



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

**ESPAÑA** 

① Número de publicación: 2 360 161

(51) Int. Cl.:

CO8K 3/00 (2006.01) CO8K 5/00 (2006.01) C08L 27/06 (2006.01)

Т3

- 96 Número de solicitud europea: 08785341 .2
- 96 Fecha de presentación : **04.08.2008**
- Número de publicación de la solicitud: 2178959 97 Fecha de publicación de la solicitud: 28.04.2010
- 54 Título: Sistema estabilizante para polímeros que contienen halógeno.
- (30) Prioridad: **10.08.2007 DE 10 2007 037 795**

(73) Titular/es: NABALTEC AG. Alustrasse 50-52 92421 Schwandorf, DE

- (45) Fecha de publicación de la mención BOPI: 01.06.2011
- (72) Inventor/es: Wehner, Wolfgang y Dave, Trupti
- (45) Fecha de la publicación del folleto de la patente: 01.06.2011
- (74) Agente: Carpintero López, Mario

ES 2 360 161 T3

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

## **DESCRIPCIÓN**

Sistema estabilizante para polímeros que contienen halógeno.

### **Descripción**

5

10

15

25

30

40

La presente invención se refiere a sistemas estabilizantes para polímeros que contienen halógeno así como a composiciones y objetos que contienen los sistemas estabilizantes y al uso de los sistemas y composiciones.

De forma conocida, los plásticos que contienen halógeno con la carga térmica durante el procesamiento o el uso a largo plazo tienden a reacciones indeseadas de descomposición y degradación. Este problema puede resolverse mediante el uso de estabilizantes que contienen metal, que se añaden a los polímeros que contienen halógeno antes o durante el procesamiento. A los estabilizantes conocidos pertenecen estabilizantes de bario-cadmio, plomo, organoestaño, bario-cinc y calcio-cinc. Sin embargo, todos estos grupos de estabilizantes contienen metales pesados, lo que es desventajoso desde el punto de vista de su compatibilidad con el medio ambiente.

Por dichos motivos, en los últimos años se elaboraron cada vez más los denominados sistemas orgánicos exentos de metales pesados, que incluso ya se comercializan. Éstos se tienen que asignar a los estabilizantes sólidos y por motivos de respeto al medio al ambiente se comercializan en gran parte en forma compactada. Estos sistemas de base orgánica son mezclas de varios componentes, cuyo constituyente principal la mayoría de las veces se tiene que asignar al grupo de sustancias de las hidrotalcitas (hidroxicarbonatos de magnesio-aluminio).

Sin embargo, esta clase de compuestos es relativamente cara en su preparación, debido a la materia prima. La producción además está asociada debido a las sales de magnesio y aluminio que se tienen que usar a una considerable carga de aguas residuales.

Se describen composiciones de hidrotalcita o hidrocalumita (catoita) exentas de metales pesados con función de termoestabilizante de PVC, por ejemplo, en los documentos EP 1 046 668 B1 y EP 0930 332 B1.

Por tanto sigue requiriéndose la búsqueda de sustancias más económicas, cuyas síntesis además deben proteger los recursos y ser compatibles con el medio ambiente. Los monocarbonato-hidroxodialuminatos de calcio son atractivos debido a los precios de sus materias primas como termoestabilizantes de PVC. Sin embargo, su preparación industrial está asociada con una gran complejidad. En la Solicitud de Patente Alemana con el Nº de solicitud DE 10 2006 055214.8 se describe un procedimiento para la preparación de esta clase de compuestos. Este procedimiento posibilita una preparación económica y respetuosa con el medio ambiente, ya que se usan materias primas económicas y se producen solamente pequeñas cargas de aguas residuales.

Además se conocen complejos internos de trietanolamina-metal que son polímeros de coordinación como aditivos para polímeros sintéticos por el documento WO-A 2006/0136191.

A pesar de los sistemas estabilizantes existentes sigue habiendo una necesidad de sistemas alternativos que puedan presentar propiedades estabilizantes mejoradas así como las ventajas que se han mencionado anteriormente.

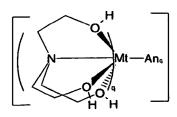
Un objetivo de la presente invención, por tanto, consiste en proporcionar tales sistemas estabilizantes.

35 El objetivo se resuelve mediante un sistema estabilizante para polímeros que contienen halógeno que contiene como componente (A) monocarbonato-hidroxodialuminato de calcio de la fórmula (A)

$$Ca_mAl_2(OH)_{6+2(m-1)}CO_{3^*} n H_2O$$
 (A),

en la que m = de 3,8 a 4,2 y n = de 0 a 3 y

como componente (B) un polímero de coordinación catena-2,2,',2"-nitrilotrisetanol-perclorato de litio o sodio (B1) con una unidad monomérica de la fórmula



(B1),

en la que Mt = Li o Na, An = OCIO<sub>3</sub> y q = 1 y/o un perclorato de amonio o fosfonio cuaternario o ternario (B2).

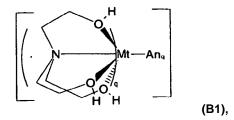
Se encontró, de hecho, que la combinación de los componentes (A) y (B) conduce a un aumento del efecto

termoestabilizante particularmente en PVC. Éste se sigue aumentando por la adición de componentes (C).

En el caso de los componentes (A) se trata de monocarbonato-hidroxodialuminato de calcio de la fórmula (A). Su preparación está descrita, por ejemplo, en la Solicitud de Patente Alemana con el Nº de solicitud DE 10 2006 055214.8.

5 El componente (B) presenta los compuestos (B1) y/o (B2).

Los compuestos (B1) son polímeros de coordinación y poseen la unidad monomérica



con Mt = Li o Na,  $An = OCIO_3 y q = 1$ .

Éstos como tales así como su preparación están descritos en el documento WO-A 2006/0136191.

10 En el caso de los compuestos (B2) se trata de percloratos de amonio o fosfonio cuaternarios o ternarios.

Éstos son preferentemente percloratos de la fórmula  $R^1R^2_3XCIO_4$ , en la que X es P o N,  $R^1$ , H o  $R^2$  y cada  $R^2$  independientemente entre sí un resto hidrocarburo saturado o insaturado, ramificado o no ramificado cíclico o acíclico o tanto cíclico como acíclico con 1 a 20 átomos de carbono.

Estas sales cuaternarias se pueden obtener mediante la metátesis aniónica de percloratos alcalinos (la mayoría de las veces el compuesto de sodio) con sales cuaternarias de amonio o fosfonio (la mayoría de las veces halogenuros o nitratos) en agua, produciéndose los percloratos de tipo onio cuaternarios como precipitados que se pueden filtrar. Los percloratos de tipo onio ternarios se preparan mediante protonación de las aminas terciarias o fosfanos con ácido perclórico acuoso.

Preferentemente, el componente (B) presenta una proporción del 1 al 10% en peso con respecto al componente (A).

Además, el sistema estabilizante de acuerdo con la invención puede contener adicionalmente componentes (C), representando éstos compuestos orgánicos que contienen nitrógeno o hidróxido de calcio.

En este sentido se prefiere que el componente (C) contenga compuestos orgánicos que contienen nitrógeno (C), que son cianoacetil-ureas sustituidas (C-1), 6-aminouracilos sustituidos (C-2, C-3, C-4, C-5 y C-6), mono- o poli-1,4-dihidropiridinas sustituidas (C-7) y ésteres de ácido 3-aminocrotónico (C-8) y presentan las siguientes estructuras:

\* = la estructura de la poli-1,4-dihidropiridina sustituida se describe en el documento WO2006/0136191,

en las que

5  $R^3$  = representa alquilo  $C_1$  -  $C_{20}$ , alquenilo  $C_3$  -  $C_6$ , fenilalquilo  $C_7$  -  $C_9$ , fenilo no sustituido o sustituido con 1 a 3 grupos alquilo  $C_1$  -  $C_4$ , alcoxi  $C_1$  -  $C_4$  o hidroxi y  $\mathbf{R}_{\perp}^4 = \mathbf{R}^3$  o H.

 $extbf{R}_{_{2}}^{5}$  = H o hidroxialquilo  $extbf{C}_{2}$  -  $extbf{C}_{4}$ , hidroxifenilo, alcoxifenilo  $extbf{C}_{1}$  -  $extbf{C}_{4}$ 

 $R^6$  = alquilo  $C_1$  -  $C_{20}$   $R^7$  = H o los restos alquilo  $C_1$  -  $C_{14}$ , alquenilo  $C_2$  -  $C_4$ , cicloalquilo eventualmente sustituido con  $C_4$  -  $C_8$ , arilo  $C_6$  -  $C_{10}$ , 10 alcarilo C<sub>7</sub> - C<sub>10</sub>, aralquilo C<sub>7</sub> - C<sub>10</sub>, -CH<sub>2</sub>-O-R<sup>9</sup>, con

R9 = resto alquilo C1 - C10 o resto alquenilo C2 - C4 o cicloalquilo C4 - C8 que contiene eventualmente un anillo

R<sup>8</sup> = alquileno C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub> no ramificado o ramificado, que puede estar interrumpido por 1 a 4 átomos de O o S y/o 15 sustituido con 1 a 4 grupos OH o dimetilolciclohexan-1,4-diilo, polietilen(o -propilen)glicol- $\alpha$ ,  $\omega$ -diilo (preferentemente poli = tetra a deca), poligliceril -α-ω-diilo (preferentemente poli = tetra a deca) o glicerin-triilo, trimetiloletan(o propan)-triilo, pentaeritrit-tri(o -tetra)ilo, bistrimetiloletan(o -propan)-tri(o-tetra)ilo, diglicerin-tri(o tetra)ilo, tetrit-tetrailo, triglicerin-tri(o -tetra, -penta)ilo, pentit-pentailo, dipentaeritrit-penta(o -hexa)ilo y hexit-hexailo; y

```
p = 2-6.
```

5

10

15

20

40

50

Se prefiere particularmente que la cianacetilurea sustituida sea 1,3-dimetil-cianacetilurea, el 6-aminouracilo sustituido, 1,3-dimetil 6-aminouracilo, 1,3-dialil 6-aminouracilo o un 5,5'-[alquiliden C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>]-bis-1,3-dimetil-6-aminouracilo, la 1,4-dihidropiridina sustituida, 2,6-dimetil-3,5-bis-carboxilauril-1,4-dihidropiridina y el éster de ácido 3-aminocrotónico, bis-3-aminocrotonato de 1,4-butandiilo o 3-aminocrotonato de 2,2'-tio-bis-etandiilo.

Las clases de sustancias **(C-1)** a **(C-6)** están descritas con más detalle en los documentos EP 0768 336, EP 1 510 545, EP 0 967 209, EP 0 967 208, EP 0 962 491 y EP 1 044 968.

