmente preferidos en este contexto los estearatos, oleatos, lauratos, palmitatos, behenatos, versatatos, hidroxi-estearatos, dihidroxi-estearatos, p-terc.-butil-benzoatos o (iso)octanoatos de calcio o de zinc, o mezclas de dos o más de ellos. Dentro del marco de una forma adicional de realización del presente invento, una composición estabilizadora de acuerdo con el invento contiene el estearato de calcio o el estearato de zinc o mezclas de ellos.

45 Una composición estabilizadora de acuerdo con el invento puede contener los mencionados óxidos metálicos, hidróxidos metálicos o jabones metálicos o una mezcla de dos o más de ellos, en una proporción de hasta aproximadamente 50% en peso, por ejemplo en una proporción de hasta aproximadamente 30% en peso.

50 Dentro del marco de una forma de realización especialmente preferida del presente invento, las composiciones estabilizadoras de acuerdo con el invento están sin embargo exentas de zinc, y particularmente exentas de plomo o de cadmio.

55 Por lo tanto, es objeto de la presente solicitud también una composición estabilizadora, tal como arriba se ha descrito, cuya composición está caracterizada porque está esencialmente exenta de zinc, plomo o cadmio.

Una composición estabilizadora de acuerdo con el invento puede contener por lo menos un disolvente orgánico. Éste se da el caso por ejemplo de una manera especialmente preferida, cuando la composición estabilizadora de acuerdo con el invento se presenta en el estado líquido.

60 Como un "disolvente" se entiende, dentro del marco del presente invento, un compuesto, o una mezcla de dos o más compuestos, que está en el estado líquido dentro de un determinado intervalo de temperaturas, y además de esto está en situación de disolver a la por lo menos una sal no disuelta de un oxiácido halogenado que se emplea dentro del marco de la presente composición estabilizadora de acuerdo con el invento, en una proporción de por lo menos 0,1% en peso, referida al peso total de la por lo menos una sal no disuelta de un oxiácido halogenado. Un disolvente apropiado dentro del marco del presente invento es líquida por lo menos dentro de un intervalo de temperaturas de aproximadamente 45 hasta aproximadamente 100°C, de manera preferida dentro de un intervalo de temperaturas de aproximadamente 30 hasta aproximadamente 120°C, por ejemplo dentro de un intervalo de temperaturas de aproxima-

ES 2 310 252 T3

damente 15 hasta aproximadamente 150°C, y en particular dentro de un intervalo de temperaturas de aproximadamente 0 hasta aproximadamente 200°C.

Dentro del marco de una forma preferida de realización del presente invento, se emplean como disolventes unos compuestos, o unas mezclas de dos o más compuestos, que se adecuan como agentes plastificantes para polímeros halogenados.

Como disolventes en el sentido del presente texto son apropiados por lo tanto, por ejemplo, unos compuestos tomados del conjunto de los ésteres del ácido ftálico tales como los ftalatos de dimetilo, dietilo, dibutilo, dihexilo, di-2-etil-hexilo, di-n-octilo, di-iso-octilo, di-iso-nonilo, di-iso-decilo, di-ciclohexilo, dimetil-ciclohexilo, dimetil-glicol, dibutil-glicol, de bencilo y butilo o difenilo, así como mezclas de ftalatos, por ejemplo mezclas de ftalatos de alquilo con 7 a 9 o con 9 a 11 átomos de C en el alcohol del éster, o mezclas de ftalatos de alquilo con 6 a 10 y 8 a 10 átomos de C en el alcohol del éster. Son especialmente apropiados en el sentido del presente invento, en este caso, los ftalatos de dibutilo, dihexilo, di-(2-etil-hexilo), di-n-octilo, di-iso-octilo, di-iso-nonilo, di-iso-decilo, di-iso-tridecilo y ftalato de bencilo y butilo, así como las mencionadas mezclas de ftalatos de alquilo.

Son apropiados además como disolventes los ésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos, en particular los ésteres del ácido adípico, azelaico o sebácico o mezclas de dos o más de ellos. Ejemplos de tales disolventes son adipato de di-(2-etil-hexilo), adipato de di-iso-octilo, adipato de di-iso-nonilo, adipato de di-iso-decilo, adipato de bencilo y butilo, adipato de bencilo y octilo, azelato de di-(2-etil-hexilo), sebacato de di-(2-etil-hexilo), y sebacato de di-iso-decilo. Se prefieren dentro del marco de otra forma adicional de realización del presente invento, el acetato de di-(2-etil-hexilo) y el adipato de di-iso-octilo.

Son apropiados asimismo como disolventes unos ésteres de ácido trimelítico, tales como el trimelitato de tri-(2-etil-hexilo), el trimelitato de tri-iso-tridecilo, el trimelitato de tri-iso-octilo, así como ésteres del ácido trimelítico con 6 hasta 8, 6 hasta 10, 7 hasta 9 o 9 hasta 11 átomos de C en el grupo de éster, o mezclas dos o más de los compuestos mencionados.

Unos disolventes adicionalmente apropiados son por ejemplo agentes plastificantes poliméricos, tal como se indican en las obras "Kunststoffadditive" [Aditivos para materiales sintéticos], R. Gächter/H. Müller, editorial Carl Hanser 3ª edición, de 1989, capítulo 5.9.6, páginas 342-489, o "PVC Technology" [Tecnología de los PVC], W. V. Titow, 4ª edición, Elsevier Publishers, 1984, páginas 165-170. A las mencionadas publicaciones se remite expresamente por la presente, y los agentes plastificantes expuestos dentro del marco de la cita bibliográfica mencionada en primer lugar (R. Gächter/H. Müller) y que son apropiados como disolventes en el sentido conforme al invento, en particular los compuestos mencionados en las Tablas 9a (páginas 388 - 392), 10 (página 396), 11 (página 400), 12a (páginas 402 - 404), 13a (páginas 408 - 410), 13b (página 412), 14 (página 413), 16 (página 418), 3 (página 479) y 4 (páginas 486 - 488), se consideran como parte componente de la divulgación del presente texto.

Los materiales de partida más habituales para la preparación de agentes plastificantes de poliésteres, son por ejemplo ácidos dicarboxílicos, tales como el ácido adípico, ftálico, azelaico o sebácico, así como dioles, tales como 1,2-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol o di-(etilenglicol), o mezclas de dos o más de ellos.

Son asimismo apropiados como agentes plastificantes ciertos ésteres de ácidos fosfóricos, como se pueden encontrar en la obra "Taschenbuch der Kunststoffadditive" [Libro de bolsillo de los aditivos para materiales sintéticos, capítulo 5.9.5, páginas 408 - 412. Ejemplos de apropiados de ácido fosfórico son fosfato de tributilo, fosfato de tri-(2-etil-butilo), fosfato de tri-(2-etil-hexilo), fosfato de tricloro-etilo, fosfato de (2-etil-hexilo) y de di-fenilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo o fosfato de trixilenilo, o mezclas de dos o más de ellos.

