

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 251**

51 Int. Cl.:

C08K 3/00 (2006.01) **C08L 27/06** (2006.01)

C08K 3/16 (2006.01) **C08L 57/08** (2006.01)

C08K 3/24 (2006.01)

C08K 3/32 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/053 (2006.01)

C08K 5/098 (2006.01)

C08K 5/06 (2006.01)

C08K 5/42 (2006.01)

C08K 13/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04780955 .3**

96 Fecha de presentación: **11.08.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1656418**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.05.2006**

54

Título: **SISTEMA DE ESTABILIZACIÓN PARA POLÍMEROS QUE CONTIENEN HALÓGENO.**

30

Prioridad:
19.08.2003 US 643800

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, LLC
464 Heritage Road
Southbury, CT 06488, US

72

Inventor/es:
KRAINER, Edward;
BACALOGLU, Radu;
SHAH, Mukund;
FISCH, Michael, H.;
FRENKEL, Peter y
BAE, Kook, Jin

74

Agente: **Jorda Petersen, Santiago**

ES 2 371 251 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 de estabilización para polímeros que contienen halógeno.

5 Antecedentes de la invención1. Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a la estabilización térmica del cloruro de polivinilo (PVC) con composiciones que contienen tetraetilenglicol y una sal metálica de ácido perclórico.

2. Descripción de la técnica relacionada

15 Los estabilizantes térmicos utilizados para PVC pueden contener plomo, bario, cadmio, estaño, calcio o compuestos de cinc. Debido a las preocupaciones ambientales, existe gran interés en eliminar estos metales procedentes de compuestos de PVC y sustituirlos por productos químicos orgánicos. Se han propuesto varios estabilizantes orgánicos. Sin embargo, su menor eficacia en la estabilización de PVC en comparación con los estabilizantes con mezclas de metales y/o su alto coste presenta un problema significativo.

20 Los estabilizantes de calcio/cinc tienen menor toxicidad en comparación con los estabilizantes de plomo, cadmio y bario. Un procedimiento para preparar un intermediario de Ca que puede utilizarse en estabilizantes de Ca/Zn o Ca/Mg se ha dado a conocer en la solicitud de patente US nº 10/190.130, presentada el 3 de julio de 2002.

25 Lee *et al.*, *Polymer* (Corea), 19(5), 543-50 (1995) y 18(6), 1021-9 (1994) dieron a conocer la utilización de poli(etilenglicol) PEG 400 o polipropilenglicol utilizado junto con aceite de soja epoxidado (ESO) y estearato de Zn/Ca para estabilizar PVC.

30 La patente US nº 6.348.517 da a conocer la utilización de la combinación de glicoles de polietileno y polipropileno y sus ésteres, tales como adipato y dibenzoato, así como sus éteres, con sales de Zn/Ca mezclados de ácidos grasos para estabilizar PVC contra las radiaciones ionizantes durante la esterilización.

El documento JP 50024388 da a conocer la combinación de etilenglicol (0,1 phr) en H₂O/CCl₄ con 2 phr estearato Ca/Zn y ESO para la estabilización de PVC.

35 El documento JP 56055445 da a conocer polietilenglicol y/o el copolímero de bloque polietilenglicol-polipropilenglicol y una βπ-dicetona como estabilizantes de PVC.

40 La patente U.K. nº 1 151 108 da a conocer la utilización de dipropilenglicol y otros polioles de alto punto de ebullición, tales como pentaeritritol y dipentaeritritol, para una ligera estabilización de PVC.

La patente FR 1 211 814 da a conocer la utilización de glicerol o propilenglicol mezclado con estearato de Ca o Na₂CO₃ para estabilizar PVC en contacto con alimentos.

45 Los estabilizantes metálicos también han sido sustituidos por estabilizantes orgánicos (OBS). Véase *Modern Plastics*, mayo de 2001 y la patente US nº 6.194.494.

