

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 250**

51 Int. Cl.:

C08K 5/41 (2006.01)

C08K 5/42 (2006.01)

C08K 5/17 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04725314 .1**

96 Fecha de presentación: **02.04.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1618146**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.01.2006**

54 Título: **SISTEMA ESTABILIZANTE PARA LA ESTABILIZACIÓN DE POLÍMEROS HALOGENADOS.**

30 Prioridad:
26.04.2003 DE 10318910

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.12.2011

73 Titular/es:
**Galata Chemicals GmbH
Chemiestrasse 22
68623 Lampertheim, DE**

72 Inventor/es:
**WEHNER, Wolfgang;
FRIEDRICH, Hans-Helmut;
KUHN, Karl-Josef y
HOPFMANN, Thomas**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 371 250 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 la estabilización de polímeros halogenados

La invención se refiere a mezclas de estabilizantes que se componen de una sal de éster sulfato o sal de sulfonato y una alcanolamina que son adecuadas para estabilizar polímeros halogenados.

5 Por ejemplo, el PVC, como polímero halogenado puede estabilizarse por una serie de aditivos. Compuestos de los metales pesados plomo, bario y cadmio son particularmente bien adecuados para esto aunque hoy en día son controvertidos por razones ecológicas o debido a su contenido de metal pesado (véase "Plastics Additives Handbook" H. Zweifel, Editorial Carl Hanser Verlag, 5. edición, 2001, páginas 427 - 483, y "Kunststoff Handbuch PVC" (Manual de plástico PVC), volumen 2/1, W. Becker/D. Braun, editorial Carl Hanser Verlag, 2. Edición, 1985, páginas 531 - 538; y Kirk-Othmer: "Encyclopedia of Chemical Technology", 4th Ed., 1994, Vol. 12, Heat Stabilizers, páginas. 1071 - 1091).

Por lo tanto se sigue buscando estabilizantes y mezclas de estabilizantes eficientes que estén libres de plomo, bario y cadmio.

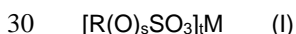
15 Se ha encontrado ahora que las mezclas de al menos una alcanolamina de la fórmula general (II) y de al menos una sal de éster sulfato y/o sal de sulfonato de la fórmula (I), principalmente de una sal de metal alcalino (térreo), son particularmente bien apropiadas para estabilizar polímeros clorados, principalmente PVC.

La solicitud PCT WO 02/48249 A2 revela un sistema estabilizante para estabilizar polímeros halogenados frente a la degradación inducida térmicamente, principalmente de PVC, que se compone de una sal perclorato y de una alcanolamina. No se revela la utilización de sales de éster sulfato y/o sales de sulfonato.

20 La memoria de la patente US 3,120,505 describe un método para la preparación de emulsiones de PVC, en cuyo caso las emulsiones contienen partículas de PVC, un alquilsulfato de metal alcalino como, por ejemplo, laurilsulfato de sodio, y alcanolaminas y se emplean alcanolaminas como cationes de amonio en calidad de contra-ión del alquilsulfato.

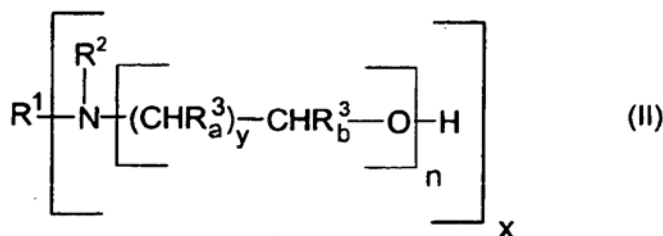
25 De la memoria de patente US 3,796,675 se conoce una mezcla para la preparación de productos espumados, principalmente a base de cloruro de vinilo, que contiene sulfatos y sulfonatos como, por ejemplo, laurilsulfato de sodio y alquilsulfato de alcanolamina, en cuyo caso las sustancias usadas se emplean como sustancias tensioactivas.

Un objeto de la presente solicitud son, por lo tanto, mezclas estabilizantes para estabilizar polímeros clorados, que se componen de a) una sal de éster sulfato o sal de sulfonato de la fórmula (I)



; y

b) una alcanolamina de la fórmula (II)



35 donde: M significa = catión de metal alcalino, alcalino térreo, lantánido (cerio) o de aluminio, t = valencia del catión metálico, más precisamente 1, 2 ó 3; s = 0 o 1 y R = alquilo de C₁-C₂₂, fenilo, fenilalquilo de C₇-C₁₀, alquilfenilo de C₇-C₂₄ y

x=1, 2 o 3;

y = 1, 2, 3, 4; 5 o 6;

n = 1 - 10;

5 R^1 , R^2 independientemente entre sí = H, alquilo de C_1 - C_{22} , $-[(CHR^3_a)_y-CHR^3_b-O]_n-H$, $-[(CHR^3_a)_y-CHR^3_b-O]_n-CO-R^4$, alquenilo de C_2 - C_{20} , acilo de C_2 - C_{18} , cicloalquilo de C_4 - C_8 , que puede estar sustituido con OH en posición β , arilo de C_6 - C_{10} , alcarilo de C_7 - C_{10} o aralquilo de C_7 - C_{10} , o si x = 1, R^1 y R^2 adicionalmente junto con el N pueden formar un anillo cerrado de 4-10 miembros de átomos de carbono y opcionalmente hasta 2 heteroátomos, o si x = 2, R^1 puede representar adicionalmente alqueno de C_2 - C_{18} que puede estar sustituido con OH en ambos átomos de carbono β y/o interrumpido por 1 o varios átomos de O y/o 1 o varios grupos NR^2 , o puede representar tetrahidro-
10 dicitriclopentadienileno dihidroxisustituido, etil-ciclohexanileno dihidroxisustituido, 4,4'-(bisfenol-A-dipropil)ileno dihidroxisustituido, isoforonileno, dimetilciclohexanileno, dicitriclohexilmetanileno o 3,3'-dimetildicitriclohexil-metanileno, y si x = 3, R^1 adicionalmente representa (tri-N-propilisocianurat)trileno trihidroxisustituido; R^3_a , R^3_b = independientemente entre sí son alquilo de C_1 - C_{22} , alquenilo de C_2 - C_6 , arilo de C_6 - C_{10} , H o CH_2-X-R^5 , en cuyo caso X = O, S, -O-CO- o -CO-O-; R^4 = alquilo de C_1 - C_{18} / alquenilo o fenilo; y R^5 = H, alquilo de C_1 - C_{22} , alquenilo de C_2 - C_{22} o arilo de C_6 - C_{10} ,

15 Las alcanolaminas de la fórmula general (II) son, por ejemplo, compuestos con R^1 , R^2 = metilo, etilo, propilo, butilo, ciclohexilo, octilo, laurilo, tetradecilo, hexadecilo, estearilo, oleilo, alilo, fenilo o bencilo, hidroxialquilo y R^3 = H, metilo, etilo, propilo o butilo. Se prefieren alcanolaminas con R^1 = laurilo, tetradecilo, hexadecilo, estearilo, oleilo, en cuyo caso R^2 es = hidroxialquilo. Además, pueden emplearse etoxilados y propoxilados de trietanol- y triisopropanolamina así como aminas grasas de origen vegetal o animal. Se prefieren trialcanolaminas y mono-alquil-
20 / alqueni-dialcanolaminas con R^3 = H o metilo e y = 1, principalmente aminas grasas que reaccionaron dos veces con óxido de etileno o de propileno.