Se prefieren particularmente los siguientes compuestos como componentes (A) a (C).

- (A): monocarbonato-dodecahidroxodialuminato de tetracalcio así como sus hidratos
- (B): catena-2,2',2"-nitrilotrisetanol-perclorato de sodio

(C):

- (C-1) 1,3-dimetil-cianacetilurea
- (C-2) 1-[alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>22</sub>]- o 1-bencil-6-aminouracilo
- (C-3) bis-1,3-alquilo C<sub>1</sub> C<sub>22</sub>- o 1,3-dibencil-6-aminouracilo
- (C-4) 6-[2-hidroxietilamino]-, 6-[2(3,4)-hidroxianilino]- o 6-[2(3,4)-met(et)oxianilino]-1,3-dimetiluracilo
- (C-5) 5,5'-[alquiliden C<sub>4</sub> C<sub>18</sub>]-bis-1,3-dimetil-6-aminouracilo
- (C-6) 1-metil(fenil, bencil)-3-[2-hidroxibutil]-6-aminouracilo o 1-metil(fenil, bencil)-3-[2-hidroxi-2-aliloxietil]-6-aminouracilo
- (C-7) 2,6-dimetil-3,5-bis-carboxilauril-1,4-dihidropiridina
- (C-8) bis-3-aminocrotonato de 1,4-butandiilo o 3-aminocrotonato de 2,2'-tio-bis-etandiilo.

## En (C) se prefieren particularmente:

```
1,3-dimetil-6-aminouracilo, 1,3-dibencil-6-aminouracilo (C-3),
```

- 1,3-dimetil-6-[2-hidroxianilino]-uracilo (C-4),
- 5,5'-pentiliden-bis-1,3-dimetil 6-aminouracilo,
- 25 5,5'-hexiliden-bis-1,3-dimetil 6-aminouracilo,
  - 5,5'-heptiliden-bis 1,3-dimetil-6-aminouracilo,
  - 5,5'-octiliden-bis 1,3-dimetil 6-aminouracilo,
  - 5,5'-undeciliden-bis-1,3-dimetil 6-aminouracilo o
  - 5,5'-dodeciliden-bis-1,3-dimetil 6-aminouracilo (C-5),
- 30 1-metil-3-[2-hidroxibutil]-6-aminouracilo o
  - 1-bencil-3-[2-hidroxibutil]-6-aminouracilo (C-6),
  - 2,6-dimetil-3,5-bis-carboxilauril-1,4-dihidropiridina (C-7) y

bis-aminocrotonato de 1,4-butandiilo o

bis-aminocrotonato de 2,2'-tiodietanoldiilo (C-8),

35 hidróxido de calcio.

Eventualmente, el sistema estabilizante de acuerdo con la invención puede presentar otros aditivos, tales como:

- hidróxido de magnesio y jabones de metales alcalinotérrenos
- polioles y alcoholes de azúcar o tris-hidroxialquil-isocianuratos
- ésteres de ácido fosforoso (fosfitos)
- compuestos glicidílicos y ésteres de ácidos grasos epoxidados
- aminas impedidas estéricamente (HALS) y aminoalcoholes
- β-dicetonas y β-cetoésteres
- antioxidantes
- absorbedores de UV y fotoprotectores
- 45 blanqueadores ópticos
  - antiestáticos
  - biocidas
  - pigmentos
  - cargas
  - agentes de expansión
  - lubricantes
  - plastificantes

Un objeto adicional de la presente invención es por tanto una composición de acuerdo con la invención que presenta además uno o varios de estos compuestos.

Preferentemente, el sistema estabilizante de acuerdo con la invención contiene adicionalmente al menos un antioxidante y/o un alcohol seleccionado entre polioles, alcoholes de azúcar y tris-hidroxialquil-isocianuratos o aminoalcoholes.

Hidróxidos y jabones de metales alcalinotérreos

Se prefieren hidróxido de calcio y estearato de calcio.

Polioles y alcoholes de azúcar

5

10

15

20

25

30

35

45

Como compuestos de este tipo se consideran, por ejemplo: pentaeritrita, dipentaeritrita, tripentaeritrita, trimetiloletano, bistrimetilolpropano, inositol, alcohol polivinílico, bistrimetiloletano, trimetilolpropano, sorbitol, maltitol, isomaltitol, Lycasin, manitol, lactosa, leucrosa, tris-(hidroxietil)isocianurato (THEIC), palatinitol, tetrametilocioloexanol, tetrametilolciclopentanol, tetrametilolpiranol, glicerina, diglicerina, poliglicerina, tiodiglicerina o  $1-O-\alpha-D$ -glicopiranosil-D-manitol-dihidrato. Se prefieren los alcoholes disacarídicos. También se usan jarabes de poliol tales como jarabe de sorbitol, manitol y maltitol. Los polioles pueden aplicarse en una cantidad, por ejemplo, de 0,01 a 20, de forma apropiada de 0,1 a 20 y particularmente de 0,1 a 10 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de PVC. Se prefiere el tris-(hidroxietil)isocianurato.

Ésteres de ácido fosforoso (fosfitos)

Son ejemplos de esto el fosfito de trioctilo, tridecilo, tridodecilo, tritridecilo, tripentadecilo, trioleilo, tristearilo, trifenilo, trilaurilo, tricresilo, tris-nonilfenilo, tris-2,4-*t*-butil-fenilo o triciclohexilo. Son otros fosfitos adecuados fosfitos de arildialquilo o alquil-diarilo mezclados de forma diferente tales como bis-2,4-di-*t*-butil-fenilfosfito de fenildioctilo, fenildidecilo, fenilditridecilo, fenilditeradecilo, fenildipentadecilo, octildifenilo, decildifenilo, undecildifenilo, dodecildifenilo, tridecildifenilo, tetradecildifenilo, pentadecildifenilo, oleildifenilo, estearildifenilo y dodecilo. Además también pueden usarse ventajosamente fosfitos de diferentes di- o polioles, por ejemplo, difosfito de tetrafenildipropilenglicol, fosfito de poli(dipropilenglicol)fenilo, difosfito de tetra-isodecil-dipropilenglicol, fosfito de tris-dipropilenglicol, difosfito de tetrametilolciclohexanol-nonilfenilo, difosfito de tetrametilolciclohexanolbutoxietoxi-etilo, difosfito de tetrametilolciclohexanol-nonilfenilo, difosfito de bis-nonilfenil-di-trimetilolpropano, difosfito de bis-2-butoxietil-di-trimetilolpropano, trifosfito de trishidroxietilisocianurat-hexadecilo, difosfito de didecilpentaeritrita, difosfito de distearilpentaeritrita, difosfito de bis-2,4-di-*t*-butilfenilpentaeritrita, así como mezclas de estos fosfitos y mezclas de fosfitos de arilo/alquilo de la composición estadística (H<sub>19</sub>C<sub>9</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)O<sub>1,5</sub>P(OC<sub>12,13</sub>H<sub>25,27</sub>)<sub>1,5</sub> o (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-)<sub>2</sub>P(i-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O), (H<sub>19</sub>C<sub>9</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)O<sub>1,5</sub>P(OC<sub>9,11</sub>H<sub>19,23</sub>)<sub>1,5</sub>. Son ejemplos técnicos Naugard P, Mark CH300, Mark CH301, MarkCH302 y MarkCH55 (fabricante Chemtura Corp. EE.UU). Los fosfitos orgánicos pueden aplicarse en una cantidad, por ejemplo, de 0,01 a 10, de forma apropiada de 0,05 a 5 y particularmente de 0,1 a 3 partes en peso, con respecto a 100 en partes en peso de PVC.

Un sistema estabilizante de acuerdo con la invención puede contener los compuestos de fosfito descritos en una cantidad de hasta aproximadamente el 30% en peso, particularmente hasta aproximadamente el 10% en peso.

Compuestos glicidílicos y ésteres de ácidos grasos epoxidados

Son ejemplos de compuestos epoxídicos aceite de soja epoxidado, aceite de oliva epoxidado, aceite de lino epoxidado, aceite de ricino epoxidado, aceite de cacahuete epoxidado, aceite de maíz epoxidado y aceite de semilla de algodón epoxidado.

Son ejemplos de compuestos glicidílicos compuestos con el grupo glicidilo:

estando unido el mismo directamente a átomos de carbono, oxígeno, nitrógeno o azufre y en el que  $R_3$  y  $R_5$  son ambos hidrógeno,  $R_4$  es hidrógeno o metilo y n=0 o en el que  $R_3$  y  $R_5$  de forma conjunta significan -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- o -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- $R_4$  entonces es hidrógeno y n=0 ó 1.

40 I) Ésteres glicidílicos y β-metilglicidílicos que se pueden obtener mediante transformación de un compuesto con al menos un grupo carboxilo en la molécula y epiclorhidrina o glicerindiclorhidrina o β-metil-epiclorhidrina. La transformación se realiza de forma apropiada en presencia de bases.

Como compuestos con al menos un grupo carboxilo en la molécula pueden usarse ácidos carboxílicos alifáticos. Son ejemplos de estos ácidos carboxílicos el ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico o ácido linoleico dimerizado o trimerizado, ácido acrílico y metacrílico, ácido caproico, caprílico, pelargónico, ácido láurico, miristínico, palmítico y esteárico.

Sin embargo, también pueden usarse ácidos carboxílicos cicloalifáticos, tales como, por ejemplo, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido tetrahidroftálico, ácido 4-metiltetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico o ácido 4-

### metilhexahidroftálico.

30

40

45

Además pueden usarse ácidos carboxílicos aromáticos, tales como, por ejemplo, ácido benzoico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico o ácido piromelitíco.