Son apropiados especialmente como disolventes dentro del marco del presente invento, los compuestos que seguidamente se enumeran: éster metílico de ácido 2-hidroxi-5-metil-benzoico, alcohol 2-etoxi-bencílico, N-etil-2,3-dimetil-anilina, éster metílico de ácido 2-hidroxi-3-metil-benzoico, éster bencílico de ácido láurico, alcohol 3,4,5-trimetoxi-bencílico, alcohol 3,5-dimetil-bencílico, 3-metil-benzofenona, 2-metoxi-acetofenona, ácido 3-ciclohexil-propiónico, ácido ciclopentano-carboxílico, 2,5-dimetil-benzonitrilo, 4-(4-metoxi-fenil)-butan-2-ona, éster cinamílico de ácido fórmico, citrato de trietilo, éster dibutílico de ácido decanodioico, hepta(etilenglicol), éster dietílico de ácido decanodioico, éster dibutílico de ácido adípico, 1,2-bis-(2-acetoxi-etoxi)-etano, éster dietílico de ácido azelaico, éster dietílico de ácido subérico, éster dietílico de ácido glutárico, éster etílico de ácido mirístico, éster dibutílico de ácido oxálico, propionato de 9-decenilo, éster metílico de ácido láurico, éster decílico de ácido acético, éster butílico de ácido cianoacético, éster pentílico de ácido hexanoico, éster nonílico de ácido acético, éster metílico de ácido decanoico, éster metílico de ácido nonanoico, alcohol undecilénico, N-metil-dioctil-amina, di(etilenglicol)-dibutil-éter, dioctil-éter, decan-3-ona, 4-oxa-heptano-dinitrilo, nonano-nitrilo, di(etilenglicol)-monoheptil-éter, diisobutil-cetona, éster butílico de ácido fórmico, alcohol n-tridecílico, butil-carbitol, dinitrilo de ácido glutárico, éster metílico de ácido propiónico, dimetil-amida de ácido tiofórmico, octameten-dimercaptano, 2-etil-hexano-1,3-diol, decan-4-ol, decano-1-tiol, hexameten-dimercaptano, yoduro de trimetileno, dodecan-2-ol, N-butil-formamida, sulfuro de diisopentilo, hexa(etilenglicol), penta(etilenglicol), trioctil-amina, dipropilen-triamina, tri(etilenglicol), dodecil-mercaptano, 2,2'-ditio-diglicol, carbonato de dietilo, m-tolil-isotiocianato, ácido linoléico, trietilen-tetraamina, 5H-furan-2-ona, 4-bencil-piperidina, 1-fenil-piperidina, éster etílico de ácido isonicotínico, éster etílico de ácido piridina-2-carboxílico, 2,3,3-

ES 2 310 252 T3

trimetil-3H-indol, 3-metil-sulfolano, carbonato de propileno, 3-piperidino-propionitrilo, sulfolano, 1-óxido de tetrahidrotiofeno, 4-morfolino-etanol o 4-octil-anilina.

Los disolventes arriba mencionados se pueden presentar, en una composición estabilizadora de acuerdo con el invento, en cada caso a solas o como una mezcla de dos o más de ellos. Cuando, en el caso de una composición estabilizadora de acuerdo con el invento, se trata de una composición estabilizadora líquida, que contiene como disolventes dos o más de los compuestos arriba mencionados, entonces uno de los compuestos o varios de los compuestos pueden estar situados fuera de la definición arriba mencionada del concepto "líquido", siempre y cuando que toda la mezcla de disolventes esté situada de esta definición.

Una composición estabilizadora de acuerdo con el invento contiene disolventes o mezclas de disolventes en una proporción desde menor que aproximadamente 99,9 hasta aproximadamente 2 por ciento en peso, por ejemplo de aproximadamente 98 hasta aproximadamente 3 o de aproximadamente 95 hasta aproximadamente 5 por ciento en peso. El contenido de disolventes puede variar dentro de amplios límites, dependiendo de si la composición estabilizadora de acuerdo con el invento se emplea como único agente estabilizador o en común con una o varias sustancias aditivas, o de si debe de presentarse en un estado sólido o líquido. Así, una composición estabilizadora líquida conforme al invento puede tener, por ejemplo, una proporción de disolventes de aproximadamente 20 hasta aproximadamente 99,9% en peso o de aproximadamente 99 hasta aproximadamente 30% en peso o de aproximadamente 95 hasta aproximadamente 35% en peso o de aproximadamente 90 hasta aproximadamente 40% en peso o de aproximadamente 85 hasta aproximadamente 50% en peso. En el caso de una composición estabilizadora sólida conforme al invento, la proporción de disolventes puede ser por ejemplo de aproximadamente 50 hasta aproximadamente 0,01% en peso o de aproximadamente 45 hasta aproximadamente 0,1% en peso o de aproximadamente 40 hasta aproximadamente 1% en peso o de aproximadamente 35 hasta aproximadamente 3% en peso o de aproximadamente 30 hasta aproximadamente 5% en peso.

Junto a la por lo menos una sal de un oxiácido halogenado, a la que se le han añadido por lo menos un agente de expansión y las sustancias aditivas ya descritas más arriba, tales como el por lo menos un disolvente, una composición estabilizadora de acuerdo con el invento puede contener además una o varias sustancias aditivas en una proporción de hasta aproximadamente 95% en peso, por ejemplo de hasta aproximadamente 93% en peso o aproximadamente 91% en peso o de aproximadamente 0 hasta aproximadamente 90% en peso o de aproximadamente 1 hasta aproximadamente 85% en peso.

Como sustancias aditivas se adecuan por ejemplo amino-alcoholes. Como amino-alcoholes son apropiados dentro del marco del presente invento fundamentalmente todos los compuestos, que contienen por lo menos un grupo OH y un grupo amino primario, secundario o terciario, o una combinación de dos o más de los mencionados grupos amino. Fundamentalmente, dentro del marco del presente invento unos amino-alcoholes tanto sólidos como también líquidos son apropiados como parte componente de las composiciones estabilizadoras de acuerdo con el invento. Si dentro del marco del presente invento la composición estabilizadora debería presentarse por ejemplo en una forma sólida, la proporción de amino-alcoholes líquidos se escoge, sin embargo, por ejemplo de tal manera que la composición estabilizadora total se presente esencialmente en una forma sólida.

Dentro del marco de otra forma preferida de realización del presente invento, una composición estabilizadora de acuerdo con el invento contiene a lo sumo aproximadamente 5% en peso de un amino-alcohol líquido o de una mezcla de dos o más amino-alcoholes líquidos, pero preferiblemente la proporción está situada debajo de ésta, por ejemplo en 1% en peso o menos. Dentro del marco de una forma de realización especialmente preferida del presente invento, una composición estabilizadora de acuerdo con el invento no contiene ningún amino-alcohol líquido.

Los amino-alcoholes que se pueden emplear dentro del marco del presente invento tienen, dentro del marco de una forma preferida de realización del presente invento, un punto de fusión de más que aproximadamente 30°C, en particular de más que aproximadamente 50°C. Amino-alcoholes apropiados son, por ejemplo, compuestos mono- o poli-hidroxfílicos, que se constituyen sobre la base de mono- o poli-aminas alifáticas saturadas o insaturadas, lineales o ramificadas.

Son apropiados para esto, por ejemplo, derivados portadores de grupos OH de compuestos mono- o poli-amínicos primarios con 2 hasta aproximadamente 40, por ejemplo con 6 hasta aproximadamente 20 átomos de C. Por ejemplo, éstos son correspondientes derivados portadores de grupos OH de etil-amina, n-propil-amina, i-propil-amina, sec.-propil-amina, terc.-butil-amina, 1-amino-isobutano, aminas sustituidas con dos hasta aproximadamente 20 átomos de C, tales como 2-(N,N-dimetil-amino)-1-amino-etano. Apropiados derivados de diaminas, portadores de grupos OH son, por ejemplo, los que se constituyen sobre la base de diaminas con un peso molecular de aproximadamente 32 hasta aproximadamente 200 g/mol, teniendo las correspondientes diaminas por lo menos dos grupos amino primarios, dos grupos amino secundarios, o un grupo amino primario y otro secundario. Ejemplos de ellos son diamino-etano, los diamino-propanos isómeros, los diamino-butanos isómeros, los diamino-hexanos isómeros, piperazina, 2,5-dimetil-piperazina, amino-3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano (isoforona-diamina, IPDA), 4,4'-diamino-diciclohexil-metano, 1,4-diamino-ciclohexano, amino-etil-etanol-amina, hidrazina, hidrato de hidrazina, o triaminas tales como dietil-triamina o 1,8-diamino-4-aminometil-octano, trietil-amina, tributil-amina, dime-til-bencil-amina, N-etil-, N-metil-, N-ciclohexil-morfolina, dimetil-ciclohexil-amina, dimorfolino-dietil-éter, 1,4-diaza-biciclo[2,2,2]octano, 1-aza-biciclo[3,3,0]octano, N,N,N',N'-tetrametil-etilen-diamina, N,N,N',N'-tetrametil-butano-diamina, N,N,N',N'-tetrametil-hexanodiamina-1,6, pentametil-dietil-triamina, tetrametil-diamino-etil-éter, bis-

ES 2 310 252 T3

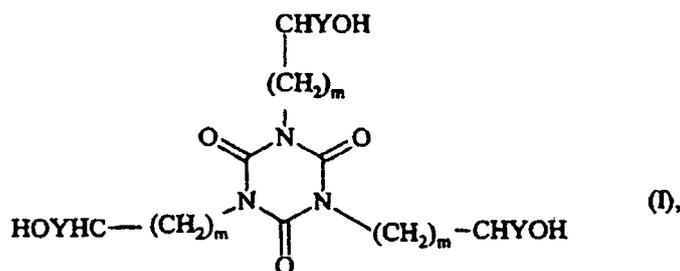
(dimetil-amino-propil)-urea, N,N'-dimetil-piperazina, 1,2-dimetil-imidazol o di-(4-N,N-dimetil-amino-ciclohexil)-metano.