Se mostró que los compuestos de la fórmula general (II) con y = 1-6, es decir con hasta 6 grupos de metileno entre el grupo amino y el átomo de carbono sustituido con hidroxilo, son adecuados para usar como estabilizante de PVC en combinación con una sal de éster sulfato y/o sal de sulfato.

25 Según la invención también pueden emplearse compuestos de la fórmula general (II) con x = 3, que tienen entonces tres grupos de hidroxialquilamino por molécula. Un ejemplo de esto es un producto de reacción de isocianurato de triglicídilo con mono- o dietanolamina o mono- o diisopropanolamina.

Las alcanolaminas de la fórmula general (II) son productos químicos comerciales o pueden prepararse mediante métodos conocidos por N-alquilación de una amina correspondiente o de amoniaco (compárese alcanolaminas en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Edition, J. Wiley & Sons N.Y., 1992, Vol 2, páginas 1 - 34).

30 Ejemplos de las alcanolaminas preferidas de la fórmula general (II) son tris(2-hidroxietil)amina, tris(2-hidroxilpropil)amina, bis(2-hidroxietil)-2-hidroxilpropilamina, N-n-butil-N,N-bis(2-hidroxietil)amina, N,N-bis(n-butil)-N-(2-hidroxietil)amina, N-(3-n-butiloxi-2-hidroxilpropil)-N,N-bis(2-hidroxietil)amina, N-(1,3-dihidroxil-2-hidroximetil-2-propil)-N,N-bis(2-hidroxietil)amina, N,N-bis(2-hidroxietil)-N-palmitilamina, N,N-bis(2-hidroxietil)-N-oleilamina, N,N-bis(2-hidroxietil)-N-estearilamina, N-(2-hidroxietil)morfolina o N-(2,3-dihidroxil-1-propil)morfolina, bis-
35 hidroxietilpiperazina o bishidroxilpropilpiperazina y productos de reacción de glicidiléteres con mono-, di-alquilamina o amoniaco y las alcanolaminas derivadas de las mismas, como por ejemplo etanolamina, dietanolamina, n-propanolamina, i-propanolamina, n-dipropanolamina o i-diisopropanolamina.

40 Muy particularmente se prefieren productos de adición de óxidos de olefina como óxido de octeno, deceno, dodeceno, tetradeceno, hexadeceno, octadeceno, eicoseno y docoseno así como alcohol epoxiestearílico con dietanol- o diisopropanolamina. Estos compuestos con función OH en posición β en ambos extremos de una cadena larga de alquilo como, por ejemplo, N-(2-hidroxihexadecil)-dietanolamina, N-(2-hidroxil-3-octiloxipropil)dietanolamina, N-(2-hidroxil-3-deciloxipropil)dietanolamina, N-(2-hidroxil-3-octiloxipropil)dietanolamina y bis-N-(2-hidroxil-3-feniloxipropil)etanolamina son adecuados particularmente como componentes en los sistemas estabilizantes según la invención.

45 El listado es solo a manera de ejemplo y no pretende ser completo.

Las sales de éster sulfato y/o sales de sulfonato son conocidos para el experto en la materia (compárese Sulfonation and Sulfation, Sulfonic Acids Sulfuric and Sulfurous esters and surfactants en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Edition, J. Wiley & Sons N.Y., 1992, Vol. 23, páginas 146 - 193, 194 - 217, 409 - 428 y 478 - 541). Ejemplos son aquellos de la fórmula $[R(O)_sSO_3]_tM$, donde M representa Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al, La o Ce.

50 Las sales de éster sulfato y/o sales de sulfonato pueden emplearse en este caso en diferentes formas corrientes de administración (formulaciones); por ejemplo como sal o como solución en agua o en un solvente orgánico o alojado en un material soporte como PVC, silicato de Ca, zeolita o hidrotalcita. Ejemplos de tales formulaciones también son,

por ejemplo, sales de éster sulfato y/o sales de sulfonato, que se forman complejos con, o se disuelven en, alcoholes (polioles, ciclodextrinas) o éter alcoholes o éster alcoholes o éteres corona.

5 Preferentemente se usan sales de sodio y/o sales de éster sulfato de potasio y/o sales sulfonato de potasio. Se prefieren sales del éster monometilo, etilo, propilo, butilo, hexilo, octilo, isooctilo, decilo, laurilo, hexadecilo y octadecilo del ácido sulfúrico y/o sales del ácido metano, etano, benceno, tolueno y alquil(de C₈-C₁₄)bencenosulfónico.

10 Otro objeto son combinaciones de las mezclas estabilizantes según la invención con al menos otro aditivo o estabilizante usual, combinaciones de las mezclas estabilizantes que se componen de una sal de éster sulfato o sal de sulfonato de la fórmula general (I) y de al menos un compuesto de la fórmula general (II) con al menos otro aditivo o estabilizante usual. Se prefieren fosfitos, polioles y alcoholes disacáridos, compuestos de glicidilo, hidrotalcita, zeolitas (alumosilicatos de metal alcalino o alcalino térreo), materiales de carga, jabones metálicos, compuestos de metal alcalino y de metal alcalino térreo, lubricantes, plastificantes, pigmentos, ésteres epoxidados de ácido graso y otros compuestos epoxídicos, antioxidantes, absorbentes de UV, protectores solares, abrillantadores ópticos y propelentes.

15 Particularmente se prefieren ésteres epoxidados de ácido graso y otros compuestos epoxídicos, polioles, jabones de metal alcalino térreo, zeolitas, hidrotalcitas y fosfitos. Muy particularmente se prefieren fosfitos, fosfitos en combinación con polioles, hidrotalcitas y zeolitas deshidratadas.

También están comprendidos los posibles productos de reacción de los componentes empleados.

20 Se prefieren mezclas estabilizantes que contienen adicionalmente un aminouracilo, enamina, un indol o una urea. Ejemplos de compuestos adecuados son 1,3-dimetil-4-aminouracilo, 1,4-butandiol-bis(β-aminocrotonato), tiodietilenglicol-bis(β-aminocrotonato), 2-fenilindol, 2-fenil-lauril-indol, N,N'-difeniltiourea. Otros ejemplos se describen en la solicitud alemana de patente 101 07 329 del solicitante.

Ejemplos de tales componentes adicionales se exponen y explican más adelante (compárese "Handbook of PVC-Formulating" de E. J. Wickson, John Wiley & Sons, New York 1993).

25 Polioles y alcoholes disacáridos

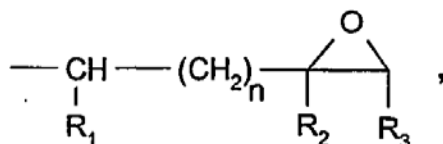
Como compuestos de este tipo se consideran, por ejemplo: pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, trimetiloletano, bistrimetilopropano, alcohol polivinílico, bistrimetiloletano, trimetilopropano, azúcares y alcoholes de azúcar. De éstos se prefieren los alcoholes disacáridos.

También pueden encontrar utilización los jarabes de polioliol tales como jarabe de sorbitol, manitol y maltitol.

30 Los polioles pueden aplicarse en una cantidad de, por ejemplo, 0,01 a 20, convenientemente de 0,1 a 20 y principalmente de 0,1 a 10 partes en peso, respecto de 100 partes en peso de PVC..

Compuestos de glicidilo

Estos contienen el grupo glicidilo



35 En cuyo caso este se enlaza directamente a átomos de carbono, oxígeno, nitrógeno o azufre y donde R¹ y R³ son ambos hidrógeno, R² es hidrógeno o metilo y n es = 0, o donde R¹ y R³ significan juntos -CH₂-CH₂- o -CH₂-CH₂-CH₂-, entonces R² es hidrógeno y n = 0 o 1.