El documento WO 02/48249 A2 da a conocer la utilización del sistema amina/perclorato.

50 Otras patentes incluyen la patente US nº 5.543.449, estabilización que utiliza un perclorato y un compuesto epoxi terminal y la patente US nº 5.519.077, sobre la utilización de perclorato, un compuesto epoxi terminal y un antioxidante.

Sumario de la invención

55 La presente invención se refiere a un procedimiento para estabilizar PVC que comprende añadir a dicho polímero una mezcla que comprende: A) de 0,01 a 10 partes en peso, sobre la base de 100 partes en peso de PVC, de tetraetilenglicol; y B) de 0,001 a 5 partes en peso, sobre la base de 100 partes en peso de PVC, de una sal metálica de ácido perclórico.

60 En otra forma de realización, la presente invención se refiere a una formulación de PVC térmicamente estable que comprende PVC y una mezcla estabilizante que comprende: A) de 0,01 a 10 partes en peso, sobre la base de 100 partes en peso de PVC, de tetraetilenglicol; y B) de 0,001 a 5 partes en peso, sobre la base de 100 partes en peso de PVC, de una sal metálica de ácido perclórico.

65 La invención presente utiliza un producto intermedio orgánico sin nitrógeno y una pequeña cantidad de perclorato metálico, como perclorato sódico, para la estabilización térmica de PVC, eliminando la presencia de iones de

metales pesados en los estabilizantes. Este método evita la utilización de productos químicos orgánicos básicos o débilmente básicos que contienen nitrógeno, tales como aminas, que contribuyen a la degradación del PVC. A diferencia de otros estabilizantes orgánicos de PVC, estos estabilizantes son de gran eficacia que es equivalente o incluso superior a la que de ciertos estabilizantes con metales mezclados habituales en la industria a base de sales de bario/cinc o calcio/cinc.

Otras formas de realización se exponen en las reivindicaciones dependientes de las reivindicaciones 1 y 4 independientes.

Las cantidades de tetraetilenglicol presentes para estabilización en las composiciones de PVC están comprendidas entre 0,01 y 10 partes en peso, preferentemente entre 0,05 y 5 partes en peso, más preferentemente entre 0,1 y 2 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de PVC.

Los ejemplos de sales metálicas de ácido perclórico son las de la fórmula $M(\text{ClO}_4)_m$, en la que M es Li, Na, Mg, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al, La, Cs o Ce, y m es 1, 2 ó 3, dependiendo de la valencia de M. Estas sales de perclorato pueden utilizarse en sus diversas formas frecuentemente encontradas, por ejemplo, como sal o como solución en agua o en un disolvente orgánico, sola o adsorbida en un soporte, tal como PVC, silicato de Ca, zeolitas o hidrotalcitas. Sus ejemplos son sales de perclorato acomplejadas o disueltas utilizando alcoholes (polioles, ciclodextrinas) o utilizando alcoholes de éter o alcoholes de éster. Los documentos EP 0 394 547, EP 0 457 471 y WO 94/24200 describen otras formas de realización. Los más preferidos son perclorato sódico, perclorato potásico y perclorato de calcio.

Las cantidades utilizadas de compuestos de perclorato están comprendidas entre 0,001 y 5 partes en peso, ventajosamente entre 0,01 y 3 partes en peso, en especial preferentemente entre 0,01 y 2 partes en peso, sobre la base de 100 partes en peso de PVC.

La invención también proporciona combinaciones de los sistemas estabilizantes descritos anteriormente con al menos otro aditivo convencional o estabilizante. Resultan preferidos polioles y/o alcoholes disacáridos, compuestos de glicidilo, hidrotalcitas, zeolitas (aluminosilicatos de metales alcalinos y aluminosilicatos de metales alcalinotérreos), cargas, jabones metálicos, compuestos de metales alcalinos y metálicos alcalinotérreos, tales como óxidos e hidróxidos, lubricantes, plastificantes, fosfitos, pigmentos, ésteres grasos de epoxidados y otros compuestos epoxi, antioxidantes, absorbentes de UV y fotoestabilizantes, blanqueadores ópticos y agentes espumantes. Resultan particularmente preferidos los aceites de soja epoxidados, metales alcalinotérreos o jabones de aluminio y fosfitos.