- Asimismo también pueden usarse aductos terminados en carboxilo, por ejemplo, de ácido trimelítico y polioles, tales como, por ejemplo, glicerina o 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano. Otros compuestos epoxídicos que se pueden usar en el marco de la presente invención se encuentran en el documento EP 0 56617.
  - II) Éteres glicidílicos o (β-metilglicidílicos) que se pueden obtener mediante transformación de un compuesto con al menos un grupo hidroxi alcohólico y/o grupo hidroxi fenólico libre y una epiclorhidrina sustituida de forma adecuada en condiciones alcalinas o en presencia de un catalizador ácido y tratamiento posterior con álcali.
- Los éteres de este tipo se obtienen, por ejemplo, de alcoholes acíclicos, tales como etilenglicol, dietilenglicol y poli-(oxietilen)-glicoles superiores, propan-1,2-diol o poli-(oxipropilen)-glicoles, propan-1,3-diol, butan-1,4-diol, poli-(oxitetrametilen)-glicoles, pentan-1,5-diol, hexan-1,6-diol, hexan-2,4,6-triol, glicerina, 1,1,1-trimetilolpropano, bistrimetilolpropano, pentaeritrita, sorbitol, así como de poliepiclorhidrinas, butanol, alcohol amílico, pentanol, así como de alcoholes monofuncionales tales como isooctanol, 2-etilhexanol, isodecanol así como mezclas de alcanol C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> y alcanol C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>.
  - Sin embargo, también se obtienen, por ejemplo, de alcoholes cicloalifáticos, tales como 1,3- o 1,4-dihidroxiciclohexano, bis-(4-hidroxiciclohexil)-metano, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano o 1,1-bis-(hidroximetil)-ciclohex-3-eno o poseen núcleos aromáticos tales como *N,N*-bis-(2-hidroxietil)-anilina o *p,p'*-bis-(2-hidroxietilamino)-difenilmetano.
- Los compuestos epoxídicos también pueden obtenerse de fenoles de un solo núcleo, tales como, por ejemplo, de fenol, resorcina o hidroquinona; o se basan en fenoles de varios núcleos tales como, por ejemplo, en bis-(4-hidroxifenil)-metano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dibrom-4-hidroxifenil)-propano, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona o productos de condensación obtenidos en condiciones ácidas de fenoles con formaldehído tales como novolacas de fenol.
- Otros epóxidos terminales posibles son, por ejemplo: glicidil-1-naftiléter, glicidil-2-fenilfeniléter, 2-bifenilglicidiléter, *N*-(2,3-epoxipropil)-ftalimida y 2,3-epoxipropil-4-metoxifeniléter.
  - III) Compuestos (*N*-glicidílicos) que se pueden obtener mediante deshidrocloración de los productos de reacción de epiclorhidrina con aminas que contienen al menos un átomo de amino hidrógeno. En el caso de estas aminas se trata, por ejemplo, de anilina, *N*-metilanilina, toluidina, *n*-butilamina, bis-(4-aminofenil)-metano, *m*-xililendiamina o bis-(4-metilaminofenil)-metano, sin embargo, también *N*,*N*,*O*-triglicidil-*m*-aminofenol o *N*,*N*,*O*-triglicidil-*p*-aminofenol.
  - A los compuestos (*N*-glicidílicos) también pertenecen sin embargo derivados *N,N'*-di-, *N,N',N''*-tri- y *N,N',N'''*-tetraglicidílicos de cicloalquilenureas, tales como etilenurea o 1,3-propilenurea y derivados *N,N'*-diglicidílicos de hidantoínas, tales como de 5,5-dimetilhidantoína o glicolurilo y triglicidilisocianurato.
- IV) Compuestos S-glicidílicos, tales como, por ejemplo, derivados di-S-glicidílicos, que se obtienen de ditioles, tales como, por ejemplo, etan-1,2-ditiol o bis-(4-mercaptometilfenil)-éter.
  - V) Compuestos epoxídicos con un resto de la anterior fórmula, en la que R1 y R3 significan de forma conjunta -CH2-CH2- y n es 0, son bis-(2,3-epoxiciclopentil)-éter, 2,3-epoxiciclopentilglicidiléter o 1,2-bis-(2,3-epoxiciclopentiloxi)-etano. Una resina epoxídica con un resto de la anterior fórmula, en la que R1 y R3 son de forma conjunta -CH2-CH2- y n significa 1, es, por ejemplo, (3',4'-epoxi-6'-metil-ciclohexil)-metiléster de ácido 3,4-epoxi-6-metil-ciclohexancarboxílico.

Son epóxidos terminales adecuados, por ejemplo:

- a) bisfenol-A-diglicidiléteres líquidos tales como Araldit®GY 240, Araldit®GY 250, Araldit®GY 260, Araldit®GY
- b) bisfenol-A-diglicidiléteres sólidos tales como Araldit®GT 6071, Araldit®GT 7071, Araldit®GT 7072, Araldit®GT 6063, Araldit®GT 7203, Araldit®GT 6064, Araldit®GT 7304, Araldit®GT 7004, Araldit®GT 6084, Araldit®GT 1999, Araldit®GT 7077, Araldit®GT 6097, Araldit®GT 7097, Araldit®GT 7008, Araldit®GT 6099, Araldit®GT 6608, Araldit®GT 6609, Araldit®GT 6610 y Epikote® 1002;
- c) bisfenol-F-diglicidiléteres líquidos tales como Araldit®GY 281, Araldit®PY 302, Araldit®PY 306 (BFDGE);
- d) poliglicidiléteres sólidos de tetrafeniletano tales como CG Epoxy Rein®0163;
- e) poliglicidiléteres sólidos y líquidos de novolaca de fenolformaldehído tales como EPN 1138, EPN 1139, GY 1180, PY307 (NODGE);
  - f) poliglicidiléteres sólidos y líquidos de novolaca de o-cresolformaldehído tales como ECN 1235, ECN 1273, ECN 1280, ECN 1299 (NODGE);
  - g) glicidiléteres líquidos de alcoholes tales Shell Glycidylether® 162, Araldit®DY 0390, Araldit®DY 0391;
- 55 h) glicidilésteres líquidos y sólidos de ácidos carboxilícos tales como éster de ácido terefálico Shell Cardura® E,

éster de ácido trimelítico así como sus mezclas Araldit®PY 284 y Araldit® P811;

- i) resinas epoxídicas heterocíclicas sólidas (triglicidilisocianurato) tales como Araldit® PT 810;
- j) resinas epoxídicas cicloalifáticas líquidas tales como Araldit®CY 179;
- k) N,N,O-triglicidiléteres líquidos de p-aminofenol tales como Araldit®MY 0510;
- l) tetraglicidil-4-4'-metilenbenzamina o *N,N,N',N'*-tetraglicidildiamino-fenilmetano tales como Araldit®MY720, Araldit®MY 721.

Preferentemente se usan compuestos epoxídicos con dos grupos funcionales. Sin embargo, también pueden usarse en principio compuestos epoxídicos con uno, tres o más grupos funcionales.

Preferentemente se usan compuestos epoxídicos, sobre todo compuestos diglicidílicos, con grupos aromáticos.

10 Eventualmente también puede usarse una mezcla de diferentes compuestos epoxídicos.

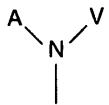
Aminas impedidas estéricamente (HALS) y aminoalcoholes

5

20

25

En el caso de las aminas impedidas estéricamente se trata generalmente de compuestos que contienen el grupo



en el que A y V son independientemente entre sí alquilo C<sub>1-8</sub>, alquenilo C<sub>3-8</sub>, cicloalquilo C<sub>5-8</sub> o fenilalquilo C<sub>7-9</sub> o forman de manera conjunta alquileno C<sub>2-5</sub> interrumpido eventualmente mediante O, NH o CH<sub>3</sub>-N o de una amina impedida estéricamente cíclica, particularmente un compuesto de la serie de las alquil- o polialquilpiperidinas, sobre todo, de las tetrametilpiperidinas que contienen el grupo

Son ejemplos de tales compuestos de polialquilpiperidina los siguientes (en el caso de los compuestos oligoméricos o poliméricos n y r se encuentran en el intervalo 2-200, preferentemente en el intervalo 2-10, particularmente 3-7). Una lista extensa de tales compuestos se encuentra en el documento EP 0 796 888 B1.

En el marco de una forma de realización particularmente preferida de la presente invención se usan como aminoalcoholes compuestos heterocíclicos. Son ejemplos de éstos: productos de transformación de EO, PO y BO de etilen- y propilenureas, ácido parabánico, hidantoínas, ácidos barbitúricos, glicolurilos y ácidos isocianúricos. Se prefiere particularmente en el marco de la presente invención el uso de tris(hidroxietil)isocianurato (THEIC) o tris(hidroxipropil)isocianurato como constituyente del sistema estabilizante de acuerdo con la invención.

El contenido de un sistema estabilizante de acuerdo con la invención en THEIC asciende, por ejemplo, aproximadamente al 0,01 a aproximadamente el 10% en peso.

β-dicetonas y β-cetoésteres

Son compuestos 1,3-dicarbonílicos que se pueden usar compuestos dicarbonílicos lineales o cíclicos. Preferentemente se usan compuestos dicarbonílicos de la fórmula R'<sub>1</sub>CO CHR<sub>2</sub>'-COR'<sub>3</sub> en la que R'<sub>1</sub> significa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>, hidroxialquilo C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, fenilo, fenilo sustituido con OH, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o halógeno, fenilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un grupo -R'<sub>5</sub>-S-R'<sub>6</sub> o -R'<sub>5</sub>-O-R'<sub>6</sub>; R'<sub>2</sub> significa hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo, alquilfenilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>, fenilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> o un grupo -CO-R'<sub>4</sub>; R'<sub>3</sub> tiene uno de los significados indicados para R'<sub>1</sub> o significa alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, R'<sub>4</sub> significa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o

fenilo; R'<sub>5</sub> significa alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> y R'<sub>6</sub> significa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo, alquilfenilo C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub> o fenilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>.

A estos pertenecen las dicetonas que contienen grupos hidroxilo del documento de patente EP 0.346.279 A1 y las oxa- y tiadicetonas en el documento de patente EP 0.307.358 A1 así como los cetoésteres basados en ácido isocianúrico en el documento de patente US 4.339.383.

- 5 R'<sub>1</sub> y R'<sub>3</sub> como alquilo pueden ser particularmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, por ejemplo, metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, *n*-butilo, *terc* butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, decilo, dodecilo u octadecilo. R'<sub>1</sub> y R'<sub>3</sub> como hidroxialquilo representan particularmente un grupo -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OH, en el que n es 5, 6 ó 7.
  - R'<sub>1</sub> y R'<sub>2</sub> como alquenilo pueden significar, por ejemplo, vinilo, alilo, metalilo, 1-butenilo, 1-hexenilo u oleilo, preferentemente alilo.
- 10 R'<sub>1</sub> y R'<sub>3</sub> como fenilo sustituido por OH, alquilo, alcoxi o halógeno pueden ser, por ejemplo, tolilo, xililo, *terc*-butilfenilo, metoxifenilo, etoxifenilo, hidroxifenilo, clorofenilo o diclorofenilo.
  - R'<sub>1</sub> y R'<sub>3</sub> como fenilalquilo son particularmente bencilo. R'<sub>2</sub> y R'<sub>3</sub> como cicloalquilo o alquilcicloalquilo son particularmente ciclohexilo o metilciclohexilo.
- R'<sub>2</sub> como alquilo puede ser particularmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. R'<sub>2</sub> como alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> puede ser particularmente alilo. R'<sub>2</sub> como alquilfenilo puede ser particularmente tolilo. R'<sub>2</sub> como fenilalquilo puede ser particularmente bencilo. Preferentemente R'<sub>2</sub> es hidrógeno. R'<sub>3</sub> como alcoxi puede ser, por ejemplo, metoxi, etoxi, butoxi, hexiloxi, octiloxi, dodeciloxi, trideciloxi, tetradeciloxi u octadeciloxi. R'<sub>5</sub> como alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> es particularmente alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>. R'<sub>6</sub> como alquilo es particularmente alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, por ejemplo, butilo, hexilo, octilo, decilo o dodecilo.