Preferentemente, los compuestos de glicidilo con dos grupos funcionales encuentran utilización. Pero también pueden emplearse en principio compuestos de glicidilo con uno, tres o más grupos funcionales.

40 De manera preponderante se emplean compuestos de glicidilo con grupos aromáticos.

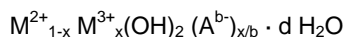
ES 2 371 250 T3

Los compuestos epoxídicos que se ubican en los extremos pueden emplearse en una cantidad de preferentemente al menos 0,1 parte, por ejemplo 0,1 a 50, convenientemente 1 a 30 y principalmente 1 a 25 partes en peso, respecto de 100 partes en peso de PVC.

Hidrotalcitas

- 5 La composición química de estos compuestos es conocida para el experto en la materia, por ejemplo de las memorias de patentes DE 3 843 581, US 4,000,100, EP 0 062 813 y WO 93/20135.

Compuestos de la serie de las hidrotalcitas pueden describirse mediante la siguiente fórmula general



en cuyo caso

- 10 M^{2+} es = uno o varios de los metales del grupo Mg, Ca, Sr, Zn o Sn,

M^{3+} es = Al, o B,

A^n representa un anión con la valencia n,

b es un número de 1 - 2,

$0 < x < 0,5$,

- 15 d es un número de 0 - 20.

Se prefieren compuestos con

$A^n = OH^-, ClO_4^-, HCO_3^-, CH_3COO^-, C_6H_5COO^-, CO_3^{2-}, (CHOHCOO)_2^{2-}, (CH_2COO)_2^{2-}, CH_3CHOHCOO^-, HPO_3^-$ o HPO_4^{2-} .

Ejemplos de hidrotalcitas son

- 20 $Al_2O_3 \cdot 6MgO \cdot CO_2 \cdot 12H_2O$ (i), $Mg_{4,5}Al_2(OH)_{13} \cdot CO_3 \cdot 3,5H_2O$ (ii), $4MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 9H_2O$ (iii), $4MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 6H_2O$, $ZnO \cdot 3MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 8-9H_2O$ y $ZnO \cdot 3MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 5-6H_2O$.

Muy particularmente se prefieren los tipos Alkamizer 2, Alkamizer P 93-2 (de Kyowa) y L-CAM (hidrotalcita modificada con litio, de Fuji). Preferiblemente se emplean hidrotalcitas deshidratadas.

Zeolitas (alumosilicatos de metal alcalino o alcalino térreo)

- 25 Pueden describirse mediante la siguiente fórmula general $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot wH_2O$, donde n es la carga del catión M;

M es un elemento del primer o segundo grupo principal, tal como Li, Na, K, Mg, Ca, Sr o Ba;

y : x son un número de 0,8 a 15, preferible de 0,8 a 1,2; y

w es un número de 0 a 300, preferible de 0,5 a 30.

- 30 Ejemplos de zeolitas son alumosilicatos de sodio de la fórmula $n Na_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48} \cdot 27 H_2O$ [zeolita A], $Na_6Al_6Si_6O_{24} \cdot 2 NaX \cdot 7,5 H_2O$, X = OH, halógeno, ClO_4 [sodalita]; $Na_6Al_6Si_{30}O_{72} \cdot 24 H_2O$; $Na_8Al_8Si_{40}O_{96} \cdot 24 H_2O$; $Na_{16}Al_{16}Si_{24}O_{80} \cdot 16 H_2O$; $Na_{16}Al_{16}Si_{32}O_{96} \cdot 16 H_2O$; $Na_{56}Al_{56}Si_{136}O_{384} \cdot 250 H_2O$ [zeolita Y], $Na_{86}Al_{86}Si_{106}O_{384} \cdot 264 H_2O$ [zeolita X]; o las zeolitas que pueden prepararse mediante el intercambio parcial o total de los átomos de Na por átomos de Li, K, Mg, Ca, Sr o Zn como $(Na,K)_{10}Al_{10}Si_{22}O_{64} \cdot 20H_2O$; $Ca_{4,5}Na_3[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot 30H_2O$; $K_9Na_3[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot 27 H_2O$. Muy particularmente se prefieren Na-zeolita A y Na-zeolita P. Las hidrotalcitas y/o zeolitas pueden aplicarse en cantidades de, por ejemplo, 0,1 a 20, convenientemente 0,1 a 10 y principalmente 0,1 a 5 partes en peso, respecto de 100 partes en peso del polímero halogenado.

Materiales de carga

- Se usan materiales de carga como, por ejemplo, carbonato de calcio, dolomita, wolastonita, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, silicatos, China-Clay (arcilla de China), talco, fibras de vidrio, esferas de vidrio, harina de madera, mica, óxidos de metales o hidróxidos de metales, negro de carbón, grafito, polvo de piedra, espato pesado, fibras de vidrio, talco, caolín y creta. Se prefiere Creta (HANDBOOK OF PVC FORMULATING E. J. Wickson, John Wiley & Sons, Inc., 1993, páginas 393 - 449) y agentes de refuerzo (TASCHENBUCH der Kunststoffadditive (Manual de los aditivos para materiales sintéticos), R. Gachter & H. Muller, Carl Hanser, 1990, páginas 549 - 615).

Los materiales de carga pueden emplearse en una cantidad preferentemente de al menos 1 parte, por ejemplo 5 a 200, convenientemente 5 a 150 y principalmente 5 a 100 partes en peso, respecto de 100 partes en peso PVC.

Jabones de metal

- 10 Jabones de metal son en esencia carboxilatos de metal, preferiblemente ácidos carboxílicos de cadena larga. Ejemplos corrientes son estearatos y lauratos, también oleatos y sales de ácidos carboxílicos alifáticos de cadena corta, y aromáticos, como ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido hexanoico, ácido sórbico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido fumárico, ácido cítrico, ácido benzoico, ácido salicílico, ácidos ftálicos, ácidos hemimelítico, ácido trimelítico y ácido piromelítico.
- 15 Como metales pueden mencionarse: Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al, La, Ce y metales de tierras raras. Con frecuencia se usan las llamadas mezclas sinérgicas como estabilizantes de bario/cinc, magnesio/cinc, calcio/cinc o calcio/magnesio/cinc. Los jabones de metal pueden emplearse individualmente o en mezclas. Una visión general sobre los jabones de metal habituales se encuentra en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A16 (1985), página 361 y siguientes).
- 20 Los jabones de metal o sus mezclas pueden aplicarse en una cantidad de, por ejemplo, 0,001 a 10 partes en peso, convenientemente 0,01 a 8 partes en peso, particularmente preferible 0,05 a 5 partes en peso, respecto de 100 partes en peso PVC.

Compuestos de metal alcalino y alcalino térreo

- 25 Por éstos se entienden principalmente los carboxilatos de los ácidos arriba descritos pero también los óxidos o hidróxidos o carbonatos correspondientes. También vienen al caso sus mezclas con ácidos orgánicos. Ejemplos son LiOH, NaOH, KOH, CaO, Ca(OH)₂, MgO, Mg(OH)₂, Sr(OH)₂, Al(OH)₃, CaCO₃ y MgCO₃ (también carbonatos básicos, como por ejemplo Magnesia Alba y huntita), así como sales de Na y K de ácido graso. En el caso de carboxilatos de metal alcalino y de Zn también pueden emplearse sus productos de adición con MO o M(OH)₂ (M = Ca, Mg, Sr o Zn), los llamados compuestos "overbased" (sobrebasificados). Se emplean de preferencia, adicionalmente a los estabilizantes según la invención, carboxilatos de metal alcalino, alcalino térreo y/o de aluminio.