5 Son especialmente apropiados unos amino-alcoholes alifáticos con 2 hasta aproximadamente 40, de manera preferida con 6 hasta aproximadamente 20 átomos de C, 1-amino-3,3-dimetil-pentan-5-ol, 2-amino-hexano-2',2''-di-
 10 2-propanol, 1-amino-2,5-dimetil-ciclohexan-4-ol, 2-amino-propanol, 2-amino-butanol, 3-amino-propanol, 1-amino-2-propanol, 2-amino-2-metil-1-propanol, 5-amino-pentanol, 3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexanol, 1-amino-1-ciclopentano-metanol; 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol, 2-(dimetilaminoetoxi)-etanol, amino-alcoholes aromáticos-alifáticos o aromáticos- cicloalifáticos con 6 hasta aproximadamente 20 átomos de C, entrando en cuestión como es-
 15 estructuras aromáticas unos sistemas anulares heterocíclicos o isocíclicos, tales como derivados de naftaleno o en particular de benceno, tales como alcohol 2-amino-bencílico, 3-(hidroximetil)-anilina, 2-amino-3-fenil-1-propanol, 2-amino-1-fenil-etanol, 2-fenil-glicinol, o 2-amino-1-fenil-1,3-propanodiol así como mezclas de dos o más de tales compuestos.

20 Dentro del marco de una forma especialmente preferida de realización del presente invento, se emplean como amino-alcoholes unos compuestos heterocíclicos, que disponen de un sistema anular cíclico, que tiene grupos amino, estando los grupos OH o bien unidos directamente al anillo o unidos con éste preferiblemente a través de unos elementos espaciadores.

25 Dentro del marco de una forma especialmente preferida de realización del presente invento, se emplean en este contexto unos amino-alcoholes heterocíclicos, que tienen por lo menos 2, de manera preferida por lo menos 3 grupos amino en el anillo. Como componente anular central de los amino-alcoholes que se pueden emplear de acuerdo con el invento, son especialmente apropiados en este contexto los productos de trimerización de isocianatos.

30 Se prefieren especialmente en este contexto unos isocianuratos que contienen grupos hidroxilo de la fórmula general I, que ya se ha descrito más arriba



40 en la que los grupos Y y los índices m son en cada caso iguales o diferentes y m representa un número entero de 0 a 20 e Y representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 1 hasta aproximadamente 10 átomos de C. Se prefiere especialmente dentro del marco del presente invento, el empleo del isocianurato de tris(hidroxiethyl) (THEIC) como parte componente de las composiciones estabilizadoras de acuerdo con el invento.

45 Una composición estabilizadora de acuerdo con el invento puede contener, por ejemplo solamente, un amino-alcohol. Sin embargo, dentro del marco del presente invento está previsto asimismo que una composición estabilizadora de acuerdo con el invento contenga una mezcla de dos o más diferentes amino-alcoholes.

50 Como otras sustancias aditivas son apropiados, por ejemplo, unos compuestos que tienen un átomo de C hibridado como sp² con funcionalidad mercapto, carbazoles, derivados de carbazoles, o 2,4-pirrolidina-diona o derivados de 2,4-pirrolidina-diona.

55 Como compuestos que contienen por lo menos un átomo de C hibridado como sp² con funcionalidad mercapto, son apropiados dentro del marco del presente invento fundamentalmente todos los compuestos que tienen un elemento estructural Z=CZ-SH o un elemento estructural Z₂C=S, pudiendo ambos elementos estructurales ser formas tautómeras de un único compuesto. El átomo de C hibridado como sp² puede ser en este contexto parte componente de un compuesto alifático eventualmente sustituido o parte componente de un sistema aromático. Apropriados tipos de compuestos son, por ejemplo, derivados de ácido tiocarbamídico, tiocarbamatos, ácidos tiocarboxílicos, derivados de ácido tiobenzoico, derivados de tioacetona o tiourea o derivados de tiourea. Z representa en este contexto átomos o elementos estructurales, que son apropiados para la participación en una correspondiente tautomería, por ejemplo N ó C.

60 Dentro del marco de otra forma de realización adicional del presente invento, como sustancia aditiva que tiene por lo menos un átomo de C hibridado como sp² con funcionalidad mercapto, se emplea tiourea o un derivado de tiourea.

ES 2 310 252 T3

Se adecuan asimismo como sustancias aditivas para las composiciones estabilizadoras de acuerdo con el invento, por ejemplo, carbazol o derivados de carbazol o mezclas de dos o más de ellos.

5 Se adecuan además como sustancias aditivas, por ejemplo, 2,4-pirrolidina-diona o sus derivados, tal como se mencionan, por ejemplo, en la solicitud de patente alemana todavía no publicada con anterioridad, que tiene el número de expediente 101 09 366.7.

10 Se adecuan asimismo como sustancias aditivas, además de esto, por ejemplo compuestos epoxídicos. Ejemplos de tales compuestos epoxídicos son aceite de soja epoxidado, aceite de oliva epoxidado, aceite de linaza epoxidado, aceite de ricino epoxidado, aceite de cacahuete epoxidado, aceite de maíz epoxidado, aceite epoxidado de semillas de algodón, así como compuestos glicídlicos.

15 Los compuestos glicídlicos contienen un grupo glicidilo, que está unido directamente a un átomo de carbono, oxígeno, nitrógeno o azufre. Los ésteres glicídlicos o metil-glicídlicos son obtenibles mediante reacción de un compuesto que tiene por lo menos un grupo carboxilo en la molécula y de epiclorhidrina o respectivamente diclorhidrina de glicerol o respectivamente metil-epiclorhidrina.

20 Como compuestos que tienen por lo menos un grupo carboxilo en la molécula, se pueden emplear, por ejemplo, ácidos carboxílicos alifáticos. Ejemplos de estos ácidos carboxílicos son ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico o bien ácido linoleico dimerizado o trimerizado, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico o ácido pelargónico, así como los ácidos mono- o poli-carboxílicos que se mencionan en el curso ulterior de este texto. Son asimismo apropiados unos ácidos carboxílicos cicloalifáticos, tales como ácido ciclohexano-carboxílico, ácido tetrahidroftálico, ácido 4-metil-tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido endometilen-tetrahidroftálico o ácido 4-metil-hexahidroftálico. Son apropiados además unos ácidos carboxílicos aromáticos tales como ácido benzoico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico o ácido piromelítico.

30 Los glicidil-éteres o los metil-glicidil-éteres se pueden obtener mediante reacción de un compuesto que tiene por lo menos un grupo OH alcohólico libre o un grupo OH fenólico y de una epiclorhidrina apropiadamente sustituida, en condiciones alcalinas o en presencia de un catalizador de carácter ácido, y mediante un subsiguiente tratamiento con un álcali. Los éteres de este tipo se derivan, por ejemplo, de alcoholes acíclicos tales como etilenglicol, di(etilenglicol) o poli(oxietilen)glicoles de orden superior, propano-1,2-diol o poli(oxipropilen)-glicoles, butano-1,4-diol, poli(oxitetrametilen)-glicoles, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, hexano-2,4,6-triol, glicerol, 1,1,1-trimetilolpropano, bis-(trimetilol-propano), pentaeritrol, sorbitol así como de poli(epiclorhidrinas), butanol, alcohol amílico, 35 pentanol, así como de alcoholes monofuncionales tales como isooctanol, 2-etil-hexanol, isodecanol o mezclas técnicas de alcoholes, por ejemplo mezclas técnicas de alcoholes grasos.