R'<sub>6</sub> como alquilfenil es particularmente tolilo. R'<sub>6</sub> como fenilalquilo es particularmente bencilo.

- 20 Son ejemplos de compuestos 1.3-dicarbonílicos de la anterior fórmula general así como sus guelatos alcalinos. alcalinotérrenos y de cinc acetilacetona, butanoilacetona, heptanoilacetona, estearoilacetona, palmitoilacetona, dibenzoilmetano, 7-terc-noniltioheptanodiona-2,4, benzoilacetona, lauroilacetona, lauroilbenzoilmetano, palmitoilbenzoilmetano, estearoilbenzoilmetano, isooctilbenzoilmetano, 5-hidroxicapronilbenzoilmetano, tribenzoilmetano, bis(4-metilbenzoil)metano, benzoil-p-clorbenzoilmetano, bis(2-hidroxibenzoil)metano, 25 metoxibenzoilbenzoilmetano, bis (4-metoxibenzoil)metano, 1-benzoil-1-acetilnonano, benzoil-acetilfenilmetano, estearoil-4-metoxibenzoilmetano, bis(4-terc-butilbenzoil)metano, benzoilformilmetano, benzoil-fenilacetilmetano, bisciclohexanoil-metano, di-pivaloil-metano, 2-acetil-ciclo-pentanona, 2-benzoilciclopentanona, éster metilíco, etílico y alilíco de ácido diacetacético, éster metílico y etílico de ácido benzoil-, propionil- y butirilacético, triacetilmetano, éster metílico, etílico, hexílico, octílico, dodecílico u octadecílico de ácido acetacético, éster metílico, etílico, butílico, 30 2-etilhexílico, dodecílico u octadecílico de ácido benzoilacético así como éster de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> de ácido propionil- y butirilacético. Los ésteres etílicos, propílicos, butílicos, hexílicos u octílicos de ácido estearoilacético así como βcetoésteres de varios núcleos tal como se describen en el documento de patente EP-A 0 433 230 y ácido deshidracético así como sus sales de cinc, magnesio o alcalinas. Se prefieren sales de Ca, Mg y Zn de la acetilacetona y del ácido deshidracético.
- Se prefieren particularmente compuestos 1,3-dicetónicos de la anterior fórmula en la que R'<sub>1</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, fenilo, fenilo sustituido con OH, metilo o metoxi, fenilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> o ciclohexilo, R'<sub>2</sub> es hidrógeno y R'<sub>3</sub> tiene uno de los significados indicados para R'<sub>1</sub>. Además a estos pertenecen 2,4-dionas heterocíclicas tales como *N*-fenil-3-acetilpirrolidin-2,4-diona. Otros representantes de esta categoría están descritos en el documento de patente EP 0.734.414 A1. Los compuestos 1,3-dicetónicos se pueden aplicar en una cantidad, por ejemplo, de 0,01 a 10, de forma apropiada de 0,01 a 3 y particularmente de 0,01 a 2 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de PVC.

## Antioxidantes

A estos pertenecen fenoles impedidos estéricamente, tales como monofenoles alguilados, por ejemplo, 2,6-di-tercbutil-4-metilfenol, alquiltiometilfenoles, por ejemplo, 2,4-di-octiltiometil-6-terc-butilfenol, hidroquinonas alquiladas, por 45 ejemplo, 2,6-di-terc-butil-4-metoxifenol, tiodifeniléteres hidroxilados, por ejemplo, 2,2'-tio-bis-(6-terc-butil-4metilfenol), alquiliden-bisfenoles, por ejemplo, 2,2'-metilen-bis-(6-terc-butil-4-metilfenol), compuestos bencílicos, por ejemplo, 3,5,3',5'-tetra-terc-butil-4,4'-di-hidroxidibenciléter, malonatos hidroxibencilados, por ejemplo, dioctadecil-2,2bis-(3,5-di-terc-butil-2-hidroxibencil)-malonato, aromáticos de hidroxibencilo, por ejemplo, 1,3,5-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno, compuestos de triazina, por ejemplo, 2,4-bis-octil-mercapto-6-(3,5-di-terc-butil-50 4-hidroxianilino) 1,3,5-triazina, fosfonatos y fosfonitos, por ejemplo, 2,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencilfosfonato de dimetilo, acilaminofenoles, por ejemplo, anilida del ácido 4-hidroxiláurico, éster del ácido beta-(3,5-di-terc-butil-4hidroxifenil)-propiónico, del ácido beta-(5. terc-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)-propiónico, del ácido beta-(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)-propiónico, éster del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenilacético con alcoholes mono- o multivalentes, amidas del ácido  $\beta$ -(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)-propiónico, por ejemplo, N,N'-bis-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hexametilendiamina, vitamina E (tocoferol) y derivados así como ácido D,L-ascórbico. Los antioxidantes pueden aplicarse en una cantidad, por ejemplo, 0,01 a 10 partes en peso, de forma apropiada de 0,1 a 55 10 partes en peso y particularmente del 0,1 a 5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de PVC.

## Absorbedores de UV y fotoprotectores

Son ejemplos de estos los 2-(2'-hidrofenil)-benzotriazoles, por ejemplo, 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol, 2-hidroxibenzofenonas, ésteres de ácidos benzoicos eventualmente sustituidos, por ejemplo, fenilsalicilato de 4-*terc*-butilo, fenilsalicilatos, acrilatos, compuestos de níquel, diamidas de ácido oxálico, por ejemplo, 4,4'-di-octiloxi-oxanilida, 2,2'-di-octiloxi-5,5'-di-*terc*-butil-oxanilida, 2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazina, por ejemplo, 2,4,6-tris(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-1,3,5-triazina, aminas impedidas estéricamente basadas en tetrametilpiperidina o tetrametilpiperazinona o tetrametilmorfolinona, por ejemplo, sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), succinato de bis(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ilo) así como benzoxazinonas tales como 1,4-bis-benzoxazinonil-benceno.

## 10 Blanqueadores ópticos

5

Son ejemplos de estos bis-benceno(1,4)-oxazoles, fenilcumarinas y bis-estiril-bifenilos tales como 4-metil-7-dietilaminocumarina, 3-fenil-7-(4-metil-6-butoxibenzoxazol)-cumarina, 4,4'-bis-(benzoxazol-2-il)-estilbeno y 1,4-bis(benzoxazol-2-il)-naftalina. Se prefieren soluciones de blanqueadores ópticos en un plastificante, por ejemplo, DOP.

### Antiestáticos

Los antiestáticos se dividen en clases no iónicas (a), aniónicas (b), catiónicas (c) y anfóteras (d). A (a) pertenecen los etoxilatos de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, alquilaminas grasas etoxiladas, dietanolamidas de ácidos grasos y fenoles y alcoholes etoxilados así como monoésteres de ácidos grasos de poliglicol. A (b) pertenecen los alcanosulfonatos grasos alcalinos y sales alcalinas de bis-ésteres de ácidos grasos de ácido fosfórico. A (c) pertenecen las sales de alquilamonio grasas cuaternarias y a (d) pertenecen las alquilbetaínas grasas y las alquilimidazolinbetaínas grasas. Son compuestos preferidos individuales dietanolamida de ácido láurico, miristildietanolamina, octadecil-sulfonato Na y bis-octadecilfosfato Na.

## Biocidas

25

Como biocidas se tienen que mencionar: derivados de isotiazolin-3-ona, tales como 2-*n*-octil-4-isotiazolin-3-ona (OIT) y 4,5-dicloro-2-*n*-octil-4-isotiazolin-3-ona (DCOIT), zeolita de Ag-Zn, *N*-triclorometiltio-4-ciclohexen-1,2-dicarboximida, 2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonil)piridina, 10,10'-oxibisfenoxarsina (OBPA), sales cuartenarias de amonio y fosfonio, 3-yodo-2-propinil-butilcarbamato (IPBC), éster metílico de ácido benzimidazol-2-carbamínico, 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifeniléter, cinc-bis-2-piridintiolat-*N*-óxido (piritiona de cinc) y 1,2-bencisotiazolin-3-ona, *N*-butilbencisotiazolin-3-ona así como 2-(4-tiazolil)-bencimidazol (tiabendazol).

### **Pigmentos**

También adecuados como constituyente del sistema estabilizante de acuerdo con la invención son los pigmentos. Las sustancias adecuadas se conocen por el experto en la materia. Son ejemplos de pigmentos inorgánicos pigmentos de TiO<sub>2</sub> basados en óxido de zirconio, BaSO<sub>4</sub>, óxido de cinc (blanco de cinc) y litoponas (sulfuro de cinc/sulfato de bario), negro de humo, mezclas de negro de humo-dióxido de titanio, pigmentos de óxido de hierro, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (Ti,Ba,Sb)O<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, espinelas tales como azul cobalto y verde cobalto, Cd(S, Se), azul ultramar. Son pigmentos orgánicos, por ejemplo, pigmentos azoicos, pigmentos de ftlalocianina, pigmentos de quinacridona, pigmentos de perileno, pigmentos de diceto-pirrolpirrol y pigmentos de antraquinona. También se prefiere TiO<sub>2</sub> en forma micronizada. Se encuentra una definición y otras descripciones en el "Handbook of PVC Formulating", E. J. Wickson, John Wiley & Sons, New York, 1993.

## Cargas

40 Como cargas se tienen que mencionar: carbonato de calcio, dolomita, sulfato de calcio, talco, caolín, mica, feldespato, nefelina, sienita, wolastonita, sulfato de bario, espato pesado, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, negro de humo y grafito.

## Agentes de expansión

Los agentes de expansión son, por ejemplo, compuestos azo e hidrazo orgánicos, tetrazoles, oxacinas, anhídrido de ácido isatínico, anhídrido de ácido *N*-metilisatínico, así como carbonato sódico y bicarbonato sódico. Se prefieren azodicarbonamida y bicarbonato sódico así como sus mezclas. Se prefieren particularmente anhídrido de ácido isatínico o anhídrido de ácido *N*-metilisatínico especialmente en PVC blando o PVC semiduro.

### Lubricantes

Un sistema estabilizante de acuerdo con la invención puede contener además lubricantes.

Como lubricantes se consideran, por ejemplo: ceras de montana, ésteres de ácidos grasos, ceras de PE y PP, ceras de amida, cloroparafinas, ésteres de glicerina y jabones de metales alcalinotérrenos, además cetonas grasas así como combinaciones de los mismos, tal como se indica en el documento de patente EP 0.259.783 A1.