Resultan particularmente preferidos los componentes que son adecuados para producir productos fisiológicamente no peligrosos.

Los ejemplos de componentes adicionales de este tipo se proporcionan y explican en una etapa posterior a continuación (véase *Handbook of PVC Formulating*, E. J. Wickson, John Wiley & Sons, Nueva York, 1993 y documento sinóptico nº 7, Scientific Committee for Food (SCF) - EU).

1. Polioles y alcoholes disacáridos

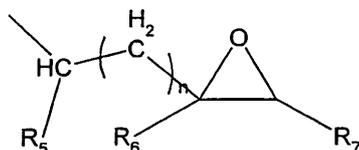
Los ejemplos de posibles compuestos de este tipo son: glicerol, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, trimetiloletano, bis(trimetilolpropano), alcohol polivinílico, bis(trimetiloletano), trimetilolpropano, azúcares y alcoholes de azúcar. De éstos resultan preferidos, pentaeritritol, trimetilolpropano, sorbitol y los alcoholes disacáridos, tales como Malbit, lactitol, cellobiitol y Palatinit.

También es posible utilizar jarabes de polioliol, tales como el jarabe de sorbitol, jarabe de manitol y jarabe de maltitol.

Estos polioles se utilizan por lo general en cantidades desde 0,01 a 20 partes en peso, mejor de 0,1 a 20 partes en peso y, en particular, de 0,1 a 10 partes en peso, sobre la base de 100 partes en peso de PVC.

2. Compuestos de glicidilo

Estos contienen el grupo glicidilo



unido directamente a átomos de carbono, oxígeno, nitrógeno o azufre, ya sea donde ambos R_5 y R_7 son hidrógeno,

R₆ es hidrógeno o metilo y n = 0 o donde R₅ y R₇ juntos son -CH₂-CH₂- o -CH₂-CH₂-CH₂-, siendo R₆ entonces hidrógeno y siendo n 0 ó 1.

5 Resulta preferido utilizar compuestos de glicidilo que tienen dos grupos funcionales. Sin embargo, también es posible en principio utilizar compuestos de glicidilo que tienen uno, tres o más grupos funcionales.

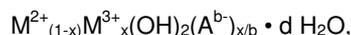
10 Fundamentalmente se utilizan compuestos de diglicidilo que tienen grupos aromáticos. Un ejemplo de una resina epoxi utilizada es GY-250 (Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY), producto de la reacción de Bisfenol A con epícloridrina, con un peso molecular medio ≥ 700.

15 Las cantidades utilizadas de compuestos con terminal epoxi son preferentemente 0,1 parte, preferentemente de 0,1 a 50 partes en peso, mejor de 1 a 30 partes en peso y, en particular de 1 a 25 partes, sobre la base de 100 partes en peso de PVC.

3. Hidrotalcitas

El experto en la materia conoce la composición química de estos compuestos, por ejemplo, a partir del documento DE 3 843 581, la patente US nº 4.000.100, el documento EP 0 062 813 y el documento WO 93/20135.

20 Los compuestos de la serie hidrotalcita pueden describirse mediante la fórmula general siguiente:



en la que

25 M²⁺ = uno o más metales seleccionados de entre el grupo constituido por Mg, Ca, Sr, Zn y Sn;

M³⁺ = Al o B;

30 A es un anión;

b es un número comprendido entre 1-2;

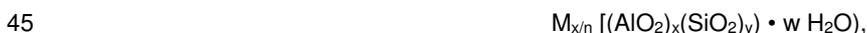
35 0 < x < 0,5; y

d es un número entre 0 y 20.