40 Unos éteres apropiados se derivan también de alcoholes cicloalifáticos tales como 1,3- o 1,4-dihidroxi-ciclohexano, bis(4-hidroxi-ciclohexil)metano, 2,2-bis(4-hidroxi-ciclohexil)propano o 1,1-bis-(hidroximetil)ciclohexano-3-eno o poseen núcleos aromáticos tales como N,N-bis-(2-hidroxi-etil)anilina. Unos apropiados compuestos epoxídicos pueden derivarse también de fenoles mononucleares, por ejemplo del fenol propiamente dicho, resorcinol o hidroquinona, o se basan en fenoles multinucleares, tales como bis(4-hidroxi-fenil)metano, 2,2-bis-(4-hidroxi-fenil)propano, 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxi-fenil)propano, 4,4'-dihidroxi-difenil-sulfonas o se basan en productos de condensación de fenol con formaldehído, que se han obtenido en condiciones ácidas, por ejemplo novolacas fenólicas.

45 Otros epóxidos situados en los extremos, que se adecuan dentro del marco del presente invento como sustancias aditivas, son, por ejemplo, glicidil-(1-naftil)-éter, glicidil-(2-fenil-fenil)-éter, 2-difenil-glicidil-éter, N-(2,3-epoxipropil)ftalimida o 2,3-epoxi-propil-4-metoxi-fenil-éter.

50 Son apropiados asimismo unos compuestos N-glicídlicos, tal como son obtenibles por deshidrocloración de los productos de reacción de los productos de reacción de epiclorhidrina con aminas, que contienen por lo menos un átomo de hidrógeno amínico. Tales aminas son, por ejemplo, anilina, N-metil-anilina, toluidina, n-butil-amina, bis(4-amino-fenil)metano, m-xilileno-diamina o bis-(4-metilamino-fenil)metano. Son asimismo apropiados unos compuestos S-glicídlicos, por ejemplo derivados de di-(S-glicidil)-éteres, que se derivan de ditioles tales como etano-1,2-ditiole o bis(4-mercaptometil-fenil)éter.

60 Unos compuestos epoxídicos especialmente apropiados se describen, por ejemplo en el documento de solicitud de patente europea EP-A 1.046.668 en las páginas 3 a 5, haciéndose referencia expresamente a la divulgación allí contenida, y que se considera como parte componente de la divulgación del presente texto.

65 Son apropiados además como sustancias aditivas dentro del marco del presente invento, unos compuestos 1,3-dicarbonílicos, en particular las β -dicetonas y los β -cetoésteres. Dentro del marco del presente invento, son apropiados compuestos dicarbonílicos de la fórmula general $R'C(O)CHR''-C(O)R'''$, tal como se describen, por ejemplo, en la página 5 del documento EP-A 1.046.668, al que se hace referencia expresamente en lo que se refiere a los radicales R' , R'' y R''' , y cuya divulgación se considera como parte componente de la divulgación del presente texto. Se adecuan especialmente en este contexto, por ejemplo, acetil-acetona, butanoil-acetona, heptanoil-acetona, estearoil-acetona, palmitoil-acetona, lauroil-acetona, 7-terc.-nonil-heptanodiona-2,4, benzoil-acetona, dibenzoil-metano, lauroil-benzoil-metano, palmitoil-benzoil-metano, estearoil-benzoil-metano, isooctil-benzoil-metano, 5-hidroxi-capronil-benzoil-me-

ES 2 310 252 T3

tano, tribenzoíl-metano, bis(4-metil-benzoíl)-metano, benzoíl-p-cloro-benzoíl-metano, bis(2-hidroxi-benzoíl)metano, (4-metoxi-benzoíl)-benzoíl-metano, bis(4-metoxi-benzoíl)metano, benzoíl-formil-metano, benzoíl-acetil-fenil-metano, 1-benzoíl-1-acetil-nonano, estearoíl-(4-metoxi-benzoíl)-metano, bis(4-terc.-butil-benzoíl)-metano, benzoíl-fenil-acetil-metano, bis-(ciclohexanoíl)metano, di-pivaloíl-metano, 2-acetil-ciclopentanona, 2-benzoíl-ciclopentanona, los ésteres metílico, etílico, butílico, 2-etil-hexílico, dodecílico u octadecílico del ácido diacetoacético, así como ésteres de ácido propionil- o butiril-acético con 1 a 18 átomos de C, así como los ésteres etílico, propílico, butílico, hexílico u octílico del ácido estearoíl-acético o β -cetoésteres multinucleares, tal como se describen en el documento EP-A 433 230, al que se hace referencia expresamente, o ácido deshidroacético así como sus sales de zinc, magnesio o de metales alcalinos o a los quelatos con metales alcalinos, metales alcalino-térreos o zinc de los compuestos mencionados, siempre y cuando que éstos existan y son miscibles con las composiciones estabilizadoras de acuerdo con el invento, mediando consecución de los resultados arriba mencionados.

Los compuestos 1,3-dicetonícos pueden estar contenidos en una composición estabilizadora de acuerdo con el invento en una proporción de hasta aproximadamente 20% en peso, por ejemplo de hasta aproximadamente 10% en peso.

Adicionalmente como sustancias aditivas se adecuan, dentro del marco de la composición estabilizadora de acuerdo con el invento, ciertos polioles. Unos apropiados polioles son, por ejemplo, pentaeritritol, di(pentaeritritol), tri(pentaeritritol), bis-trimetilol-propano, inositol, un poli(alcohol vinílico), bis-trimetilol-etano, trimetilol-propano, sorbitol, maltitol, isomaltitol, lactitol, licasina, manitol, lactosa, leucrosa, isocianurato de tris(hidroximetilo), palatinita, tetrametilol- ciclohexanol, tetrametilol-ciclopentanol, tetrametilol-cicloheptanol, glicerol, diglicerol, poliglicerol, tioglicerol o dihidrato de 1-O- α -D-glicopiranosil-D-manitol.

Los polioles que son apropiados como sustancias aditivas pueden estar contenidos en una composición estabilizadora de acuerdo con el invento en una proporción de hasta aproximadamente 30% en peso, por ejemplo de hasta aproximadamente 10% en peso.

Son apropiadas asimismo como sustancias aditivas, por ejemplo, aminas impedidas estéricamente, tal como las que se mencionan en el documento EP-A 1.046.668 en las páginas 7 a 27. A las aminas impedidas estéricamente, que allí se divulgan, se hace referencia expresamente, los compuestos allí mencionados se consideran como parte componente de la divulgación del presente texto.

Las aminas impedidas estéricamente, que son apropiadas como sustancias aditivas, pueden estar contenidas en una composición estabilizadora de acuerdo con el invento en una proporción de hasta aproximadamente 30% en peso, por ejemplo de hasta aproximadamente 10% en peso.

Una composición estabilizadora de acuerdo con el invento puede contener, además de esto, adicionalmente como sustancia aditiva un compuesto orgánico de estaño o una mezcla de dos o más compuestos orgánicos de estaño. Apropiados compuestos orgánicos de estaño son, por ejemplo, tris(isooctil-tioglicolato) de metil-estaño, tris(isooctil-3-mercapto-propionato) de metil-estaño, tris(isodecil-tioglicolato) de metil-estaño, bis(isooctil-tioglicolato) de dimetil-estaño, bis(isooctil-tioglicolato) de dibutil-estaño, tris(isooctil-tioglicolato) de monobutil-estaño, bis(isooctil-tioglicolato) de dioctil-estaño, tris(isooctil-tioglicolato) de monoocetil-estaño o bis-(2-etil-hexil- β -mercapto-propionato) de dimetil-estaño.

Además de esto, se pueden emplear dentro del marco de las composiciones estabilizadoras de acuerdo con el invento, los compuestos orgánicos de estaño que se mencionan y se describen en cuanto a su preparación en el documento EP-A 0.742.259 en las páginas 18 a 29. A la divulgación arriba mencionada se hace referencia expresamente, entendiéndose los compuestos allí mencionados y su preparación como parte componente de la divulgación del presente texto.

Una composición estabilizadora de acuerdo con el invento puede contener los compuestos orgánicos de estaño descritos en una proporción de hasta aproximadamente 40% en peso, en particular de hasta aproximadamente 20% en peso.