Lubricantes

- 35 Como lubricantes se toman en consideración, por ejemplo: cera de montana, ésteres de ácido graso, ceras PE, ceras de amida, cloro-parafinas, ésteres de glicerina o jabones de metal alcalino térreo, además cetonas grasas así como lubricantes o combinaciones de los mismos, tal como se expone en EP 0 259 783. Se prefiere estearato de calcio.

Plastificantes

Como plastificantes orgánicos se toman en consideración aquellos de los siguientes grupos, por ejemplo:

- 40 A) ésteres de ácido ftálico: como preferiblemente ftalatos de di-2-etilhexilo, de di-iso-nonilo y de di-isodecilo, los cuales también se conocen bajos las abreviaturas habituales DOP (dioctilftalato o ftalato de dioctilo, ftalato de di-2-etilhexilo), DINP (diisononilftalato o ftalato de diisononilo), DIDP (diisodecilftalato, o ftalato de diisodecilo).
- B) ésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos, principalmente ésteres de ácido adípico, azelaico y sebácico: tales como preferiblemente adipato de di-2-etilhexilo y adipato de di-isooctilo.
- 45 C) ésteres de ácido trimelítico, por ejemplo trimelitato de tri-2-etilhexilo, trimelitato de tri-isodecilo (mezcla), trimelitato de tri-iso-tridecilo, trimelitato de tri-iso-octilo (mezcla) así como trimelitato de tri-alquilo de C₆-C₈, de tri-alquilo de C₆-C₁₀, de tri-alquilo de C₇-C₉ y de tri- alquilo de C₉-C₁₁. Abreviaturas habituales son TOTM (trimelitato de trioctilo, trimelitato de tri-2-etilhexilo), TIDTM (trimelitato de triisodecilo) y TITDTM (trimelitato de triisotridecilo).
- D) plastificantes epoxídicos: En esencia son ácidos grasos insaturados epoxidados como, por ejemplo, aceite epoxidado de granos de soya.

E) plastificantes poliméricos: los materiales de partida más habituales para la preparación de los plastificantes poliéstericos son: ácidos dicarboxílicos como ácido adípico, ácido ftálico, ácido azelaico y ácido sebáico; dioles como 1,2-propandiol, 1,3-butandiol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, neopentilglicol y dietilenglicol.

5 F) ésteres de ácido fosfórico: una definición de estos ésteres ha de encontrarse en el previamente mencionado "Taschenbuch der Kunststoffadditive" (Manual de aditivos para materiales sintéticos) capítulos 5.9.5, páginas 408 - 412. Ejemplos de tales ésteres de ácido fosfóricos son 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 trifenilo, fosfato de tricresilo y fosfato de trixilenilo. Se prefieren fosfato de tri-2-etilhexilo y Reofos® 50 y 95 (Ciba Spezialitatenchemie).

G) Hidrocarburos clorados (parafinas)

10 H) Hidrocarburos

I) Monoésteres, por ejemplo oleato de butilo, oleato de fenoxi-etilo, oleato de tetrahidro-furfurilo y ésteres de ácidos alquil-sulfónicos.

J) Esteres glicólicos, por ejemplo benzoatos de diglicol.

15 Una definición de estos plastificantes y ejemplos de ellos se indica en "Kunststoffadditive" (Aditivos para materiales sintéticos), R. Gachter/H. Müller, editorial Carl Hanser, 3. Edición, 1989, capítulo 5.9.6, páginas 412 - 415, así como en "PVC Technology" (Tecnología de PVC), W. V. Titow, 4th. Edition, Elsevier Publ., 1984, páginas 165-170. También pueden utilizarse mezclas de diferentes plastificantes.

20 Los plastificantes pueden utilizarse en una cantidad, por ejemplo, de 5 a 20 partes en peso, convenientemente de 10 a 20 partes en peso, respecto de 100 partes en peso de PVC. El PVC rígido o semirrígido contiene preferiblemente hasta 10 %, particularmente preferible hasta 5 % de un plastificante o no contiene plastificante.

Pigmentos

25 Los materiales adecuados son conocidos por el experto en la materia. Ejemplos de pigmentos inorgánicos son TiO_2 , pigmentos a base de óxidos de zirconio, BaSO_4 , óxido de zinc (blanco de zinc) y los litopones (sulfuro de zinc y sulfato de bario), negro de carbono, mezclas de negro de humo y dióxido de titanio, pigmentos a base de óxidos de hierro, Sb_2O_3 , (T, Ba, Sb) O_2 , Cr_2O_3 , espinelas tales como azul de cobalto y verde de cobalto, Cd(S,Se), azul ultramarino. Son pigmentos orgánicos, por ejemplo, pigmentos azoicos, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de quinacridona, pigmentos de perileno, pigmentos de diceto-pirrol-pirrol y pigmentos de antraquinona. Se prefiere el TiO_2 también en forma micronizada. Una definición y descripciones adicionales se encuentran en el manual "Handbook of PVC Formulating" (Manual para formulación de PVC), E. J. Wickson, John Wiley & Sons, Nueva York, 1993.

30 Fosfitos

35 Los fosfitos orgánicos son co-estabilizantes conocidos para polímeros clorados. Ejemplos son los fosfitos de trioctilo, tridecilo, tridodecilo, tri-tridecilo, tripentadecilo, trioleilo, triestearilo, trifenilo, trilaurilo, tricresilo, trisonil-fenilo, tris-2,4-t-butil-fenilo o tri-ciclohexilo. Otros fosfitos adecuados son los diferentes fosfitos mixtos de arilo - dialquilo o fosfitos de alquilo - diarilo tales como los fosfitos de fenilo- dioctilo, de fenilo - didecilo, de fenilo - didodecilo, de fenilo-ditridecilo, de fenilo-ditradecilo, de fenilo - dipentadecilo, de fenilo - octildifenilo, de decildifenilo, de undecildifenilo, de dodecildifenilo, de tridecildifenilo, de tetradecildifenilo, de pentadecildifenilo, de oleildifenilo, de estearildifenilo y de dodecil-bis-2,4-di-t-butilfenilo. 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-decilo, difosfito de tetrametilolciclohexanol-butoxi-etilo, difosfito de tetrametilolciclohexanol-nonilfenilo, difosfito de bis-nonilfenil-ditrimetilopropano, difosfito de bis-2-butoxi-etil-di-trimetilopropano, trifosfito de trishidroxietilisocianurato-hexadecilo, difosfito de didecilpentaeritritol, difosfito de diestearilpentaeritritol, difosfito de bis-2,4-di-t-butilfenilpentaeritritol, así como mezclas de estos fosfitos y mezclas de fosfito de arilo/alquilo de la composición estadística $(\text{H}_{19}\text{C}_9\text{-C}_6\text{H}_4)\text{O}_{1,5}\text{P}(\text{OC}_{12,13}\text{H}_{25,27})_{1,5}$ o $[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O}]_2\text{P}[\text{i-C}_8\text{H}_{17}\text{O}]_1(\text{H}_{19}\text{C}_9\text{-C}_6\text{H}_4)\text{O}_{1,5}\text{P}(\text{OC}_{9,11}\text{H}_{19,23})_{1,5}$. Los fosfitos pueden emplearse en una cantidad, por ejemplo, de 0,01 a 10, convenientemente de 0,05 a 5 y principalmente de 0,1 a 3 partes en peso, respecto de 100 partes en peso de PVC.