40 Se da preferencia a compuestos con A = OH⁻, ClO⁻, HCO₃⁻, CH₃COO⁻, C₆H₅COO⁻, CO₃²⁻, (CHOHCOO)₂²⁻, (CH₂COO)₂²⁻, CH₃CHOHCOO⁻, HPO₃⁻, o HPO₄²⁻.

4. Zeolitas (aluminosilicatos de metales alcalinos y/o de metales alcalinotérreos)

Éstas pueden describirse mediante la fórmula general siguiente:



en la que

50 n es la carga en el catión M;

M es un metal alcalino o alcalinotérreo, tal como Li, Na, K, Mg, Ca, Sr y Ba;

y: x es un número de 0,8 a 15, preferentemente de 0,8 a 1,2; y

55 w es un número entre 0 y 300, preferentemente de 0,5 a 30.

Las hidrotalcitas y/o las zeolitas pueden utilizarse en cantidades, por ejemplo, de 0,1 a 20 partes en peso, convenientemente de 0,1 a 10 partes en peso y en particular de 0,1 a 5 partes en peso, sobre la base de 100 partes en peso de polímero que contiene halógeno.

60 5. Cargas

Pueden utilizarse cargas, tales como carbonato de calcio, dolomita, wollastonita, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, silicatos, silicato cálcico, caolín, talco, fibras de vidrio, perlas de vidrio, serrín, mica, óxidos o hidróxidos metálicos, negro de humo, grafito, harina de roca, espato pesado, caolín y yeso. Resultan preferidos el yeso (*Handbook of PVC Formulating*, E. J. Wickson, John Wiley & Sons, Inc., 1993, págs. 393-449) y los agentes

reforzadores (*Taschenbuch der Kunststoffadditive* [Plastics Additives Handbook], R. Gachter y H. Miiller, Carl Hanser, 1990, págs. 549-615). Las cargas pueden utilizarse en cantidades de por lo menos una parte en peso, por ejemplo, 5 a 200 partes en peso, convenientemente, 10 a 150 partes en peso y, en particular, de 15 a 100 partes en peso, sobre la base de 100 partes en peso de PVC.

5

6. Jabones de metales

Los jabones de metales son principalmente carboxilatos metálicos, preferiblemente de ácidos carboxílicos de cadena relativamente larga. Sus ejemplos más conocidos son los estearatos, oleatos, palmitatos, ricinolatos, hidroxiestearatos, dihidroxiestearatos, lauratos y oleatos y sales ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos de cadena relativamente corta, tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido hexanoico, ácido sórbico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido maleico, ácido antranílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido fumárico, ácido cítrico, ácido benzoico, ácido salicílico, ácidos ftálicos, ácido hemimelítico, ácido trimelítico y ácido piromelítico.

15

Los metales son por lo general Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al, La, Ce y metales de tierras raras. Se utilizan con frecuencia las llamadas mezclas sinérgicas, tales como estabilizantes de bario/cinc, estabilizantes de magnesio y cinc, estabilizantes de calcio/cinc o estabilizantes de calcio y magnesio y cinc.

20

Los jabones metálicos pueden utilizarse solos o en mezclas. Una visión general de jabones de metales corrientes se encuentra en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5ª Ed., Vol. A16 (1985), págs. 361 y siguientes.

25

Los jabones metálicos o mezclas de éstos pueden utilizarse en cantidades, por ejemplo, de 0,001 a 10 partes en peso, convenientemente de 0,01 a 8 partes en peso, en especial preferentemente de 0,05 a 5 partes en peso, sobre la base de 100 partes en peso de PVC.