Un sistema estabilizante de acuerdo con la invención puede contener los lubricantes descritos en una cantidad de hasta aproximadamente el 70% en peso, particularmente hasta aproximadamente el 40% en peso.

### **Plastificantes**

5

10

20

25

30

35

También adecuados como aditivos para el sistema estabilizante de acuerdo con la presente invención son los plastificantes orgánicos. Como plastificantes orgánicos se consideran, por ejemplo, los de los siguientes grupos:

- (i) Ésteres de ácido ftálico, tales como preferentemente ftalato de di-2-etilhexilo, di-iso-nonilo y di-iso-decilo, que también se conocen por las abreviaturas habituales DOP (ftalato de dioctilo, ftalato de di-2-etilhexilo), DINP (ftalato de diisononilo), DIDP (ftalato de diisodecilo)
- (ii) Ésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos, particularmente ésteres de ácido adipíco, azelaico y sebácico, preferentemente adipato de di-2-etilhexilo y adipato de di-iso-octilo
- (iii) Ésteres de ácido trimelítico, por ejemplo, trimelitato de tri-2-etilhexilo, tri-melitato de tri-iso-decilo (mezcla), trimelitato de tri-iso-tridecilo, trimelitato de tri-iso-octilo (mezcla) así como trimelitatos de tri-alquilo  $C_6$ - $C_8$ , tri-alquilo  $C_6$ - $C_{10}$ , tri-alquilo  $C_7$ - $C_9$  y tri-alquilo  $C_9$ - $C_{11}$ ; son abreviaturas habituales TOTM (trimelitato de trioctilo, trimelitato de tri-2-etilhexilo), TIDTM (trimelitato de triisodecilo) y TITDTM (trimelitato de triisotridecilo)
- (iv) Plastificantes epoxídicos; principalmente son ácidos grasos insaturados epoxidados, por ejemplo, aceite de semilla de soja epoxidado
  - (v) Plastificantes de polímero: los materiales de partida más habituales para su preparación son ácidos dicarboxílicos tales como ácido adípico, ftálico, azelaico y sebácico; dioles tales como 1,2-propandiol, 1,3-butandiol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, neopentilglicol y dietilenglicol, (véase tipos ADMEX® de la Velsicol Corp. y PX-811 de Asahi Denka)
  - (vi) Ésteres de ácido fosfórico: una definición de estos ésteres se puede encontrar en el "TASCHENBUCH der Kunststoffadditive" capítulo 5.9.5, págs. 408 412 que se menciona más adelante. Son ejemplos de tales ésteres de ácido fosfórico fosfato de tributilo, fosfato de tri-2-etilbutilo, fosfato de tri-2-etilhexilo, fosfato de tricloroetilo, fosfato de 2-etil-hexil-di-fenilo, fosfato de cresildifenilo, fosfato de resorcin-bis-difenilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tri-2-etilhexilo así como Reofos® 50 y 95 (Química de especialidades Ciba)
  - (vii) Hidrocarburos clorados (parafinas)
  - (viii) Hidrocarburos
  - (ix) Monoésteres, por ejemplo, oleato de butilo, oleato de fenoxietilo, oleato de tetrahidrofurfurilo y ésteres de ácido alquilsulfónico
  - (x) Ésteres de glicol, por ejemplo, benzoatos de diglicol
  - (xi) Ésteres de ácido cítrico, por ejemplo, citrato de tributilo y citrato de acetiltributilo tal como se describe en el documento de patente WO 02/05206
  - (xii) Éster perhidroftálico, -isoftálico y -tereftálico así como ésteres de benzoato de perhidroglicol y diglicol; se prefiere el ftalato de perhidro-diisononilo (Hexamoll® DINCH fabricante BASF) tal como se describe en el documento de patente DE 197.56.913 A1, DE 199.27.977 A1, DE 199.27.978 A1 y DE 199.27.979 A1.
  - (xiii) Plastificantes basados en aceite de ricino (Soft-N-Safe®, fabricante empresa DANISCO)
  - (xiv) Terpolímeros de cetona-etileno-éster Elvaloy<sup>®</sup> KEE, (Elvaloy<sup>®</sup> 741, Elvaloy<sup>®</sup> 742, fabricante empresa DuPont)
- 40 Una definición de estos plastificantes y ejemplos de los mismos se indica en "TASCHENBUCH der Kunststoffadditive", R. Gächter/H. Müller, Carl Hanser Verlag, 3. ed., 1989, capítulo 5.9.6, páginas 412-415, así como en "PVC Technology", W. V. Titow, 4ª. Ed., Elsevier Publ., 1984, páginas 165-170. También se pueden usar mezclas de diferentes plastificantes. Los plastificantes pueden estar contenidos en una cantidad de, por ejemplo, hasta aproximadamente el 99,5% en peso, particularmente hasta aproximadamente el 30% en peso, hasta aproximadamente el 20% en peso o hasta aproximadamente el 10% en peso. En el marco de una forma de realización preferida de la presente invención, el límite inferior para los plastificantes descritos como constituyente de los sistemas estabilizantes de acuerdo con la invención asciende aproximadamente al 0,1% en peso más, por ejemplo, aproximadamente el 0,5% en peso, el 1% en peso, 2% en peso o 5% en peso.
- Las definiciones y ejemplos de otros aditivos tales como modificadores de impacto y adyuvantes de procesamiento, gelificantes, biocidas, desactivadores de metal, agentes retardantes de llama, agentes antiempañamiento así como compatibilizadores están descritos en "Handbuch der Kunststoffadditive", R. Gächter/H. Müller, Carl Hanser Verlag, 3. ed., 1989, así como 4. ed. 2001 y en "Handbook of Polyvinyl Chloride Formulating" E. J. Wickson, J. Wiley & Sons, 1993, así como en "Plastics Additives" G. Pritchard, Chapman & Hall, London, la Ed., 1998. Los modificadores de impacto están descritos además de forma extensa en "Impact Modifiers for PVC", J. T. Lutz/D. L. Dunkelberger, John Wiley & Sons, 1992.

Un objeto adicional de la invención son composiciones que contienen un polímero que contiene cloro y un sistema estabilizante de acuerdo con la invención.

En estas composiciones, los componentes (A) + (B) para la obtención de la estabilización en el polímero que contiene cloro se tienen que usar de forma apropiada en los siguientes intervalos de concentración:

(A) de 0,01 a 30 partes en peso Preferentemente:

(B) de 0,001 a 10 partes en peso De forma particularmente preferente:

(A) de 0,05 a 15 partes en peso

(B) de 0,01 a 5,0 partes en peso De forma muy particularmente preferente:

(A) de 0,1 a 10 partes en peso

(B) de 0,01 a 3,0 partes en peso

con respecto a 100 partes en peso de polímero que contiene halógeno.

Además se prefiere que los compuestos de la fórmula (A) estén presentes en una cantidad de uso de 0,01 a 3,0 phr. preferentemente de 0,05 a 1,5 phr y de forma particularmente preferente de 0,1 a 1,0 phr.

El componente (C) contenido de forma opcional puede usarse en los siguientes intervalos de concentración:

de 0,01 a 10 partes en peso Preferentemente: De forma particularmente preferente: de 0,01 a 5,0 partes en peso De forma muy particularmente preferente: de 0,01 a 2,0 partes en peso

con respecto a 100 partes en peso de polímero que contiene halógeno.

20

25

30

35

40

45

Además se prefiere que el componente (C) esté presente en una cantidad de uso de 0,10 a 10 phr, preferentemente de 0,01 a 5,0 phr y de forma particularmente preferente de 0,01 a 2,0 phr.

Por lo demás, la composición de acuerdo con la invención puede contener evidentemente otros compuestos, que se han mencionado anteriormente como constituyentes del sistema estabilizante de acuerdo con la invención.

10 Un objeto adicional de la presente solicitud, por tanto, es una composición que presenta además al menos uno de los compuestos hidróxido de magnesio y jabones de metales alcalinotérrenos, polioles o alcoholes de azúcar o trishidroxietilisocianurato (THEIC), ésteres de ácido fosforoso, compuestos glicidílicos, ésteres de ácidos grasos epoxidados, aminas impedidas estéricamente (HALS), antioxidantes, absorbedores de UV y fotoprotectores, blanqueadores ópticos, antiestáticos, biocidas, pigmentos, cargas, agentes de expansión, lubricantes, plastificantes, 15 modificadores de impacto y adyuvantes de procesamiento.

Son ejemplos de los polímeros que contienen halógeno a estabilizar los polímeros que contiene cloro, son polímeros, particularmente los del cloruro de vinilo, que es particularmente preferente, así como cloruro de vinilideno, resinas de vinilo que contienen unidades de cloruro de vinilo en su estructura, como copolímeros del cloruro de vinilo y éster de vinilo de ácidos alifáticos, particularmente acetato de vinilo, copolímero del cloruro de vinilo con ésteres del ácido acril- y metacrílico y con acrilnitrilo, copolímero del cloruro de vinilo con compuestos dieno y ácidos dicarboxílicos insaturados o sus anhídridos, como copolímeros de cloruro de vinilo con dietilmaleato, dietilfumarato o anhídrido de ácido maleico, polímeros y copolímeros clorados posteriormente del cloruro de vinilo, copolímeros de cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno con aldehídos insaturados, cetonas y otros, tales como acroleína, crotonaldehído, vinilmetilcetona, vinilmetiléter, vinilisobutiléter y similares; polímeros del cloruro de vinilideno y copolímeros del mismo con cloruro de vinilo y otros compuestos polimerizables; polímeros del vinilcloracetato y diclordiviniléter; polímeros clorados del acetato de vinilo, ésteres poliméricos clorados del ácido acrílico y del ácido acrílico alfa-sustituido; polímeros de estirenos clorados, por ejemplo, dicloroestireno; cauchos de cloro; polímeros clorados del etileno; polímeros y polímeros clorados posteriormente de clorobutadieno y sus copolímeros con cloruro de vinilo, cauchos naturales y sintéticos clorados así como mezclas de los polímeros mencionados entre sí o con otros compuestos polimerizables. En el marco de la presente invención se tiene que entender por PVC también copolimerizados del cloruro de vinilo con compuestos polimerizables tales como acrilnitrilo, acetato de vinilo o ABS, pudiéndose tratar de polimerzados en suspensión, masa o emulsión.

Se prefiere un homopolímero de PVC, también en combinación con poliacrilatos o polimetacrilatos.