Ésteres epoxidados de ácido graso y otros compuestos epoxidados

50 La combinación estabilizante según la invención puede contener adicionalmente de preferencia al menos un éster epoxidado de ácido graso. Ante todo se consideran ésteres de ácidos grasos de fuentes naturales (glicéridos de ácido graso), como aceite de soya o aceite de colza. Pero también pueden emplearse productos sintéticos, como

oleato de butilo epoxidado. También pueden emplearse polibutadieno y poliisopreno epoxidados, también opcionalmente en forma parcialmente hidroxilada, o acrilato de glicidilo y metacrilato de glicidilo como homo- o copolímero. Estos compuestos epoxidados también pueden aplicarse a un compuesto de aluminosilicato; véase también sobre esto DE-A-4 031 818.

5 Antioxidantes

Monofenoles alquilados, por ejemplo 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, alquiltiometilfenoles, por ejemplo 2,4-di-octiltiometil-6-terc-butilfenol, hidroquinonas alquiladas, por ejemplo 2,6-di-ter-butil-4-metoxifenol, éteres hidroxilados de tiodifenilo, por ejemplo 2,2'-tio-bis-(6-ter-butil-4-metilfenol), alquilideno-bisfenoles, por ejemplo 2,2'-metilen-bis-(6-ter-butil-4-metilfenol), compuestos de bencilo, por ejemplo éter de 3,5,3',5'-tetra-ter-butil-4,4'-dihidroxidibencilo, malonatos hidroxibencilados, por ejemplo dioctadecil-2,2-bis-(3,5-di-ter-butil-2-hidroxibencilo)-malonato, hidroxibencil-aromáticos, por ejemplo 1,3,5-tris-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno, compuestos de triazina, por ejemplo 2,4-bis-octilmercapto-6-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, fosfonatos y fosfonitos, por ejemplo fosfonato de dimetil-2,5-di-ter-butil-4-hidroxibencilo, acilaminofenoles, por ejemplo anilida de ácido 4-hidroxi-láurico, ésteres del ácido beta-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil)-propiónico, del ácido beta-(5-ter-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)-propiónico, del ácido beta-(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)-propiónico, ésteres del ácido 3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenilacético con alcoholes mono- o polihídricos, amidas del ácido beta-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil)-propiónico, como por ejemplo N,N'-bis-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hexametildiamina, vitamina E (tocoferol) y derivados.

Los antioxidantes pueden aplicarse en una cantidad de, por ejemplo, 0,01 a 10 partes en peso, convenientemente 0,1 a 10 partes en peso y principalmente 0,1 a 5 partes en peso, respecto de 100 partes en peso de PVC.

Absorbentes de UV y protectores solares

Ejemplos de éstos son: 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazoles, como por ejemplo 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol, 2-hidroxibenzofenonas, ésteres de ácidos benzoicos opcionalmente sustituidos, como por ejemplo salicilato de 4-ter-butil-fenilo, salicilato de fenilo, acrilatos, compuestos de níquel, diamidas de ácido oxálico, como por ejemplo 4,4'-di-octiloxi-oxanilida, 2,2'-di-octiloxi-5,5'-di-ter-butil-oxanilida, 2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazinas, como por ejemplo 2,4,6-tris(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, aminas estéricamente impedidas como, por ejemplo, sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ilo), succinato de bis(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ilo).

Propelentes

Propelentes son, por ejemplo, compuestos azoicos e hidrazoicos orgánicos, tetrazoles, oxazinas, anhídrido de ácido isatoico, así como carbonato de sodio y bicarbonato de sodio. Se prefieren la azo-dicarbonamida y el bicarbonato de sodio así como sus mezclas.

Definiciones y ejemplos de modificadores de la tenacidad al impacto y adyuvantes de procesamiento, agentes de gelificación, antiestáticos, biocidas, desactivadores de metales, abrillantadores ópticos, agentes ignífugos, agentes antifogging (anti-niebla) así como compatibilizantes se describen en "Kunststoffadditive" (Aditivos para materiales sintéticos), R. Gachter/H. Muller, Editorial Carl Hanser Verlag, 3. Edición, 1989, y 4. Edición 2001 y en "Handbook of Polyvinyl Chloride Formulating" E. J. Wilson, J. Wiley & Sons, 1993, y en "Plastics Additives" G. Pritchard, Chapman & Hall, London, 1st Ed., 1998. Modificadores de tenacidad al impacto se describen además de manera detallada en "Impact Modifiers for PVC", J. T. Lutz/D. L. Dunkelberger, John Wiley & Sons, 1992.

Otro objeto son composiciones que contienen un polímero clorado y una mezcla estabilizante según la invención.

En estas composiciones han de usarse los compuestos de la fórmula general (II) para lograr la estabilización en el polímero clorado convenientemente en 0,01 a 10, preferentemente en 0,05 a 5, respecto de 100 partes en peso de PVC.

Las sales ésteres sulfato y/o sales sulfonato pueden usarse en una cantidad, por ejemplo, de 0,001 a 10, convenientemente 0,01 a 5, particularmente preferible 0,01 a 3 partes en peso, respecto de 100 partes en peso de PVC.

Se prefieren composiciones en las que la proporción entre el compuesto de la fórmula general (II) y la sal de éster sulfato y/o sal sulfonato, respecto del peso, se encuentra en el rango de 1.5:1 a 10:1.

Ejemplos de polímeros clorados a estabilizarse son: polímeros del cloruro de vinilo, del cloruro de vinilideno, resinas de vinilo que contienen cloruros de vinilo en su estructura, como copolímeros del cloruro de vinilo y ésteres de vinilo de ácidos alifáticos, principalmente acetato de vinilo, copolímeros del cloruro de vinilo con ésteres

de ácido acrílico y metacrílico y con acrilonitrilo, copolímeros del cloruro de vinilo con compuestos dieno y ácidos dicarboxílicos insaturados o sus anhídridos, como copolímeros del cloruro de vinilo con maleato de etilo, fumarato de dietilo o anhídrido maléico, polímeros y copolímeros del cloruro de vinilo, clorados posteriormente, copolímeros del cloruro de vinilo y de cloruro de vinilideno con aldehídos insaturados, cetonas y otros, como acroleína, aldehído crotónico, vinilmetilcetona, éter de vinilmetilo, éter de vinilisobutilo y similares; polímeros del cloruro de vinilideno y copolímeros del mismo con cloruro de vinilo y otros compuestos polimerizables; polímeros del cloroacetato de vinilo y del éter de diclorodivinilo; 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 clorados; 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 contexto de esta invención por PVC también deben entenderse las composiciones copoliméricas con compuestos polimerizables como acrilonitrilo, acetato de vinilo o ABS, en cuyo caso se trata de composiciones poliméricas en suspensión en masa o emulsión. Se prefiere un homopolímero de PVC también en combinación con poliacrilatos.

Además también se toman en consideración polímeros injertados de PVC con EVA, ABS y MBS. Sustratos adecuados también son mezclas de los homo- y copolímeros mencionados previamente, principalmente homopolímeros de cloruro de vinilo, con otros polímeros termoplásticos o/y elastómeros, principalmente mezclas con ABS, MBS, NBR, SAN, EVA, CPE, MBAS, PMA, PMMA, EPDM y polilactonas, principalmente del grupo de ABS, NBR, NAR, SAN y EVA. Las abreviaturas usadas para los copolímeros son corrientes para el experto en la materia y significan lo siguiente:

ABS: Acrilonitrilo-butadieno-estireno; SAN: estireno-acrilonitrilo; NBR: acrilonitrilo-butadieno; NAR: acrilonitrilo-acrilato; EVA: etilen-vinilacetato. También se toman en consideración principalmente copolímeros de estireno-acrilonitrilo a base de acrilato (ASA).