25

7. Compuestos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos

En el contexto de la presente invención, éstos son principalmente los carboxilatos de los ácidos descritos anteriormente, pero además sus óxidos correspondientes o, respectivamente, hidróxidos o carbonatos. También son posibles mezclas de éstos con ácidos orgánicos. Algunos ejemplos son LiOH, NaOH, KOH, CaO, Ca(OH)₂, MgO, Mg(OH)₂, Sr(OH)₂, Al(OH)₃, CaCO₃ y MgCO₃ (y carbonatos básicos, tales como magnesia alba y huntite), y también sales de ácidos grasos de Na y K. En el caso de carboxilatos alcalinotérreos y carboxilatos de Zn también es posible utilizar aductos de éstos con MO o M(OH)₂ (M = Ca, Mg, Sr o Zn), denominados compuestos "con base en exceso". Además de los estabilizantes según la invención, resulta preferido utilizar carboxilatos de metales alcalinos, carboxilatos de metales alcalinotérreos y/o carboxilatos de aluminio.

35

40

Varios carboxilatos de metales alcalinotérreos muestran un efecto sinérgico cuando se utiliza junto con el sistema polialquilenglicol/perclorato, aumentando el tiempo de estabilización y mejorando el color del PVC. El estearato de calcio, que se utiliza como un lubricante (véase a continuación), mejora el rendimiento del estabilizante, pero pueden utilizarse otros carboxilatos alcalinotérreos (ver el ejemplo 6), incluyendo sales de calcio o magnesio de ácidos orgánicos, tales como el ácido fórmico, ácido acético, propiónico, benzoico, láctico, cítrico, levulínico, succínico, tartárico, glucónico, 2-etilbutanoico, fenolsulfónico, oxálico, tioglicólico y similares. Complejos de metales alcalinotérreos de ácidos orgánicos y β-dicetonas, tales como benzoato de calcio, 1,3-difenilpropano-1,3-dionato (CBDBM) (véase la solicitud de patente nº 10/190.130, presentada el 3 de julio de 2002) también mejoran significativamente el del sistema polialquilenglicol/perclorato (ejemplo 6).

45

8. Lubricantes

Los ejemplos de posibles lubricantes son: ácidos grasos, alcoholes grasos, cera montana, ésteres de ácidos grasos, ceras de polietileno, ceras de amida, cloroparafinas, ésteres de glicerol, jabones de metales alcalinotérreos, y cetonas grasas y también los lubricantes o lubricantes o combinaciones de los lubricantes, presentados en el documento EP 0 259 783. Resultan preferidos el ácido esteárico, los ésteres de ácido esteárico y el estearato de calcio.

55

9. Plastificantes

Los ejemplos de plastificantes orgánicos son los de los grupos y sus mezclas siguientes.

A) Ftalatos: tales como ftalato di-2-etilhexilo, diisononilo y diisodécilo, conocido también por las siglas comunes DOP (ftalato de dioctilo, ftalato de di-2-etilhexilo), DINP (ftalato de diisononilo), DIDP (ftalato de diisodécilo), y ftalatos de di(nC₉-C₁₂).

60

B) Ésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos, en particular ésteres de ácido adípico, azelaico o sebácico, preferentemente adipato de di-2-etilhexilo y adipato de diisooctilo.

65

C) Ésteres trimelíticos, tales como trimelitato de tri-2-etilhexilo, trimelitato de triisodécilo (mezcla), trimelitato de triisotridecilo, trimelitato de triisooctilo (mezcla) y trimelitato de trialquilo C₆-C₈, de trialquilo C₆-C₁₀, de trialquilo C₇-C₉ y de trialquilo C₉-C₁₁. Las abreviaturas corrientes son TOTM (trimelitato de trioctilo, trimelitato de tri-2-etilhexilo), TIDTM (trimelitato de triisodécilo) y TITDTM (trimelitato de triisotridecilo).

D) Plastificantes epoxi, por ejemplo, ácidos grasos insaturados epoxidados, como el aceite de soja epoxidado.

E) Plastificantes poliméricos: las materias primas más frecuentes para la preparación de plastificantes de poliéster son ácidos dicarboxílicos, tales como ácido adípico, ftálico, azelaico o sebáico; y dioles, tales como 1,2-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol y dietilenglicol.