Dentro del marco de otra forma de realización del presente invento, una composición estabilizadora de acuerdo con el invento puede contener ésteres fosfitos orgánicos con 1 a 3 radicales orgánicos idénticos, idénticos por pares o diferentes. Apropiados radicales orgánicos son, por ejemplo, radicales alquilo lineales o ramificados, saturados o insaturados con 1 a 24 átomos de C, radicales alquilo con 6 a 20 átomos de C, eventualmente sustituidos, o radicales aralquilo con 7 a 20 átomos de C, eventualmente sustituidos. Ejemplos de apropiados ésteres fosfitos orgánicos son los fosfitos de tris-(nonil-fenilo), de trilaurilo, de tributilo, de trioctilo, de tridecilo, de tridodecilo, de trifenilo, de octilo y difenilo, de dioctilo y fenilo, de tri(octil-fenilo), de tribencilo, de butilo y dicresilo, de octilo y di(octil-fenilo), de tris-(2-etil-hexilo), de tritolilo, de tris-(2-ciclohexil-fenilo), de tri- α -naftilo, de tris-(fenil-fenilo), de tris-(2-fenil-etilo), tri-(dimetil-fenilo), de tricresilo o de tris-(p-nonil-fenilo) o el trifosfito de triestearil-sorbitol o mezclas de dos o más de éstos.

Una composición estabilizadora de acuerdo con el invento puede contener los compuestos fosfitos descritos en una proporción de hasta aproximadamente 30% en peso, en particular de hasta aproximadamente 10% en peso.

ES 2 310 252 T3

Una composición estabilizadora de acuerdo con el invento puede contener como sustancias aditivas, además, mercaptanos bloqueados, tal como se mencionan en el documento EP-A 0.742.259 en las páginas 4 a 18. A la divulgación en el documento indicado se hace expresamente referencia, ella se entiende como parte componente de la divulgación del presente documento.

5

Una composición estabilizadora de acuerdo con el invento puede contener los mercaptanos bloqueados descritos en una proporción de hasta aproximadamente 30% en peso, en particular de hasta aproximadamente 10% en peso.

Una composición estabilizadora de acuerdo con el invento puede contener además agentes de deslizamiento y lubricantes, tales como una cera montánica, ésteres de ácidos grasos, triglicéridos o ésteres parciales, naturales o sintéticos, purificados o hidrogenados, ceras polietilénicas, ceras de amidas, cloro-parafinas, ésteres de glicerol o jabones de metales alcalino-térreos, siempre y cuando que estos agentes de deslizamiento no caigan dentro del concepto de “disolventes” en el sentido del presente texto. Agentes de deslizamiento utilizables como sustancias aditivas, se describen también, además de esto, en la obra “Kunststoffadditive”, R. Gächter/H. Müller, editorial Carl Hanser, 3ª edición de 1989, páginas 478 - 488. Se adecuan además como sustancias aditivas, por ejemplo, cetonas grasas, tal como se describen en el documento DE 4.204.887, así como agentes de deslizamiento sobre la base de siliconas, tal como los menciona por ejemplo el documento EP-A 0.259.783, o combinaciones de ellos, tal como se mencionan en el documento EP-A 0.259.783. A los documentos mencionados se hace expresamente referencia por la presente y su divulgación concerniente a agentes de deslizamiento es considerada como parte componente de la divulgación del presente texto.

10
15
20

Una composición estabilizadora de acuerdo con el invento puede contener los agentes de deslizamiento descritos en una proporción de hasta aproximadamente 70% en peso, en particular de hasta aproximadamente 40% en peso.

25 Son apropiados asimismo como sustancias aditivas para composiciones estabilizadoras de acuerdo con el presente invento ciertos agentes plastificantes orgánicos, siempre que estos agentes plastificantes ya no caigan dentro del concepto de “disolventes” en el sentido del presente texto.

Una composición estabilizadora de acuerdo con el invento puede contener los agentes plastificantes descritos en una proporción de hasta aproximadamente 99,5% en peso, en particular hasta de aproximadamente 30% en peso, hasta de aproximadamente 20% en peso o hasta de aproximadamente 10% en peso. Dentro del marco de una forma preferida de realización del presente invento, el límite inferior para los agentes plastificantes descritos como parte componente de las composiciones estabilizadoras de acuerdo con el invento, es de aproximadamente 0,1% en peso o más, por ejemplo de aproximadamente 0,5% en peso, 1% en peso, 2% en peso o 5% en peso.

30
35

Dentro del marco de otra forma adicional de realización del presente invento, las composiciones estabilizadoras de acuerdo con el invento pueden contener agentes antioxidantes, agentes absorbentes de rayos UV (ultravioletas) o agentes fotoprotectores. Apropiados agentes antioxidantes son por ejemplo los que se describen en el documento EP-A 1.046.668 en las páginas 33 a 35. Se prefieren dentro del marco del presente invento como agentes antioxidantes los productos de la serie Irganox® (fabricante: Ciba Specialty Chemicals), por ejemplo Irganox® 1010 o 1076 o productos de la serie Lowinox de la entidad Great Lakes. Apropiados agentes absorbentes de rayos UV y agentes fotoprotectores se mencionan allí en las páginas 35 y 36. A ambas divulgaciones se hace expresamente referencia, siendo consideradas las divulgaciones como parte componente del presente texto.

40

Se adecuan además como sustancias aditivas en las composiciones estabilizadoras de acuerdo con el invento, hidrotalcitas, hidrocalumitas, zeolitas y alumocarbonatos de metales alcalinos. Apropiados compuestos de hidrotalcitas, hidrocalumitas, zeolitas y alumocarbonatos de metales alcalinos se describen por ejemplo en el documento EP-A 1.046.668 en las páginas 27 a 29, en el documento EP-A 256.872 en las páginas 3, 5 y 7, en el documento de patente alemana DE-C 41 06 411 en las páginas 2 y 3, o en el documento DE-C 41 06 404 en las páginas 2 y 3, o en el documento DE-C 198 60 798. A estos documentos se hace expresamente referencia y su divulgación es considerada como parte componente de la divulgación del presente texto.

45
50

Las hidrotalcitas, las hidrocalumitas, las zeolitas y los alumocarbonatos de metales alcalinos, que se adecuan como sustancias aditivas, se pueden contener en una composición estabilizadora de acuerdo con el invento en una proporción de hasta aproximadamente 50% en peso, por ejemplo de 0 hasta aproximadamente 30% en peso.

55

Son apropiados asimismo como parte componente de las composiciones estabilizadoras de acuerdo con el invento ciertos pigmentos. Ejemplos de pigmentos inorgánicos apropiados son dióxido de titanio, negro de carbono, Fe₂O₃, Sb₂O₃, (Ba,Sb)O₂, Cr₂O₃, espinelas tales como azul de cobalto y verde de cobalto, Cd(S,Se) o azul ultramarino. Como pigmentos orgánicos son apropiados por ejemplo pigmentos azoicos, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de quinacridona, pigmentos de perileno, pigmentos de dicetopirrolpirrol o pigmentos de antraquinona.

60

Una composición estabilizadora de acuerdo con el invento puede contener además materiales de carga, tal como se describen en el “Handbook of PVC Formulating” [Manual de la formulación de PVC], E. J. Wickson, John Wiley & Sons, Inc., 1993, en las páginas 393-449, o agentes de refuerzo, tal como se describen en la obra “Taschenbuch der Kunststoffadditive”, R. Gächter/H. Müller, editorial Carl Hanser, 1990, páginas 549-615. Materiales de carga o agentes de refuerzo, especialmente apropiados, son por ejemplo carbonato de calcio (greda), dolomita, wollastonita, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, silicatos, fibras de vidrio, talco, caolín, greda, negro de carbono o grafito,

65

ES 2 310 252 T3

aserrín de madera u otros materiales en bruto renovables. Dentro del marco de una forma preferida de realización del presente invento, una composición estabilizadora de acuerdo con el invento contiene greda.