Además también se consideran polímeros de injerto de PVC con EVA, ABS v MBS, también copolímeros de injerto de PVC con PMMA. También son sustratos preferidos las mezclas de los homo- y copolimerizados que se han mencionado anteriormente, particularmente homopolimerizados de cloruro de vinilo, con otros polímeros termoplásticos y/o elastoméricos, particularmente combinaciones con ABS, MBS, NBR, SAN, EVA, CPE, MBAS, PMA, PMMA, EPDM y polilactonas, particularmente del grupo ABS, NBR, NAR, SAN y EVA. Las abreviaturas usadas para los copolimerizados son conocidas por el experto en la materia y significan lo siguiente: ABS acrilnitrilobutadieno-estireno; SAN estireno-acrilnitrilo; NBR acrilnitrilo-butadieno; NAR acrilnitrilo-acrilato, EVA etileno-acetato de vinilo. También se consideran particularmente copolimerizados de estireno-acrilnitrilo basados en acrilato (ASA). Se prefieren como componente en este contexto composiciones poliméricas que contienen como componentes (i) y (ii) una mezcla de PVC al 25-75% en peso y el 75-25% en peso de los copolimerizados que se han mencionado. Son de particular importancia como componente las composiciones de (i) 100 partes en peso de PVC y (ii) 0-300 partes en peso de ABS y/o ABS modificado con SAN y 0-80 partes en peso de los copolímeros NBR, NAR y/o EVA, sin embargo, particularmente EVA.

Además, para la estabilización en el marco de la presente invención también se consideran particularmente

reciclados de polímeros que contienen cloro, tratándose en este sentido de los polímeros que se han descrito anteriormente con más detalle, que han experimentado mediante procesamiento, uso o almacenamiento un daño. Se prefiere particularmente el reciclado de PVC. Un uso adicional de las combinaciones de estabilizante de acuerdo con la invención se basa en que al artículo terminado de PVC duro o blando pueden otorgarse propiedades antiestáticas. De este modo es posible reducir el uso de antiestáticos caros. Para esta aplicación se prefiere PVC blando o PVC semiduro.

5

35

40

45

50

55

Un objeto adicional de la invención son objetos tales como elementos de uso (utensilios) que contienen una composición de acuerdo con la invención.

- También se prefiere el uso de artículos de consumo que se caracterizan por una estructura de espuma particularmente fina. Esto se aplica a PVC duro, blando y semiduro. Este aspecto es particularmente importante en papeles pintados y suelos de PVC blando. Normalmente se requieren compuestos de metales pesados tales como estabilizantes de Zn o Sn como impulso para la obtención de una espuma fina. Se encontró sorprendentemente que los complejos internos de TEAP ejercen un efecto de impulso sobre anhídrido de ácido isatínico o *N*-metilisatínico, lo que garantiza la obtención de una estructura de espuma fina.
- También es sorprendente que las propiedades de resistencia eléctrica de un artículo de consumo, que contiene como un componente complejos internos de TEA de la fórmula (B), mejoran drásticamente, lo que se ve que es apropiado particularmente durante la fabricación de cables y aisladores y en aplicaciones en el ámbito de semiconductores.
- Además, estos artículos (principalmente cables) son mejores en el almacenamiento en agua, ya que las formulaciones no contienen jabones de cinc y, por tanto, durante el procesamiento no se produce cloruro de cinc que empeora después de la migración a la superficie de plástico los valores eléctricos.
  - Además, en aplicaciones sensibles a cinc particularmente en el ámbito de PVC blando (por ejemplo, láminas, cubiertas de tejado), que necesitan urgentemente un equipamiento biocida, se pueden añadir fungicidas que contienen cinc, lo que limita fuertemente la aplicación de estabilizantes de calcio-cinc.
- Los compuestos que también se pueden usar así como los polímeros que contienen cloro se conocen generalmente por el experto en la materia y se describen detalladamente en "HANDBUCH DER KUNSTSTOFFADDITIVE", R. Gächter/H. Müller, Carl Hanser Verlag, 3. ed., 1989 y 4. ed. 2001, en los documentos DE 197.41.778 A1 y EP 0.967.245 A1, a los que se hace referencia de este modo expresamente.
- La estabilización de acuerdo con la invención es adecuada tanto para composiciones poliméricas que contienen cloro, que representan composiciones no plastificadas o exentas de plastificante o esencialmente exentas de plastificante, como para composiciones plastificadas. Se prefieren particularmente aplicaciones en PVC duro o PVC semiduro.
  - Las composiciones de acuerdo con la invención son adecuadas particularmente en forma de formulaciones duras para artículos huecos (botellas), láminas de envasado (láminas de embutición profunda), láminas de soplado, láminas para colchoneta ("crash pad") (automóviles), tubos, materiales esponjados, perfiles pesados (marcos de ventanas), perfiles de pared translúcida, perfiles de construcción, láminas, envases de tipo blíster (también producidos de acuerdo con el procedimiento Luvitherm (baja temperatura, perfiles, apartaderos, accesorios, láminas de oficina, envases de margarina, envases de bombones y carcasas de aparatos, aisladores, carcasas de ordenadores y constituyentes de aparatos domésticos así como para aplicaciones electrónicas particularmente en el ámbito de los semiconductores. Éstos son muy particularmente adecuados para la fabricación de perfiles de ventana con un alto grado de blanco y brillo superficial.
  - Otras composiciones preferidas en forma de formulaciones semiduras y blandas son para revestimientos de alambres, aislantes de cables, láminas decorativas, láminas de tejado, materiales esponjados, láminas agroquímicas, mangueras, perfiles de junta, suelos, papeles pintados, piezas de automóviles, láminas blandas, piezas de moldeo por inyección (moldeo por soplado), láminas de oficina y láminas para naves neumáticas. Son ejemplos de la aplicación de las composiciones de acuerdo con la invención como plastisoles juguetes (formas de rotación), cuero sintético, suelos, revestimientos textiles, papeles pintados, revestimientos de bobinas y protección de bajos para vehículos, son ejemplos de aplicaciones de PVC de sinterización de las composiciones de acuerdo con la invención revestimientos de colada con inversión, colada de piezas huecas y bobinas, así como en E-PVC para láminas producidas de acuerdo con el procedimiento Luvitherm. Para más detalles de esto, véase "KUNSTSTOFFHANDBUCH PVC", volumen 2/2, W. Becker/H. Braun, 2. ed. 1985, Carl Hanser Verlag, págs. 1236-1277
  - Un objeto adicional de la presente invención es el uso de un sistema estabilizante de acuerdo con la invención para la estabilización de un polímero que contiene halógeno y el uso de una composición de acuerdo con la invención para la preparación de un objeto de acuerdo con la invención.

## **Ejemplos**

10

20

25

35

## I. Fabricación de las hojas homogeneizadas:

Las mezclas preparadas en las tablas 1.2 (A-2, B-2), 2.1 (C-2, D-2), 3.1 (E-2, F-2) y 4.1 (G-2, H-2, J-2, K-2), 5.1 (L-2, M-2) y 6.1 (N-2, O-2, P-2, R-2) se plastifican en un mecanismo de laminado de medición de laboratorio Collin (Modelo: W100E, BJ: 2005, empresa COLLIN) respectivamente durante 5 minutos (diámetro de cilindro: 110 mm, 10 rpm, fricción: -10%) a la temperatura indicada. Las láminas obtenidas de este modo (grosor 0,3 mm) se suministran a otras mediciones.

## II. Realización de las mediciones de deshidrocloración (DHC):

La DHC es una medida de la disociación de HCl de PVC que tiene lugar bajo esfuerzo térmico. El ácido clorhídrico disociado se lava con gas de nitrógeno en una vasija con agua destilada y en ese lugar se mide el aumento de la conductividad en microsiemens por centrímetro (µS/cm). Como índices sirven los valores de minutos [min] correspondientes que se resumen de forma tabulada. Cuanto mayor es el intervalo de tiempo para conseguir una determinada conductividad, más termoestable es la muestra de PVC.

Tipo de aparato: PVC Thermomat 763 (empresa Metrohm)

Las mediciones se realizan de acuerdo DN 53381 parte 1, procedimiento B: medición de conductividad. 15

Pesada de muestra: Parámetro:  $500 \pm 0.5$  mg (recortes de hoja homogeneizada)

> Temperatura: °C (tal como se indica en los ejemplos)

Caudal: 7 l/h (nitrógeno 5,0) Volumen de absorción: 60 ml (agua VE)

Valoración: t<sub>10</sub>, t<sub>50</sub>, t<sub>200</sub> (conductividad de 10, 50 y 200 μS/cm - indicación

en valores de minutos)

### III. Realización del ensayo de calor estático (SHT):

De las hojas homogeneizadas fabricadas de acuerdo con I se recortan tiras de ensayo (15 mm x 15 mm). Éstas se someten en un horno de rejilla Heraeus a la temperatura indicada hasta una coloración significativa. A continuación se determina el valor de YI (índice de amarillez (yellowness-index)) de acuerdo con DIN 53381 con un colorímetro Spectro-Guide (empresa BYK-GARDNER) y se compara con el valor de YI de la hoja homogeneizada no sometida a esfuerzo (valor de minuto cero). Los resultados se resumen de forma tabulada. Cuanto menor sea el valor de YI en un momento indicado, mejor es el comportamiento del color.

## IV. Realización del ensayo de laminado continuo (DWT):

El ensayo de calor dinámico (DWT) se realiza un mecanismo de laminado COLLIN W110E (diámetro de cilindro: 110 mm, 10 rpm, fricción: -10%).

Las mezclas se homogeneizan sobre el mecanismo de laminado a la temperatura indicada durante 5 minutos. A continuación se sigue laminando a esta temperatura y se retiran cuerpos de muestra (d = 0,3 mm, 25 x 38 mm) en intervalos de 5 minutos y se determina su amarilleamiento (valor de YI) con un colorímetro de la empresa BYK GARDNER (Spectro Guide Sphere Gloss) de acuerdo con ASTM D 1925.

#### 30 Ejemplo 1 (PVC blando, láminas pigmentadas):

Las mezclas A-1 y B-1 se homogeneizan en una mezcladora universal GT (empresa ROTH, Karlsruhe) (Tabla 1.1). Tabla 1.1.: Mezclas estabilizantes

Sustancias	A-1	B-1	Nota
DMAU	18,18 g	18,18 g	Aminouracilo 1)
TEAP	9,09 g	9,09 g	TEA.NaP 2)
SCAVA	72,72 g		CAHC <sup>3)</sup>
SCAV.B		72,2 g	SORBACID 911 <sup>4)</sup>

<sup>1) 1,3-</sup>dimetil-6-aminouracilo (de ALDRICH)

La mezcla A-1 es de acuerdo con la invención. La mezcla B-1 se corresponde con el estado de la técnica (edt). De las mezclas que se han mencionado anteriormente se usan respectivamente 2,2 g para las siguientes formulaciones (Tabla 1.2).