F) Ésteres fosfóricos: una definición de estos ésteres se proporciona en *Taschenbuch der Kunststoffadditive*, anteriormente, capítulo 5.9.5, págs. 408-412. Los ejemplos de estos ésteres fosfóricos son fosfato de tributilo, fosfato de tri-2-etilbutilo, fosfato de tri-2-etilhexilo, fosfato de tricloroetileno, fosfato de 2-etilhexilo difenilo, fosfato de cresil difenilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo y fosfato de trixileno.

G) Hidrocarburos clorados (parafinas).

H) Hidrocarburos.

I) Monoésteres, por ejemplo, oleato de butilo, oleato de fenoxietilo, oleato de tetrahidrofurfurilo y alquilsulfonatos.

J) Ésteres de glicol, por ejemplo, benzoatos de diglicol.

K) Ésteres cítricos.

Una definición de estos plastificantes y ejemplos de los mismos figuran en *Kunststoffadditive* [Plastics Additives], R. Gächter/H. Müller, Carl Hanser Verlag, 3ª Ed., 1989, capítulo 5.9.6, págs. 412-415 y en *PVC Technology*, W.V. Titow, 4ª Ed., Elsevier Publ., 1984, págs. 165-170. Es posible también utilizar mezclas de diferentes plastificantes.

Los plastificantes pueden utilizarse en cantidades, por ejemplo, de 5 a 20 partes en peso, convenientemente de 10 a 20 partes en peso, sobre la base de 100 partes en peso de PVC. El PVC rígido o semirrígido comprende hasta un 10%, preferiblemente hasta el 5%, de plastificante o sin plastificante.

10. Pigmentos

Las sustancias adecuadas son conocidas por el experto en la materia. Los ejemplos de pigmentos inorgánicos comprenden el TiO₂, pigmentos a base de óxido de circonio, BaSO₄, óxido de cinc (cinc blanco) y litopones (sulfato de bario/sulfuro cinc), negro de humo, mezclas de dióxido de titanio y negro de humo, pigmentos de óxido de hierro, Sb₂O₃, (Ti, Ba, Sb)O₂, Cr₂O₃, espinelas, tales como azul cobalto y verde de cobalto, Cd(S, Se) y azul ultramar. Los ejemplos de pigmentos orgánicos incluyen pigmentos azoicos, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de quinacridona, pigmentos de perileno, pigmentos de dicetopirrolpirrol y pigmentos de antraquinona. Resulta preferido el TiO₂ en forma micronizada. También pueden utilizarse mezclas de varios pigmentos. Una definición y descripciones adicionales se encuentran en el *Handbook of PVC Formulating*, E. J. Wickson, John Wiley & Sons, Nueva York, 1993.

11. Fosfitos (triésteres de ácido fosforoso)

Los fosfitos orgánicos son conocidos coestabilizantes para polímeros que contienen cloro. Se comportan como coestabilizantes sinérgicos cuando se utilizan con el sistema polialquilenglicol/perclorato descrito en la presente memoria (como en los ejemplos siguientes y ejemplo 5 específicamente). Sus ejemplos son fosfito de trioctilo, tridecilo, tridodecilo, tritridecilo, tripentadecilo, trioleilo, triestearilo, trifenilo, tricresilo, tris(nonilfenil), tris(2,4-terc-butilfenil) y triciclohexilo.

Otros fosfitos adecuados son varios arildialquil o alquildiaril fosfitos, tales como el fenil dioctil, fenil didecil, fenil didodecil, fenil ditridecil, fenil y glicidil metacrilato como homo- o copolímero. Estos compuestos epoxi también pueden haberse aplicado a un compuesto de sal de aluminio (véase el documento DE-A-4 031 818). Los ejemplos de productos comerciales son Weston EHDP, Weston PDDP, Weston DPDP y Weston 430.