Una composición estabilizadora de acuerdo con el invento puede contener, además de esto, también agentes modificadores de la tenacidad al impacto y agentes coadyuvantes de la elaboración, agentes de gelificación, agentes antiestáticos, biocidas, desactivadores de metales, agentes blanqueadores ópticos, agentes ignífugantes así como compuestos contra el "fogging" (desprendimiento y deposición de nieblas). Apropriados compuestos de estas clases de compuestos se describen en la obra "Kunststoff Additive", R. Kessler/H. Müller, editorial Carl Hanser, 3ª edición de 1989, así como en el "Handbook of PVC Formulating", E.J. Wilson, J. Wiley & Sons, 1993.

Dentro del marco de una forma de realización adicional del presente invento, una composición estabilizadora de acuerdo con el invento contiene por lo menos una sal de calcio de carácter básico. Como sales de calcio de carácter básico se adecuan por ejemplo óxido de calcio, carbonato de calcio o hidróxido de calcio. Las sales de calcio de carácter básico pueden eventualmente estar modificadas superficialmente.

En una forma de realización muy especialmente preferida, la composición estabilizadora de acuerdo con el invento contiene por lo menos dos de las sustancias aditivas arriba mencionadas, conteniendo una mezcla a su vez preferida, por ejemplo, por lo menos dos, pero preferiblemente 3, 4, 5 o más de los componentes seguidamente mencionados: Baerorapid 30 FD (agente coadyuvante de tratamiento, sobre la base de un acrilato), una zeolita, Ceasit SW (estearato de calcio), Ca(OH)_2 , una cera de parafina, una cera de PE, una cera de PE oxidada.

Es objeto del presente invento también un procedimiento para la preparación de una composición estabilizadora para polímeros halogenados, en el que se mezclan entre sí una sal de un oxiácido halogenado y por lo menos un agente de expansión, de tal manera que la composición resultante mediante la mezcladura contenga por lo menos 0,1% en peso, referido al peso total de la composición, que contiene por lo menos un agente de expansión.

En tal contexto, las composiciones estabilizadoras se pueden presentar en una forma tanto líquida como también sólida.

La preparación de una composición estabilizadora sólida de acuerdo con el presente invento se consigue fundamentalmente con cualquier método que sea conocido para un experto en la especialidad a fin de mezclar diferentes sustancias sólidas o bien sólidas y líquidas, por ejemplo por sencilla mezcladura de la por lo menos una sal de un oxiácido halogenado con agentes de expansión y eventualmente con otras sustancias aditivas.

De acuerdo con una forma de realización adicional del procedimiento conforme al invento, se hace reaccionar primeramente una solución acuosa de una sal de un oxiácido halogenado, de manera más preferida de una sal de la fórmula general $\text{M}(\text{ClO}_4)_k$, siendo M , entre otros, preferiblemente Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Zn, Al, La, Ce o amonio, o de una mezcla de dos o más de tales sales, con un anhídrido de ácido inorgánico u orgánico, o con un anhídrido de base inorgánica.

Es objeto del presente invento por lo tanto también un procedimiento para la preparación de una composición estabilizadora para polímeros halogenados, el cual está caracterizado porque se hace reaccionar una solución acuosa de un oxiácido halogenado o una solución acuosa de una mezcla de dos o más oxiácidos halogenados con un anhídrido de ácido inorgánico u orgánico o con un anhídrido de base orgánica, o con una mezcla de dos o más de éstos, para dar un producto de reacción, y el producto de reacción se emplea para la estabilización de una composición polimérica, que contiene por lo menos un agente de expansión o que se mezcla con por lo menos un agente de expansión, de manera tal que el contenido de agentes de expansión sea por lo menos de aproximadamente 0,1% en peso.

Para esto, dentro del marco de una primera forma de realización del presente invento, se dispone previamente en una forma de polvo un anhídrido de ácido inorgánico u orgánico o un anhídrido de base inorgánica o una mezcla de dos o más anhídridos de ácidos inorgánicos u orgánicos o una mezcla de dos o más anhídridos de bases inorgánicas. El procedimiento conforme al invento se puede llevar a cabo, sin embargo, asimismo con una mezcla de uno o más anhídridos de ácidos inorgánicos y de uno o más anhídridos de bases inorgánicas.

Los polvos empleados dentro del marco del procedimiento conforme al invento tienen en tal contexto preferiblemente un tamaño medio de partículas de menos que aproximadamente $100 \mu\text{m}$, de manera preferida de menos que aproximadamente $60 \mu\text{m}$ y en particular de menos que aproximadamente $40 \mu\text{m}$.

Para la realización del procedimiento conforme al invento, uno de los compuestos anhídridos arriba mencionados o una de las mezclas arriba mencionadas se hace reaccionar con una solución acuosa de una sal de un oxiácido halogenado o de una mezcla de dos o más de tales sales. La reacción se lleva a cabo dentro del marco del procedimiento conforme al invento, de manera tal que el anhídrido reaccione con el agua aportada de la solución acuosa de la sal del oxiácido halogenado o de la mezcla de dos o más de estos ácidos, para dar el respectivo ácido o la respectiva base. Los correspondientes detalles acerca de una tal reacción se pueden deducir de la solicitud de patente alemana con el número de expediente DE 101 24 734.6. A esta publicación se remite expresamente y la divulgación del documento se considera como parte componente de la divulgación del presente texto.

ES 2 310 252 T3

Una composición estabilizadora de acuerdo con el invento puede contener, junto a los compuestos obligatorios ya descritos con anterioridad, es decir la sal de un oxiácido halogenado y el agente de expansión, todavía una o más sustancias aditivas adicionales en una de las cantidades arriba mencionadas.

5 Dentro del marco del presente invento se ha mostrado que las sales de onio de percloratos son apropiadas para la estabilización de espumas de polímeros orgánicos halogenados. El presente invento describe por lo tanto también una composición polimérica, que contiene por lo menos un polímero orgánico halogenado, una sal de onio de un perclorato y por lo menos 0,1% en peso de un agente de expansión. Las cantidades que se han de emplear de las sales de onio corresponden a las cantidades que se describen dentro del marco del texto ulterior para las composiciones
10 estabilizadoras de acuerdo con el invento.

Ejemplos de tales polímeros orgánicos halogenados son polímeros del cloruro de vinilo, resinas vinílicas, que contienen unidades de cloruro de vinilo en la cadena principal polimérica, copolímeros de cloruro de vinilo y de ésteres vinílicos de ácidos alifáticos, en particular acetato de vinilo, copolímeros de cloruro de vinilo con ésteres de los ácidos acrílico y metacrílico o con acrilonitrilo, o mezclas de dos o más de ellos, copolímeros del cloruro de vinilo
15 con compuestos diénicos o ácidos dicarboxílicos insaturados o sus anhídridos, por ejemplo copolímeros de cloruro de vinilo con maleato de dietilo, fumarato de dietilo o anhídrido de ácido maleico, polímeros y copolímeros del cloruro de vinilo posteriormente clorados, copolímeros de cloruro de vinilo y de cloruro de vinilideno con aldehídos, cetonas y otros compuestos insaturados/as tales como acroleína, aldehído crotónico, vinil-metil-cetona, vinil-metil-éter, vinil-
20 isobutil-éter, y similares, polímeros y copolímeros del cloruro de vinilideno con cloruro de vinilo y otros compuestos polimerizables, tal como ya se mencionaron más arriba, polímeros del cloro-acetato de vinilo y del dicloro-divinil-éter, polímeros clorados del acetato de vinilo, ésteres poliméricos clorados del ácido acrílico y de los ácidos acrílicos sustituidos en α , poliestirenos clorados, por ejemplo poli(dicloro-estireno), polímeros clorados del etileno, polímeros y polímeros posteriormente clorados de butadieno y sus copolímeros con cloruro de vinilo, así como mezclas de dos
25 o más de los polímeros o de las mezclas de polímeros que antes se ha mencionado, que contienen uno o más de los polímeros arriba mencionados. Dentro del marco de una forma preferida de realización del presente invento, las composiciones estabilizadoras de acuerdo con el invento se emplean para la producción de piezas moldeadas a base de un PVC-U (sin plastificar), tales como perfiles de ventanas, perfiles técnicos, tubos, placas y planchas.