En este contexto como componentes se prefieren composiciones poliméricas que contienen como componentes (i) y (ii) una mezcla de 25-75 % en peso de PVC y 75-25 % en peso de los copolímeros mencionados. Como componentes son de particular significado 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, aunque principalmente de EVA.

Además, para la estabilización en el contexto de esta invención también se consideran principalmente polímeros clorados reciclados; éstos son los polímeros descritos antes detalladamente que han experimentado un deterioro por procesamiento, uso o almacenamiento. Particularmente preferible se trata de PVC reciclado.

Los compuestos conjuntamente utilizables conforme al invento, así como los polímeros clorados, son generalmente conocidos por un experto en la materia y se describen detalladamente en "Kunststoffadditive" (Aditivos de materiales sintéticos), R. Gachter/H. Müller, editorial Carl Hanser, 3ª. Edición, 1989; en el documento de patente alemana DE 197 41 778 y en el de solicitud de patente europea EP-A 0 967 245, a los que se hace expresamente referencia por la presente.

La estabilización según la invención es adecuada para composiciones poliméricas cloradas que representan composiciones no plastificadas, respectivamente libres de plastificantes o esencialmente libres de plastificantes, como también para composiciones plastificadas.

Las composiciones según la invención se adecúan particularmente, en forma de formulaciones rígidas, para cuerpos huecos (botellas), láminas para envasar (láminas de embutición profunda), láminas moldeadas por soplado, láminas para "Crash pad" (almohadillado amortiguador de choques en automóviles), tubos, materiales espumados, perfiles pesados (marcos de ventanas), perfiles de paredes ligeras, perfiles de construcción, láminas (también de Luvitherm), tubos de PVC, perfiles, entablados de paredes (*sidings*), guarniciones (*fittings*), láminas para uso en oficinas y carcasas de aparatos (ordenadores, aparatos domésticos).

Otras composiciones preferidas, en forma de formulaciones blandas son adecuadas para revestimientos de alambres, aislamientos de cables, láminas decorativas, láminas para tejados, materiales espumados, laminados para usos agrícolas, mangueras (tubos flexibles), perfiles de hermeticidad, pisos, piezas de vehículos automotores, láminas blandas, piezas moldeadas por inyección, láminas para uso en oficinas y láminas para cúpulas inflables. Ejemplos de la aplicación de las composiciones de la invención como plastisoles son cueros sintéticos, pisos, recubrimientos textiles, papeles tapiz, revestimiento de bobinas (*coil-coatings*) y protección anticorrosiva del chasis de automotores. Ejemplos de aplicaciones de PVC sinterizado de las composiciones según la invención son Slush (fango), Slush Mould (moldeamiento con fango) y revestimiento de bobina (*coil-coatings*) así como en E-PVC para láminas Luvitherm.

Convenientemente, la incorporación de los estabilizantes puede efectuarse de acuerdo con los siguientes métodos: en forma de una emulsión o dispersión (una posibilidad es, por ejemplo, la forma de una mezcla pastosa, en esta forma de presentación una ventaja de la combinación según la invención consiste en la estabilidad de la pasta); como mezcla seca durante el mezclado de los componentes adicionales o las mezclas de polímeros; por adición directa al aparato de elaboración (por ejemplo, calandrias, mezcladores, amasadores, extrusores y similares) o en forma de una solución o masa fundida o en forma de escamas (*flakes*) o comprimidos (*pellets*) en forma libre de polvo como envase único (*One-Pack*).

El PVC estabilizado según la invención puede prepararse de manera conocida, para lo cual la mezcla estabilizante según la invención, y opcionalmente otros aditivos, se mezclan con el PVC utilizando dispositivos conocidos como los aparatos de procesamiento arriba mencionados. En estos casos, los estabilizantes pueden añadirse individualmente o en mezcla o también en forma de las denominadas tandas patrón (*masterbatches*).

El PVC estabilizado según la presente invención puede llevarse a la forma deseada de modos conocidos. Tales procedimientos son, por ejemplo, molienda, calandrado, extrusión, moldeamiento por inyección o hilado y además soplado con extrusión. El PVC estabilizado también puede procesarse en materiales espumados. Por lo tanto, también es objeto de la invención un procedimiento para la estabilización de polímeros clorados adicionando la mezcla de estabilizantes según la invención a un polímero clorado, así como también objetos que contienen PVC estabilizado por la mezcla de estabilizantes según la invención.

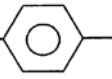
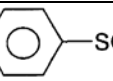
Un PVC estabilizado según la invención es adecuado, por ejemplo, particularmente para cuerpos huecos (botellas), láminas para envasar (láminas de embutición profunda), láminas sopladas, tubos, materiales espumados, perfiles pesados (marcos de ventanas), perfiles de paredes ligeras, perfiles de construcción, láminas (también de Luvitherm), tubos de PVC, perfiles, *sidings* (entablados de paredes), *fittings* (guarniciones), láminas para uso en oficinas y carcasas de aparatos (ordenador, aparatos domésticos). El PVC según la invención es adecuado particularmente para formulaciones semirrígidas y blandas, principalmente en forma de formulaciones blandas para revestimientos de alambre, aislamientos de cables, pisos, papeles tapiz, piezas de automóviles, láminas blandas, piezas moldeadas por inyección o mangueras, las cuales se prefieren particularmente. En forma de formulaciones semirrígidas, el PVC según la invención es adecuado particularmente para láminas de decoración, materiales espumados, láminas para uso en el campo agrícola, mangueras, perfiles para hermetizar y láminas de uso en oficinas. Ejemplos de aplicación del PVC según la invención como plastisol son cueros sintéticos, pisos, recubrimientos de textiles, papeles tapiz, recubrimiento de bobinas (*coil-coatings*) y protección anticorrosiva del chasis para automóviles..

Ejemplos de aplicaciones de PVC sinterizado del PVC estabilizado según la invención son: *Slush* (fango), *Slush Mould* (moldeamiento con fango), recubrimiento de bobinas para formulaciones de plastisol, semirrígidas y plastificadas.

En más detalle véase acerca de esto en "Kunststoffhandbuch PVC" (Manual de plásticos PVC), volumen 2/2, W. Becker/H. Braun, 2. Edición, 1985, Editorial Carl Hanser, páginas 1236 - 1277.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención aunque sin restringirla. Los datos de partes y porcentajes se refieren al peso, como también en el resto de la descripción.