<sup>&</sup>lt;sup>2)</sup> Catena-μ- 2,2',2"-nitrilotrisetanol-perclorato de sodio

<sup>3)</sup> De NABALTEC AG

<sup>4)</sup> De SÜD-CHEMIE AG (correspondiente a Alcamizer 1)

Tabla 1.2: Formulaciones

Componentes	A-2	B-2
Valor de K de PVC (Vinnolit S 4170) = 70	100	100
Plastificante 5 (Palatinol N)	50	50
Creta (Omya 95T)	3	3
Dióxido de titanio (Kronos 2220)	3	3
Mezcla estabilizante (A-1)	2,2	
Mezcla estabilizante (B-1)		2,2
<sup>5)</sup> DINP (de BASF)		

De los recortes de hoja homogeneizada fabricados de acuerdo con las formulaciones A-2 y B-2 se miden los valores indicados en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3: Valores de DHC (190 °C) de acuerdo con II, hojas homogeneizadas: 180 °C de acuerdo con I

Conductividad	A-2	B-2
[µS/cm]	[min]	[min]
10	122	98
50	150	103
200	202	111

Se cumple que cuanto mayor son los valores de minutos, mejor es el efecto.

Las tiras de ensayo fabricadas de acuerdo con la formulación A-2 y B-2 se miden en el ensayo de calor estático (Tabla 1.4).

Tabla 1.4: SHT (180 °C) de acuerdo con III

	ι	
	•	

15

5

Tiempo [min]	A-2 [YI]	B-2 [YI]
0	8,8	12,2
10	10,3	18,7
20	10,9	20,6
30	11,8	23,0
40	12,4	25,0
50	14,1	26,8
60	15,0	28,3
70	15,7	29,4
80	17,5	30,8
90	19,1	31,3
100	20,2	33,5
110	23,1	34,5
120	25,0	36,6

Se cumple que cuanto menor es el valor de YI y mayor el valor de minutos, mejor es el rendimiento.

De la deshidrocloración y el ensayo de calor estático se obtiene con el uso del mismo peso de las mezclas de estabilizante claramente una mejora significativa, tanto desde el punto de vista de la termoestabilidad (valores de 10, 50 y 200  $\mu$ S/cm) como con respecto al color inicial - AF (de 0 a 20 min) y mantenimiento de color - FH (de 40 a 80 min) y estabilidad a largo plazo - LZ (de 100 a 120 min) para A-2 (que contiene CAHC) en comparación con el estado de la técnica (edt) para B-2 (que contiene hidrotalcita).

## Ejemplo 2 (PVC blando, láminas técnicas):

Se preparan las siguientes mezclas de polvo seco (Tabla 2.1)

Tabla 2.1: Formulaciones

Componentes	C-2	D-2
Valor de K de PVC (Vinnolit S 4170) = 70	100	100
Plastificante <sup>6)</sup> (DOP)	50	50
Creta (Polcarb 50SV)	20	20
Aceite de soja epoxidado (ESBO) <sup>8)</sup> (Lanfroflex E2414)	2,0	2,0
Dióxido de titanio (Kronos 2220)	2,0	2,0
Antioxidante (BPA) <sup>9)</sup>	0,18	0,18
Estearato de calcio	0,2	0,2
DMAU 1)	0,4	0,4
TEAP 2)	0,16	0,16
CAHC 3)	1,6	
Sorbacid 911 4)		1,6
7) De IMERYS		
<sup>8)</sup> De AKCROS		
<sup>9)</sup> Bisfenol-A: de ALDRICH		

La formulación C-2 es de acuerdo con la invención. La formulación D-2 se corresponde con el estado de la técnica. En las formulaciones preparadas C-2 y D-2 se miden los siguientes valores de DHC (Tabla 2.2).

Tabla 2.2: Valores de DHC (200 °C) de acuerdo con II, hojas homogeneizadas: 180 °C de acuerdo con I

Conductividad [μS/cm]	C-2 [min]	C-2 [min]
10	92	75
50	141	94
200	267	170

Tal como se puede observar de la deshidrocloración, con el uso del mismo peso de los componentes de estabilizador, la formulación que contiene CAHC (C-2) muestra claramente un mejor rendimiento que la que contiene hidrotalcita (D-2).

Las tiras de ensayo fabricadas de acuerdo con las formulaciones C-2 y D-2 se comprueban con respecto al comportamiento de color (Tabla 2.3).

Tabla 2.3: SHT (200 °C) de acuerdo con III

Tiempo [min]	C-2 [YI]	C-2 [YI]
0	4,0	6,1
5	5,5	9,6
10	7,9	13,7
15	10,6	16,4
20	13,2	18,6
25	16,2	22,9
30	19,5	25,5
35	23,1	32,1
40	27,7	38,2
45	37,6	50,5
50	42,2	51,8
55	47,9	marrón oscuro

Tal como se puede observar en la Tabla 2.3, los valores de DHC de la formulación que contiene CAHC C-2 muestran en el ensayo de calor estático un mejor desarrollo de color que los del D-2 que contiene hidrotalcita.

## 15 **Ejemplo 3 (PVC duro,** láminas transparentes):

Se prepararon los siguientes compuestos E-2 y F-2 (Tabla 3.1).

5

**Tabla 3.1 Formulaciones** 

Componentes	E-2	F-2
Valor de K de PVC (Vinnolit S 3160) = 60	100	100
Lubricante <sup>10)</sup> (Licolub WE 4 P)	0,2	0,2
Aceite de semilla de soja epoxidada (ESBO) 8) (Lankroflex E2414)	3,8	3,8
Estearato de calcio <sup>11)</sup>	0,25	0,25
DMAU 1)	0,4	0,4
TEAP <sup>2)</sup>	0,2	0,2
CAHC <sup>3)</sup>	1,6	
Sorbacid 911 4)		1,6
10) De CLARIANT	•	
<sup>11)</sup> De PETER-GREVEN química de grasas		

La formulación E-2 es de acuerdo con la invención. La formulación F-2 se corresponde con el estado de la técnica. Las formulaciones E-2 y F-2 se pueden caracterizar mediante los siguientes valores de DHC (Tabla 3.2).

Tabla 3.2: Valores de DHC (180 °C) de acuerdo con II, hojas homogeneizadas: 180 °C de acuerdo con I

Conductividad	E-2	F-2
[µS/cm]	[min]	[min]
10	245	210
50	293	217
200	407	233

Los datos de la deshidrocloración muestran claramente que con el uso del mismo peso de los componentes de estabilizador la formulación que contiene CAHC E-2 en comparación con la formulación que contiene hidrotalcita F-2 presenta un rendimiento mucho mejor.

10 Las tiras de ensayo fabricadas de acuerdo con la formulación E-2 y F-2 se comprueban en el SHT (Tabla 3.3).

Tabla 3.3: SHT (190 °C) de acuerdo con III

Tiempo [min]	E-2 [YI]	F-2 [YI]
0	7,7	8,8
10	13,1	11,2
20	17,8	23,6
30	24,1	31,6
40	36,8	42,9
50	43,4	48,7
60	49,1	58,5
70	55,2	66,5
80	63,9	76,9
90	81,7	90,5
100	88,7	114,8
110	99,7	134,6
120	100,3	140,6

El ensayo de calor estático muestra también de forma convincente la superioridad de E-2 con respecto a F-2.

Ejemplo 4 (PVC duro, formulación de perfil):

5

15 Se prepararon las siguientes mezclas de polvo seco (Tabla 4.1).

Tabla 4.1. Formulaciones

Componentes	G-2	H-2	J-2	K-2
Valor de K de PVC (Vinnolit S3268) = 68	94	94	94	94
PVC 12) (Vinnolit K 707)	12	12	12	12
Creta (Omya 95T)	6	6	6	6
Dióxido de titanio (Kronos 2220)	4	4	4	4
Lubricante 13) (LOXIOL G60)	0,5			
Lubricante 13) (LOXIOL G22)	0,1			
DMAU 1)	0,4	OnePack I	OnePack II	OnePack II
TEAP 2)	0,16			
CAHC 3)	1,6			
Antioxidante <sup>14)</sup> (Irganox 1076)	0,15			
	Σ 2,91	3,6	3,6	3,6
Dipentaeritrita 15)	0,4		0,25	0,35
Dihidropiridina 16) (Stavinor D 507)			0,25	0,4
Laurato de cinc 11)				0,3
42)	Σ 3,31	3,6	4,1	4,65

<sup>12)</sup> Modificador de impacto basado en poliacrilato

15

La formulación G-2 es de acuerdo con la invención. La formulación H-2 se corresponde con el estado de la técnica publicado y J-2 y K-2 se corresponden con el estado de la técnica no publicado.

Las hojas homogeneizadas de las formulaciones G-2, H-2, J-2 y K-2 se caracterizaron del siguiente modo mediante sus valores de DHC (Tabla 4.2).

Tabla 4.2: Valores de DHC (190 °C) de acuerdo con II, hojas homogeneizadas: 195 °C, de acuerdo con I

Conductividad	G-2	H-2	J-2	K-2
[µS/cm]	[min]	[min]	[min]	[min]
10	79	71	69	73
50	97	77	75	78
200	131	90	88	92

G-2 es de acuerdo con la invención. H-2, J-2 y K-2 son estado de la técnica. H-2 es una composición disponible en el mercado de un estabilizante de Ca/Zn (One-Pack I), que se usó en la concentración orientativa recomendada de 3,6 phr. One-pack II se corresponde con Onepack I con la excepción de que en lugar de Alkamizer P93 se usaron proporciones del mismo peso de CAHC.

La deshidrocloración muestra que G-2 (CAHC en una formulación exenta de metales pesados) es superior al producto comercial que contiene mentales pesados H-2 con una cantidad de uso claramente reducida (3,31 frente a 3,6 phr).

Para las formulaciones J-2 y K-2, que contienen CAHC en combinación con jabones de calcio-cinc que contienen metales pesados se aplica algo similar y su efecto se optimiza mediante adición adicional de dipentaeritrita, dihidropiridina y laurato de cinc. También en esta comparación están aumentadas las cantidades de concentración totales (3,31 phr frente a 4,1 o 4,65 phr).

20 El ensayo de las formulaciones G-2, H-2, J-2 y K-2 en el ensayo de laminado continuo mostró el siguiente resultado (Tabla 4.3).