30 Son apropiados asimismo para la estabilización con las composiciones estabilizadoras de acuerdo con el invento, los polímeros de injerto de PVC con EVA, ABS o MBS. Substratos preferidos para tales copolímeros de injerto son, además, los homo- y copolímeros precedentemente mencionados, en particular mezclas de homopolímeros de cloruro de vinilo con otros polímeros termoplásticos o elastómeros, en particular mezclas preparadas con ABS, MBS, NBR, SAN, EVA, CPE; MBAS, PAA (poli(acrilato de alquilo)), PAMA (poli(metacrilato de alquilo)), EPDM, poliamidas o
35 polilactonas.

Son asimismo apropiadas para la estabilización con las composiciones estabilizadoras de acuerdo con el invento, ciertas mezclas de polímeros halogenados y de polímeros no halogenados, por ejemplo mezclas de los polímeros no halogenados, que arriba se han mencionado, con PVC, en particular mezclas de poliuretanos y de PVC.
40

Además, con las composiciones estabilizadoras de acuerdo con el invento se pueden estabilizar también materiales reciclados de polímeros clorados, siendo apropiados para ello fundamentalmente todos los materiales reciclados de los polímeros halogenados, que arriba se han mencionado. Es apropiado dentro del marco del presente invento, por ejemplo, un material reciclado de PVC.
45

Un objeto adicional del presente invento se refiere por lo tanto a una composición polimérica, que contiene por lo menos un polímero halogenado y una composición estabilizadora de acuerdo con el invento o una composición estabilizadora preparada según un procedimiento conforme al invento.
50

Dentro del marco de una forma preferida de realización del presente invento, una composición polimérica conforme al invento contiene la composición estabilizadora de acuerdo con el invento en una cantidad de 0,1 a 20 phr, en particular de aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 15 phr o de aproximadamente 1 hasta aproximadamente 12 phr. La unidad "phr" representa al término en inglés "per hundred resin" [por ciento de resina] y se refiere por lo tanto a partes en peso por 100 partes en peso de un polímero.
55

Es objeto del presente invento, por lo tanto, también una composición polimérica, tal como arriba se ha descrito, la cual está caracterizada porque ella contiene la composición estabilizadora en una proporción de 0,1 a 20% en peso.

De manera preferida, una composición polimérica conforme al invento contiene como polímero halogenado por lo menos en ciertas proporciones un PVC, siendo la proporción de PVC en particular por lo menos de aproximadamente 20, de manera preferida por lo menos de aproximadamente 50% en peso, por ejemplo por lo menos de aproximadamente 80 o por lo menos de aproximadamente 90% en peso.
60

El presente invento se refiere también a un procedimiento para la estabilización de espumas de polímeros halogenados de acuerdo con la reivindicación 10, en el cual un polímero halogenado o una mezcla de dos o más polímeros halogenados o una mezcla de uno o varios polímeros halogenados y de uno o varios polímeros exentos de halógeno se mezcla con un agente de expansión y con una composición estabilizadora, que contiene por lo menos una sal de un oxiácido halogenado.
65

ES 2 310 252 T3

La mezcladura de polímeros, del agente de expansión o de una mezcla de agentes de expansión, y de la composición estabilizadora restante que contiene por lo menos una sal de un oxiácido halogenado, se puede efectuar fundamentalmente en cualquier momento arbitrario, antes de o durante la elaboración del polímero. Así, la composición estabilizadora se puede añadir, por ejemplo al polímero presente en forma de polvo o de granulado, antes de la elaboración. Sin embargo es asimismo posible añadir la composición estabilizadora al polímero o a los polímeros en un estado reblandecido o fundido, por ejemplo durante la elaboración en un extrusor como una emulsión o una dispersión, como una mezcla pastosa, como una mezcla seca, o como una solución o como una masa fundida.

Una composición polimérica conforme al invento se puede llevar de una manera conocida a una forma deseada. Apropriados procedimientos son, por ejemplo, los procedimientos empleados usualmente para la producción de materiales espumados o de cuerpos moldeados con núcleos espumados.

Una composición polimérica conforme al invento se puede elaborar cuerpos moldeados espumados. Son objeto del presente invento, por lo tanto, también cuerpos moldeados espumados, que contienen por lo menos una composición estabilizadora de acuerdo con el invento o una composición polimérica conforme al invento.

El concepto de "cuerpo moldeado espumado" abarca, dentro del marco del presente invento, fundamentalmente todas las estructuras tridimensionales, que se pueden producir a partir de una composición polimérica espumada conforme al invento. El concepto de "cuerpo moldeado espumado" abarca dentro del marco del presente invento, por ejemplo, piezas componentes de automóviles, por ejemplo piezas componentes de automóviles tales como se emplean en el recinto interno del automóvil, en el recinto del motor o en las superficies exteriores, perfiles de estanqueidad, tubos, perfiles de construcción, forros (en inglés sidings), planchas o materiales concomitantemente extrudidos con un núcleo reciclado. Otros ejemplos de cuerpos moldeados que se pueden producir a partir de una composición polimérica conforme al invento son cueros artificiales, revestimientos de suelos, revestimientos de materiales textiles, papeles pintados de pared, revestimientos de bobinas (en inglés coil-coatings) o como protección de bajos para vehículos automóviles.

Es objeto del presente invento también la utilización de una composición estabilizadora de acuerdo con el invento o de una composición estabilizadora preparada conforme al invento o de una composición polimérica arriba descrita, para la producción de cuerpos moldeados poliméricos espumados.

El invento es explicado seguidamente con mayor detalle mediante unos Ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1

Preparación del perclorato

7,14 g de una solución acuosa de perclorato de sodio al 70% en peso en agua se hicieron reaccionar con una mezcla de 6,66 g de óxido de calcio (tamaño de partículas D_{50} : 14,5 μm) y de 36,2 g de hidróxido de calcio (tamaño de partículas D_{50} : 6,5 μm) (Combinación 1). Una investigación en microscopio electrónico de la mezcla no pudo detectar ningún cristalito inequívoco de perclorato de sodio. La fotografía de un difractograma de rayos X no mostró ningún reflejo a $2\theta = 25,14^\circ$, con lo cual se pudo detectar la ausencia de un perclorato de sodio cristalino con un tamaño de cristalitas de más que 5 nm.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 310 252 T3

Ejemplo 2

Preparación de composiciones poliméricas de acuerdo con el invento y de composiciones comparativas sin ningún perclorato y/o sin ningún agente de expansión

5 A partir de un poli(cloruro de vinilo) (Solvic 258 RB), de una mezcla de Baerorapid 30 FD (agente coadyuvante de tratamiento = processing aid, sobre la base de un acrilato), de una zeolita, de Ceasit SW (estearato de calcio), de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, de una cera de parafina, de una cera de PE, de una cera de PE oxidada y del perclorato preparado según el Ejemplo 1, se produjeron, mediando utilización parcial de 4 diferentes agentes de expansión adicionales, las mezclas
10 que se exponen en la Tabla 1:

Material en bruto	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Solvic ¹	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Greda	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
SKR ²	4,35	4,35	4,35	4,35	4,35	4,35	4,35	4,35	4,35	4,35
Perclorato ³				0,10	0,10	0,10			0,10	0,10
ADCA ⁴		0,14			0,14			0,14		0,14
Agente de expansión			0,14			0,14				
Zinkum	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20				
BGAC ⁵							0,20	0,20	0,20	0,20

30 1 = un poli(cloruro de vinilo)
2 =
1 parte en peso de Baerorapid 30 FD (coadyuvante de tratamiento, sobre la base de un acrilato)
35 0,75 partes en peso de una zeolita,
0,6 partes en peso de Ceasit SW (estearato de calcio)
40 0,2 partes en peso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$
0,7 partes en peso de una cera parafina
0,8 partes en peso de una cera de PE
0,3 partes en peso de una cera de PE oxidada,
45 en cada caso referidas a 100 partes de un PVC (phr)
3 = perclorato de Na, soportado sobre $\text{Ca}(\text{OH})_2$
4 = diamida de ácido azodicarbónico
50 5 = bis-(3-amino-crotonato de butilenglicol)

La elaboración se efectúa en todos los casos en un mezclador con sistemas de calefacción y refrigeración 101.