Cuando el polialquilenglicol utilizado es un fosfito de polialquilenglicol, no es necesario tener un fosfito adicional en el sistema, ya que el polialquilenglicol se comporta como un aditivo multifuncional proporcionando tanto el polialquilenglicol como las funcionalidades de fosfito (véase, por ejemplo, el ejemplo 9).

Una ventaja muy importante de la presente invención es que en algunos casos, por ajuste cuidadoso y acertado de los ingredientes, es posible evitar la utilización de cualquier fosfito en absoluto. Por lo tanto, se preparó un estabilizante sin fosfito que proporciona una excelente estabilización térmica del PVC (ejemplo 11).

Las cantidades preferidas de los compuestos de fosfito utilizadas son de 0 a 50 partes en peso, más preferentemente de 0 a 30 y, en particular, de 0 a 25 partes en peso, sobre la base de 100 partes en peso de PVC.

5 12. Antioxidantes

Los ejemplos incluyen:

- 10 monofenoles alquilados, por ejemplo, 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol,
alquiltiometilfenoles, por ejemplo, 2,4-dioctiltiometil-6-terc-butilfenol
hidroquinonas alquiladas, por ejemplo, 2,6-di-terc-butil-4-metoxifenol,
15 éteres de tiodifenilo hidroxilados, por ejemplo, 2,2'-tiobis(6-terc-butil-4-metilfenol),
alquilidenbisfenoles, por ejemplo, 2,2'-metilenbis(6-terc-butil-4-metilfenol),
compuestos bencílicos, por ejemplo, éter 3,5,3',5'-tetra-terc-butil-4,4'-dihidroxi-dibencílico,
20 malonatos hidroxibencilados, por ejemplo, 2,2-bis(3,5-di-terc-butil-2-hidroxibencil) malonato de dioctadecilo,
hidroxibencil aromáticos, por ejemplo, 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno,
25 compuestos de triazina, por ejemplo, 2,4-bisocilti-mercapto-6-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina,
fosfonatos y fosfonitos, por ejemplo, 2,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato de dimetilo,
30 acilaminofenoles, por ejemplo, 4-hidroxilauranilida,
ésteres de ácido β -(3,5-diterc-butil-4-hidroxifenil)propiónico, ácido β -(5-terc-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propiónico,
ácido β -(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propiónico, ésteres de ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilacético con alcoholes
mono- o polihídricos, amidas de β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico, tales como N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-
35 hidroxifenil-propionil)hexametilendiamina, vitamina E (tocoferol) y derivados de los anteriores. También pueden
utilizarse mezclas de los antioxidantes.

Los ejemplos industriales incluyen Naugard[®] 10, Naugard 76, Naugard BHT, Naugard 45 y AO 30.

40 Los ejemplos de las cantidades de antioxidantes utilizadas son de 0,01 a 10 partes en peso, mejor de 0,1 a 10 partes en peso y, en particular, de 0,1 a 5 partes en peso, sobre la base de 100 partes en peso de PVC.

13. Absorbentes de UV y fotoestabilizantes

Los ejemplos incluyen:

- 45 2-(2'-hidroxifenil)benzotriazoles, tales como 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-hidroxibenzofenonas, ésteres de
ácidos benzoico insustituídos o sustituidos, tales como salicilato de 4-terc-butilfenilo, salicilato de fenilo, acrilatos,
compuestos de níquel, oxalamidas, tales como 4,4'-dioctiloxioxanilida, 2,2'-dioctiloxi-5,5'-diterc-butiloxanilida, 2-(2-
hidroxifenil)-1,3,5-triazinas, tales como 2,4,6-tris(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-
50 4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, aminas estéricamente impedidas, tales como bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)
sebacato y bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il) succinato. También pueden utilizarse mezclas de absorbentes de UV
y/o fotoestabilizantes.