<sup>13)</sup> De COGNIS

<sup>&</sup>lt;sup>14)</sup> De CSC

<sup>15)</sup> De PERSTORP

<sup>&</sup>lt;sup>16)</sup> De ARKEMA

Tabla 4.3: DWT (195 °C) de acuerdo con IV

Tiempo [min]	G-2 [YI]	H-2 [YI]	J-2 [YI]	K-2 [YI]
5	9,3	9,9	8,7	8,6
10	11,5	11,0	10,6	10,7
15	13,4	12,5	12,9	14,0
20	16,4	18,4	18,1	17,1
25	19,2	22,6	26,8	21,5
30	23,5	26,1	34,0	29,8
35	27,8	31,0	36,7	34,7
40	31,3	35,3	40,1	36,1
45	44,4	37,1	41,6	36,5
50	47,2	47,3	50,1	38,1
55	48,5	52,0	55,7	41,7
60	49,3			48,8

También en este caso la comparación de G-2 con H-2 en la formulación de perfil de ventana muestra con un uso de aproximadamente el mismo peso (3,31 frente a 3,6 phr) la superioridad de G-2 con respecto a AF, FH y LZ (es decir, todo el desarrollo de color).

## Ejemplo 5 (PVC duro, formulación de lámina):

Se prepararon las siguientes mezclas de polvo seco (combinaciones secas) (Tabla 5.1).

Tabla 5.1 Formulaciones

Componentes	L-2	L-2
PVC (Vinnolit S 3160)	100	100
Valor de K = 60		
Lubricante 10) (Licolub WE 4 P)	0,2	0,2
ESBO 8) (Lankroflex E 2414)	3,0	3,0
Estearato de calcio 11)	0,2	0,2
Dihidropirina <sup>15)</sup> (Stavinor D 507)	0,4	0,4
TEAP 2)	0,16	0,16
CAHC 3)	1,0	-
Sorbacid 911 4)	-	1,0

La formulación L-2 es de acuerdo con la invención, la formulación M-2 se corresponde con el estado de la técnica. Ambas formulaciones contienen como mejorador de AF DHP y, por tanto, pueden compararse directamente con el ejemplo 3 que contiene DMAU como mejorador de AF.

Las formulaciones presentan los siguientes valores de DHC (Tabla 5.2).

Tabla 5.2: Valores de DHC (190 °C) de acuerdo con II, hoja homogeneizada: 180 °C de acuerdo con I

Conductividad	L-2	M-2
[µS/cm]	[min]	[min]
10	92	79
50	112	97
200	158	131

15

5

Estos datos muestran muy bien la superioridad de L-2 con respecto a M-2. El ensayo de las formulaciones L-2 y M-2 en el DWT dio el siguiente resultado (Tabla 5.3).

Tabla 5.3: DWT (180 °C) de acuerdo con IV

Tiempo [min]	L-2 [Y]	M-2 [YI]
5	6,9	23,0
10	8,5	41,7
15	10,8	53,6
20	14,2	67,1
25	21,5	70,8
30	33,1	79,6
35	48,5	marrón oscuro
40	55,4	
45	60,1	
50	64,6	
55	67,2	
60	73,4	
65	marrón oscuro	

Los valores respaldan una superioridad significativa de la formulación de acuerdo con la invención L-2 con respecto a la formulación M-2, correspondiente al estado de la técnica, con respecto a AF, FH y LZ. En este caso es sorprendente en el DWT la fuerte caída de acción de M-2 con respecto al ejemplo 3, que muestra Sorbacid 911 (F-2) en el SHT.

Ejemplo 6: (PVC blando, formulación para cable):

Se prepararon las siguientes combinaciones secas (Tabla 6.1).

Tabla 6.1 Formulaciones

Componentes	N-2	0-2	P-2	R-2
Valor de K de PVC (Vinnolit S 3268) = 70	100	100	100	100
Plastificante 5) (Palatinol N)	50	50	50	50
Creta 7) (Polcarb 50 SV)	50	50	50	50
Irganox 1010 16)	0,43	0,43	0,43	0,43
Estearato de calcio 11)	0,79	0,79	0,79	0,79
DMAU 1)	0,2	0,2	0,2	0,2
TEAP 2)	0,1	0,1	0,1	0,1
CAHC <sup>3)</sup>	2,58			
Alcamizer P93 17)		2,58		
Sorbacid 911 4)			2,58	
Hidróxido de calcio (Nekapur 2) 18)				2,58
16) A A A A A A A A A A A A A A A A A A A		1		2,00

<sup>&</sup>lt;sup>16)</sup> Antioxidante de CSC;

La formulación N-2 es de acuerdo con la invención, O-2, P-2 y R-2 se han tomado del estado de la técnica. O-2 y P-2 se tienen que considerar el estado de la técnica más próximo. Las formulaciones N-2, O-2 y P-2 presentan los siguientes valores de DHC (Tabla 6.2).

Tabla 6.2.: Valores de DHC (200 °C) de acuerdo con II, hoja homogeneizada: 190 °C de acuerdo con I

Conductividad	N-2 [min]	O-2 [min]	P-2 [min]
10	147	113	93
50	224	134	130
200	354	173	232

15

10

Si se compara N-2 con O-2 y P-2 se puede comprobar una merma de la calidad (transición a menores valores de minutos). El ensayo de las formulaciones N-2, O-2 y P-2 (además el estado de la técnica está ampliado a R-2) mostró en el DWT el siguiente resultado (Tabla 6.3).

<sup>&</sup>lt;sup>17)</sup> Hidrotalcita de KYOWA (Alkamizer 4);

<sup>&</sup>lt;sup>18)</sup> De Kalkfabrik Netstal AG

Tabla 6.3: DWT (190 °C) de acuerdo con IV

Tiempo [min]	N-2 [YI]	O-2 [YI]	P-2 [YI]	R-2 [YI]
10	30,9	31,6	39,0	33,2
20	33,6	36,4	50,1	39,4
30	37,8	42,0	59,4	45,0
40	42,7	47,2	71,3	49,7
50	46,6	55,1	84,7	55,5
60	52,2	59,0	97,8	61,2
70	56,3	67,2	107,7	67,5
80	63,7	76,0	108,2	72,8
90	69,3	85,4	marrón oscuro	79,5
100	75,3	92,8		86,2
110	80,8	99,0		86,3
120	82,3	99,4		86,8
130	83,2	marrón oscuro		86,9
140	84,3			87,8

Como se puede observar, la combinación de acuerdo con la invención N-2 en el DWT muestra con respecto al estado de la técnica más próximo O-2 y P-2 así como con respecto al R-2 del estado de la técnica más alejado una eficacia mejorada con respecto a AF, FH y LZ.

## **REIVINDICACIONES**

1. Sistema estabilizante para polímeros que contienen halógeno que contiene como componente (A) monocarbonato-hidroxodialuminato de calcio de la fórmula (A)

$$Ca_mAI_2(OH)_{6+2(m-1)}CO_{3^*} n H_2O$$
 (A)

en la que **m** = de 3,8 a 4,2 y **n** = de 0 a 3 y

10

15

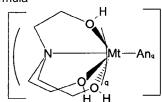
20

25

35

40

5 como componente **(B)** un polímero de coordinación catena-2,2',2"-nitrilotrisetanol-perclorato de litio o sodio **(B1)** con una unidad monomérica de la fórmula



(B1)

en la que Mt = Li o Na, An = OClO<sub>3</sub> y q = 1, y/o un perclorato de amonio o fosfonio cuaternario o ternario (B2).

- 2. Sistema estabilizante de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque (A) es monocarbonato-dodecahidroxodialuminato de tetracalcio (hidrato).
- 3. Sistema estabilizante de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque (B1) es catena-2,2',2"-nitrilotrisetanol-perclorato de sodio.
- 4. Sistema estabilizante de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque (B2)** es un perclorato de la fórmula  $R^1R^2_3XCIO_4$ , en la que X es P o N,  $R^1$  es H o  $R^2$  y cada  $R^2$  independientemente entre sí es un resto hidrocarburo saturado o insaturado, ramificado o no ramificado cíclico o acíclico o tanto cíclico como acíclico con 1 a 20 átomos de carbono.
- 5. Sistema estabilizante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** adicionalmente como componente **(C)** está contenido al menos uno de los compuestos seleccionados entre el grupo constituido por una cianacetilurea sustituida, un 6-aminouracilo sustituido, una 1,4-dihidropiridina sustituida, un éster de ácido 3-aminocrotónico e hidróxido de calcio.
- 6. Sistema estabilizante de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** la cianacetilurea sustituida es 1,3-dimetil-cianacetilurea, el 6-aminouracilo sustituido 1,3-dimetil 6-aminouracilo, 1,3-dialil 6-aminouracilo o un 5,5'-[alquiliden  $C_4$ - $C_{18}$ ]-bis-1,3-dimetil-6-aminouracilo, la 1,4-dihidropiridina sustituida 2,6-dimetil-3,5-biscarboxilauril-1,4-dihidropiridina y el éster de ácido 3-aminocrotónico bis-3-aminocrotonato de 1,4-butanodiilo o 3-aminocrotonato de 2,2'-tio-bis-etanediilo.
- 7. Sistema estabilizante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el componente (B) presenta una proporción del 1 al 10% en peso con respecto al componente (A).
- 8. Composición que contiene un polímero que contiene halógeno y un sistema estabilizante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7.
- 30 9. Composición de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** el compuesto de la fórmula **(A)** está presente en una cantidad de uso de 0,01 a 3,0 phr, preferentemente de 0,05 a 1,5 phr y de forma particularmente preferente de 0,1 a 1,0 phr.
  - 10. Composición de acuerdo con la reivindicación 8 ó 9, **caracterizado porque** el componente **(C)** está presente en una cantidad de uso de 0,10 a 10 phr, preferentemente de 0,01 a 5,0 phr y de forma particularmente preferente de 0,01 a 2,0 phr.
    - 11. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 10, **caracterizado porque** además están contenidos al menos uno de los compuestos hidróxido de magnesio y jabones de metales alcalinotérreos, polioles o alcoholes de azúcar o tris-hidroxietilisocianurato (THEIC), éster de ácido fosforoso, compuestos glicidílicos, ésteres de ácidos grasos epoxidados, aminas impedidas estéricamente (HALS), antoxidantes, absorbedores de UV y fotoprotectores, blanqueadores ópticos, antiestáticos, biocidas, pigmentos, cargas, agentes de expansión, lubricantes, plastificantes, modificadores de impacto y adyuvantes de procesamiento.
    - 12. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 11, **caracterizado porque** el polímero que contiene halógeno es un polímero que contiene cloro, particularmente PVC.
    - 13. Objeto que contiene una composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 12.

# ES 2 360 161 T3

- 14. Objeto de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado porque** el mismo es un material compuesto de madera-plástico (WPC = Wood Plastic Composite), una lámina, un perfil, un revestimiento de suelo, una pieza de automóvil, un papel pintado para paredes, una manguera, una pieza de moldeo por inyección o un revestimiento de alambre.
- 5 15. Uso de un sistema estabilizante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 para la estabilización de un polímero que contiene halógeno.
  - 16. Uso de una composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 13 para la fabricación de un objeto de acuerdo con la reivindicación 13 ó 14.