ES 2 310 252 T3

Ejemplo 3

Investigación de las composiciones procedentes del Ejemplo 2

- 5 Mediando utilización de un termostato de bloque metálico de la entidad Liebisch, se investigaron las composiciones poliméricas expuestas en el Ejemplo 2. En tal caso, por cada composición se produjeron tres trozos de muestra con una masa de (50 ± 5) mg y se investigaron a una temperatura de ensayo de $(200 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ en lo que se refiere a su estabilidad térmica de acuerdo con la norma DIN VDE 0472 parte 614 (ensayo con HCl).
- 10 En la siguiente Tabla 2 se indican los valores individuales determinados de esta manera de los tiempos de estabilidad así como los valores medios de los tiempos de estabilidad de los tres trozos de muestra.

Muestra n°	Tiempo de estabilidad 1 [min]	Tiempo de estabilidad 2 [min]	Tiempo de estabilidad 3 [min]	Valor medio [min]
1	13	13	13	13
2	9	9	9	9
3	11	11	11	11
4	15	15	15	15
5	11	12	3	12
6	12	13	13	13
7	13	13	13	13
8	9	10	10	10
9	18	18	18	18
10	16	16	17	16

ES 2 310 252 T3

Ejemplo 4

Preparación de composiciones poliméricas de acuerdo con el invento y de composiciones comparativas sin ningún perclorato y/o sin ningún agente de expansión y/o otras sustancias aditivas

5 A partir de un poli(cloruro de vinilo) (Solvic 258 RB), de una mezcla de Baerorapid 30 FD (agente coadyuvante de tratamiento, sobre la base de un acrilato), de una zeolita, de Ceasit SW (estearato de calcio), de Ca(OH)₂, de una cera de parafina, de una cera de PE, un cera de PE oxidada y del perclorato preparado de acuerdo con el Ejemplo 1, se prepararon, mediando utilización de 2 agentes de expansión adicionales diferentes, las mezclas expuestas en la
10 Tabla 1. Como sustancias aditivas opcionales están contenidos en parte el Zinkum SW F y el bis-3-amino-crotonato de butilenglicol.

Material en bruto	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
15 Solvic ¹	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Greda	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
SKR ²	4,35	4,35	4,35	4,35	4,35	4,35	4,35	4,35	4,35	4,35
20 Perclorato ³						0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Azodicarbonamida*		0,14					0,14			
Azodicarbonamida*			0,14					0,14		
25 Agente de expansión*				0,14					0,14	
ADCA ⁴					0,14					0,14

30 1 = un poli(cloruro de vinilo)
2 =
1 parte en peso de Baerorapid 30 FD (coadyuvante de tratamiento, sobre la
35 base de un acrilato)
0,75 partes en peso de una zeolita,
0,6 partes en peso de Ceasit SW (estearato de calcio)
40 0,2 partes en peso de Ca(OH)₂
0,7 partes en peso de una cera de parafina
0,8 partes en peso de de una cera de PE
45 0,3 partes en peso de una cera de de PE oxidada,
en cada caso referidas a 100 partes de un PVC (phr)
3 = perclorato de Na soportado sobre Ca(OH)₂
4 = amida de ácido azodicarbónico
50 * = agentes de expansión que contienen azodicarbonamida, usuales en el
comercio de diferentes fabricantes

55 El tratamiento se efectúa en todos los casos en un mezclador con sistemas de calefacción y refrigeración 101.

60

65

ES 2 310 252 T3

Ejemplo 5

Investigación de las composiciones del Ejemplo 4

- 5 Mediando utilización de un termostato de bloque metálico de la entidad Liebig, se investigaron las composiciones poliméricas expuestas en el Ejemplo 4. En tal caso, por cada composición se produjeron tres trozos de muestra con una masa de (50 ± 5) mg y se investigaron a una temperatura de ensayo de $(200 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ en lo que se refiere a su estabilidad térmica de acuerdo con la norma DIN VDE 0472 parte 614 (ensayo con HCl).
- 10 En la siguiente Tabla 4 se indican los valores individuales determinados de esta manera de los tiempos de estabilidad así como los valores medios de los tiempos de estabilidad de los tres trozos de muestra.

Muestra n°	Tiempo de estabilidad 1 [min]	Tiempo de estabilidad 2 [min]	Tiempo de estabilidad 3 [min]	Valor medio [min]
1	12	12	14	13
2	7	7	8	7
3	9	9	10	9
4	9	9	10	9
5	7	7	7	7
6	18	18	18	18
7	14	14	14	14
8	15	15	15	15
9	14	14	15	14
10	12	13	14	13

REIVINDICACIONES

5 1. Composición estabilizadora para espumas de polímeros halogenados, que contiene por lo menos una sal de un
oxiácido halogenado y por lo menos un agente de expansión, siendo la proporción de ambos componentes en común
por lo menos de 0,1% en peso, referida al peso total de la composición estabilizadora, y conteniendo la composición
estabilizadora la por lo menos una sal de un oxiácido halogenado en una proporción situada en el intervalo de 0,01
a 50% en peso, y el por lo menos un agente de expansión en una proporción situada en el intervalo de 0,5 a 50% en
10 peso, en cada caso referida al peso total de la composición estabilizadora, estando **caracterizada** esta composición
porque, referido al contenido total de la sal de un oxiácido halogenado, ella contiene menos de 10% de cristalitos de
la sal con un tamaño de cristalitos de más que 3 μm .

15 2. Composición estabilizadora de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque el agente de expansión
es azodicarbonamida.

3. Composición estabilizadora de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizada** porque la compo-
sición contiene por lo menos un compuesto que se basa en un ácido β -amino-carboxílico insaturado en α,β .

20 4. Composición estabilizadora de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, estando **caracterizada** esta com-
posición porque ella está esencialmente exenta de agentes estabilizadores con un contenido de metales pesados.

25 5. Procedimiento para la preparación de una composición para espumas de polímeros halogenados de acuerdo con
la reivindicación 1, en el cual se mezclan entre sí una sal de un oxiácido halogenado y por lo menos un agente de
expansión, de tal manera que la composición resultante a partir de la mezcladura contenga de 0,5 a 50% en peso del
por lo menos un agente de expansión y de 0,01 a aproximadamente 50% en peso de la sal de un oxiácido halogenado,
en cada caso referido al peso total de la composición, y siendo la proporción de ambos componentes en común por lo
menos de 0,1% en peso, referida al peso total de la composición estabilizadora.

30 6. Composición polimérica que contiene por lo menos un polímero halogenado y una composición estabilizadora
de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 a 4 o una composición estabilizadora producida de acuerdo con un
procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6.

35 7. Composición polimérica de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizada** porque ella contiene la composición
estabilizadora en una proporción de 0,1 a 20% en peso.

40 8. Utilización de una sal de un oxiácido halogenado o de una mezcla de dos o más de tales sales, en una composición
para la estabilización de una composición polimérica, que contiene por lo menos un polímero halogenado y de 0,1
a 10% en peso de un agente de expansión, conteniendo la composición, referido al contenido total de la sal de un
oxiácido halogenado, menos de 10% de cristalitos de la sal con un tamaño de cristalitos de más que 3 μm .

45 9. Utilización de una composición estabilizadora de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 o de una com-
posición estabilizadora producida de acuerdo con la reivindicación 5 o de una composición polimérica de acuerdo con
una de las reivindicaciones 6 ó 7, para la producción de cuerpos moldeados poliméricos espumados.

50 10. Procedimiento para la estabilización de poliméricos halogenados, en el cual se mezclan un polímero halogenado
o una mezcla de dos o más polímeros halogenados o una mezcla de uno o varios polímeros halogenados y de uno o
varios polímeros exentos de halógenos, con una composición estabilizadora de acuerdo con una de las reivindicaciones
1 a 4, o con una composición estabilizadora producida de acuerdo con la reivindicación 5, conteniendo la composición
estabilizadora, referido al contenido total de la sal de un oxiácido halogenado, menos de 10% de cristalitos de la sal
con un tamaño de cristalitos de más que 3 μm .

55 11. Cuerpo moldeado espumado, que contiene por lo menos una composición estabilizadora de acuerdo con una
de las reivindicaciones 1 a 4, o una composición estabilizadora producida de acuerdo con la reivindicación 5 o una
composición polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 y 7.

60

65