Tabla 1: Estabilizantes (I)

Estabilizante	Fórmula
1	$\text{CH}_3\text{-O-SO}_3\text{Na}$ (al 50% en H_2O)
2	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{-CH-CH}_2\text{-O-SO}_3\text{Na} \end{array}$ (al 50% en H_2O)
3	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{O-SO}_3\text{Na}$
4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3\text{Na}$
5	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{-}$  $\text{-SO}_3\text{Na}$
6	$\text{CH}_3\text{-}$  $\text{-SO}_3\text{Na} \times \text{H}_2\text{O}$

Ejemplo 1: Ensayo estático en caliente

Una mezcla que se componía de

ES 2 371 250 T3

- 5
- 100,0 partes Evipol (marca de la empresa EVC) SH 7020 - PVC valor K 70
 - 47,0 partes ftalato de dioctilo
 - 3,0 partes ESO = aceite epoxidado de granos de soya
 - 0,3 partes Loxiol® G 71 S = lubricante éster complejo de adipato de pentaeritritol
 - 0,1 partes estearato de calcio
 - x partes de un estabilizante indicado en la tabla 1

10 y 0,6 partes de trietanolamina (TEA) se laminaron en un laminador-mezclador durante 5 minutos a 180 C. De la hoja laminada formada se sacaron tiras de láminas de ensayo con un espesor de 0,5 mm. Las muestras de lámina se sometieron a carga térmica a 190 °C en un horno (= Mathis-Thermo-Takter). A intervalos de tiempo de 3 minutos se determinó el índice de amarillamiento (YI) de acuerdo con la norma ASTM D-1925-70. Los resultados pueden tomarse de la Tabla 2. Opcionalmente a la mezcla se adicionaron 0,6 partes de CH 300 = fosfito de arilo/alquilo mixto (compárese Tabla 2). Pequeños valores de YI significan una buena estabilización.

Tabla 2

Ejemplo	1*	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Estabilizante según Tabla 1	-	-	-	1	1	2	2	3	3	4	4	5
Partes	-	-	-	1,2	1,2	1,2	1,2	0,3	0,3	0,6	0,6	0,6
Partes CH 300	-	-	0,6	-	0,6	-	0,6	-	0,6	-	0,6	-
Min	Valor YI											
0	18,86	19,68	18,15	13,82	10,65	11,51	7,55	12,44	10,01	17,22	15,68	17,32
3	16,47	30,48	29,36	19,5	15,4	16,42	10,12	15,06	11,27	17,62	17,85	22,51
6	33,61	46,05	53,24	24,19	21,61	22,78	14,97	20,01	14,29	26,41	26,71	38,35
9	53,43	69,51	83,07	34,29	31,98	27,4	21,65	26,87	18,89	39,5	43,25	46,88
12	76,46	96,14	114,45	49,03	48,71	42,5	30,95	44,8	28,51	52,96	66,24	48,23
15	105,31	133,21		70,39	65,92	63,41	46,22	64,14	51,6	69,54	92,61	60,06
18				97,39	73,27	83,83	67,92	93,53	67,95	87,95	98,24	77,31
21				118,27	93,73	109,44	95,12	125,24	95,94	105,32	99,63	108,95
24					111,99		133,49		123,25		110,55	
27												

15

Ejemplo	13	14	15
Estabilizante según Tabla 1			
Partes			
Partes CH 300			
Min	Valor YI		
0	14,51	15,09	12,66
3	16,77	21,14	20,61
6	25,03	28,61	28,34
9	41,94	45,65	26,97
12	57,97	65,39	39,41
15	68,11	84,69	50,49
18	64,91	108,96	66,41
21	80,17		87,72
24	113,52		101,22
27			

*No contiene ETA

Ejemplo 2: Ensayo estático en caliente

Una mezcla compuesta de

- 20
- 100,0 partes Evipol (marca de la empresa EVC) SH 7020 - PVC valor K 70
 - 47,0 partes Ftalato de dioctilo
 - 3,0 partes ESO = aceite epoxidado de granos de soya
 - 0,3 partes Loxiol® G 71 S = lubricante éster complejo de adipato de pentaeritritol
 - 0,1 partes estearato de calcio
 - x partes de un estabilizante indicado en la tabla 1
- 25

y 0,3 partes de trietanolamina (TEA) se laminaron en un laminador – mezclador por 5 minutos a 180 °C. De la hoja laminada formada se sacaron tiras de láminas de ensayo con un espesor de 0,5 mm. Las muestras de láminas se

sometieron a carga térmica a 19 °C en un horno (= Matis-Thermo-Takter). A intervalos de tiempo de 3 minutos se determinó el índice de amarillamiento (YI) de acuerdo con la norma ASTM D-1925-70. Los resultados pueden tomarse de la Tabla 2. Opcionalmente, a la mezcla se adicionaron 0,6 partes de CG 300 = fosfito de arilo/alquilo mixto de Crompton (compárese Tabla 3). Valores YI bajos significan una buena estabilización.

5 Tabla 3

Ejemplo	16	17*	18	19
Estabilizante según la Tabla 1	-	3	3	3
Partes	-	0,15	0,15	0,15
Partes CH 300	-	0,6	-	0,6
	Valor YI			
0	18,81	22,77	13,33	10,62
3	22,51	24,91	14,53	10,5
6	32,57	29,29	22,53	12,39
9	47,33	36,67	31,69	15,97
12	68,18	51,94	48,96	24,38
15	99,19	70,81	77,07	49,93
18	124,85	85,81	109,68	84,83
21		99,95		117,19
24		114,17		
27				
* no contiene TEA				

Ejemplo 3: Placa prensada de PVC

Una mezcla compuesta de

- 10 100,0 partes Evipol (marca de la empresa EVC) SH 7020 - PVC valor K 70
- 47,0 partes Ftalato de dioctilo
- 3,0 partes ESO = aceite epoxidado de granos de soya
- 0,3 partes Loxiol® G 71 S = lubricante éster complejo de adipato de pentaeritritol
- 0,1 partes estearato de calcio
- 15 0,3 partes trietanolamina (TEA)
- x partes de un estabilizante indicado en la Tabla 1

se laminaron durante 5 minutos a 180°C en un laminador mezclador. De la hoja laminada formada se moldeó por compresión una placa prensada a 180°C en una prensa precalentada de placas de pisos. Espesor de la placa prensada 2 mm, duración del prensado 2 minutos. De esta placa prensada se midieron el índice de amarillamiento (YI por Yellowness Index) según la norma ASTM D 1925 70 y la transparencia en % según la norma ASTM D 2805-80. Los resultados pueden tomarse de la Tabla 4. Pequeños valores de YI significan una buena estabilización y un buen color inicial. Altos números porcentuales significan una buena transparencia.

25 Tabla 4

Ejemplo	20	21 *	22	23
Estabilizante (I) según la Tabla 1	-	3	3	3
Partes	-	0,15	0,15	0,15
Partes CH 300	-	0,6	-	0,6
Valor YI	88,3	70,6	50,3	29,7
Transparencia	83,1	92,4	94,3	96,3
* no contiene TEA				

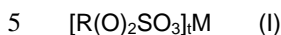
Se muestra que la utilización de sal de éster de sulfato / sal de sulfonato (Fórmula 1) en combinación con trietanolamina (Fórmula II) conduce a una buena estabilización. Combinando un fosfito (CH 300) puede aumentarse aún más la estabilidad.

30

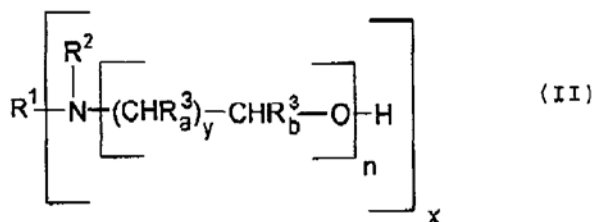
REIVINDICACIONES

1. Utilización de una mezcla estabilizante para la estabilización de polímeros clorados en cuyo caso la mezcla estabilizante comprende al menos

a) una sal de éster sulfato o sal de sulfonato de la fórmula (I)



b) y una alcanolamina de la fórmula (II)



10 donde: M = catión de metal alcalino, metal alcalino térreo, lantánido (cerio) o aluminio, t = valencia del catión de metal, más precisamente 1, 2 o 3; s = 0 o 1 y R = alquilo de C₁-C₂₂, fenilo, fenilalquilo de C₇-C₁₀, alquilfenilo de C₇-C₂₄

y

x = 1, 2 o 3;

y = 1, 2, 3, 4, 5 o 6;

n = 1-10;

15 R¹, R² independientemente entre sí = H, alquilo de C₁-C₂₂, $[-(CHR^3_a)_y-CHR^3_b-O-]_n-H$, $[-(CHR^3_a)_y-CHR^3_b-O-]_n-COR^4$, alqueno de C₂-C₂₀, acilo de C₂-C₁₈, cicloalquilo de C₄-C₈, que puede estar OH-sustituido en posición β, arilo de C₆-C₁₀, alcarilo de C₇-C₁₀ o aralquilo de C₇-C₁₀, o si x = 1, R¹ y R² junto con el N pueden formar adicionalmente un anillo cerrado de 4-10 miembros de átomos de carbono y opcionalmente hasta 2 heteroátomos, o si x = 2, R¹ puede representar adicionalmente alqueno de C₂-C₁₈, que puede estar sustituido con OH en ambos átomos de carbono β y/o interrumpido por 1 o varios átomos de O y/o 1 o varios grupos NR², o representan tetrahidro-
 20 dicitlopentadienileno dihidroxisustituido, etil-ciclohexanileno dihidroxisustituido, 4,4'-(bisfenol-A-dipropileter)ileno dihidroxisustituido, isoforonileno, dimetilciclohexanileno, dicitlohexilmetanileno o 3,3'-dimetilciclohexil-metanileno, y si x = 3, R¹ puede representar adicionalmente (tri-N-propilisocianurat)triilo trihidroxisustituido;
 25 R³_a, R³_b independientemente entre sí = alquilo de C₁-C₂₂, alqueno de C₂-C₆, arilo de C₆-C₁₀, H o CH₂-X-R⁵, en cuyo caso X= O, S, -O-CO- o -CO-O-;
 R⁴ = alquilo / alqueno de C₁-C₁₈ o fenilo; y
 R⁵ = H, alquilo de C₁-C₂₂, alqueno de C₂-C₂₂ o arilo de C₆-C₁₀.

30 2. Utilización según la reivindicación 1, en cuyo caso en el compuesto de la fórmula general (II) R³_a y R³_b independientemente entre sí son H o CH₃ e y = 1.

3. Utilización según una de las reivindicaciones 1 o 2, en cuyo caso en el compuesto con la fórmula general (II) R¹ = R² = CH₂-CHR³_b-OH.

35 4. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 3, en cuyo caso los compuestos de la fórmula general (II) son tris(2-hidroxi-1-propil)amina, tris(2-hidroxi-etil)amina, bis(2-hidroxi-etil)-2-hidroxi-1-propil)amina o alquilo/alqueno-bis(2-hidroxi-etil)amina, N-oleil-bis(2-hidroxi-etil)amina, N-(2-hidroxi-hexadecil)dietanolamina, N-(2-hidroxi-3-octiloxi-propil)dietanolamina, N-(2-hidroxi-3-deciloxi-propil)dietanolamina o mezclas de los mismos.

5. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 4, en cuyo caso en la sal de éster sulfato o sal de sulfonato M = Na o K y t = 1.

40 6. Utilización según una de las reivindicaciones previas, caracterizada porque el polímero clorado representa PVC blando.

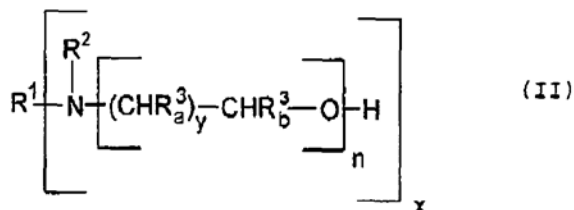
7. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque el polímero clorado representa PVC rígido.

8. Mezcla estabilizante para la estabilización de polímeros clorados que se compone de

a) una sal de éster sulfato o sal de sulfonato de la fórmula (I)

5 $[R(O)_sSO_3]_tM$ (I);

b) un alcanolamina de la fórmula (II)



donde: M = Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al, La o Ce, t = valencia del catión de metal, a saber: 1, 2 o 3; s = 0 o 1 y R = alquilo de C₁-C₂₂, fenilo, fenilalquilo de C₇-C₁₀, alquilfenilo de C₇-C₂₄

10 y

x = 1, 2 o 3;

y = 1, 2, 3, 4, 5 o 6;

n=1-10;

15 R¹, R² independientemente entre sí = H, alquilo de C₁-C₂₂, $[-(CHR^3_a)_y - CHR^3_b - O -]_n - H$, $[-(CHR^3_a)_y - CHR^3_b - O -]_n - COR^4$, alqueno de C₂-C₂₀, acilo de C₂-C₁₈, cicloalquilo de C₄-C₈, que puede estar OH-sustituido en β-posición, arilo de C₆-C₁₀, alcarilo de C₇-C₁₀ o aralquilo de C₇-C₁₀, o si x = 1, R¹ y R² junto con el N pueden formar adicionalmente un anillo cerrado de 4-10 miembros de átomos de carbono y opcionalmente hasta 2 heteroátomos, o si x = 2, R¹ puede representar adicionalmente alqueno de C₂-C₁₈, que puede estar sustituido con OH en ambos átomos de carbono β y/o interrumpidos por 1 o varios grupos NR², o puede representar tetrahidro-diclopentadienileno dihidroxisustituido, etil-ciclohexanileno dihidroxisustituido, 4,4'-(bisfenol-A-dipropileter)ileno dihidroxisustituido, isoforonileno, dimetilciclohexanileno, dicitlohexilmetanileno o 3,3'-dimetilciclohexil-metanileno, y si x = 3, R¹ puede representar adicionalmente (tri-N-propilisocianurat)trilo trihidroxisustituido;

20 R³_a, R³_b independientemente entre sí = alquilo de C₁-C₂₂, alqueno de C₂-C₆, arilo de C₆-C₁₀, H o CH₂-X-R⁵, en cuyo caso X = O, S, -O-CO- o -CO-O-;

25 R⁴ = alquilo/alqueno de C₁-C₁₈ o fenilo; y

R⁵ = H, alquilo de C₁-C₂₂, alqueno de C₂-C₂₂ o arilo de C₆-C₁₀; y

9. Mezcla estabilizante según la reivindicación 8, en cuyo caso en el compuesto con la fórmula general (II)

R³_a y R³_b independientemente entre sí son H o CH₃ e y es = 1.

30 10. Mezcla estabilizante según una de las reivindicaciones 8 o 9, en cuyo caso en el compuesto con la fórmula general (II)

R¹ = R² = CH₂-CHR³_b-OH.

11. Mezcla estabilizante según una de las reivindicaciones 8 a 10, en cuyo caso los compuestos de la fórmula general (II) son tris(2-hidroxi-1-propil)amina, tris(2-hidroxi-etil)amina, bis(2-hidroxi-etil)-2-hidroxi-1-propil)amina o alquil/alquenil-bis(2-hidroxi-etil)amina, N-oleil-bis(2-hidroxi-etil)amina, N-(2-hidroxi-hexadecil)dietanolamina, N-(2-hidroxi-3-octiloxi-propil)dietanolamina, N-(2-hidroxi-3-deciloxi-propil)dietanolamina o mezclas de las mismas.

12. Mezcla estabilizante según una de las reivindicaciones 8 a 11, en cuyo caso en la sal de éster sulfato o sal de sulfonato $M = \text{Na}$ o K y $t = 1$.