14. Agentes espumantes

55 Los ejemplos de agentes espumantes son los compuestos orgánicos azoicos y compuestos orgánicos hidrazoicos,
tetrazoles, oxazines, anhídrido isatoico, carbonato sódico y bicarbonato de sodio. Resultan preferidos la
azodicarbonamida, el bicarbonato sódico y sus mezclas.

60 15. Modificadores de impacto y otros aditivos

65 En *Kunststoffadditive*, R. Gächter/H. Müller, Carl Hanser Verlag, 3ª y 4ª ed., 1989 y 2001 y en *Handbook of Polyvinyl Chloride Formulating*, E.J. Wilson, J. Wiley & Sons, 1993 y en *Plastics Additives*, G. Pritchard, Chapman & Hall, Londres, 1ª edición, 1998 se proporcionan definiciones y ejemplos de modificadores de impacto y auxiliares del tratamiento, agentes gelificantes, antiestáticos, biocidas, metales desactivadores de metales, blanqueadores ópticos, retardadores de llama, agentes antiempañamiento y compatibilizantes.

En *Impact Modifiers for PVC*, J. T. Lutz/D. L. Dunkelberger, John Wiley & Sons, 1992 se describen también con detalle modificadores de impacto.

5 16. Alcanolaminas

Las alcanolaminas y las sales de perclorato (documento WO 02/48249 A2), así como otros estabilizantes orgánicos (OBS), tales como algunos derivados de uracilo (véase la patente US nº 6.194.494) han comenzado a utilizarse recientemente como una sustitución para estabilizantes metálicos mixtos. Cuando parte de estos estabilizantes se sustituye por poloalquilenglicoles/sales perclorato, o cuando se utiliza una mezcla de alcanolamina/poloalquilenglicol/sales de perclorato u OBS/polialquilenglicol/sales de perclorato, se obtiene un rendimiento eficiente.

Pueden utilizarse uno o más aditivos y/o pueden utilizarse mezclas de los mismos.

15 Los coaditivos, tales como compuestos de glicidilo, fosfatos, hidrotalcitas, zeolitas y compuestos de metales alcalinos y alcalinotérreos y ésteres grasos epoxidados se utilizan de 0,01 a 15 partes en peso, preferentemente de 0,1 a 10 partes en peso, en particular de 2 a 3 partes en peso.

Resultan preferidos un homopolímero de PVC y sus combinaciones con poliacrilatos.

20 Otros polímeros posibles son polímeros de injerto de PVC con EVA, ABS o MBS.

Las abreviaturas utilizadas para los copolímeros son conocidas por los expertos en la materia cualificados y tienen los siguientes significados:

25 ABS: acrilonitrilo-butadieno-estireno;
 SAN: estireno-acrilonitrilo;
 NBR: acrilonitrilo-butadieno;
 NAR: acrilonitrilo-acrilato; y
 30 EVA: etileno-acetato de vinilo.

Otros polímeros posibles en particular son los copolímeros de estireno acrilonitrilo a base de acrilato (ASA).

35 La composición del polímero puede comprender, como componentes (i) y (ii), una mezcla de 25 a 75% en peso de PVC y 75 a 25% en peso de los copolímeros mencionados. Son componentes de particular importancia las composiciones preparadas a partir de (i) 100 partes en peso de PVC y (ii) 0 a 300 partes en peso de ABS y/o ABS modificada con SAN y 0 a 80 partes en peso de los copolímeros NBR, NAR y/o EVA, pero en particular EVA.

40 En la presente invención es posible también estabilizar materiales reciclados de los polímeros que contienen cloro, específicamente los polímeros descritos con más detalle anteriormente, que han sido degradados por tratamiento, utilización o almacenamiento. El material reciclado de PVC puede reciclarse.

45 La estabilización según la invención también es beneficiosa para formulaciones rígidas de PVC para aplicaciones tanto transparentes como no transparentes, que son corrientes en tubos, perfiles y láminas. La estabilización es particularmente útil para formulaciones semirrígidas y flexibles y también en plastisoles. La estabilización no requiere compuestos con metales pesados (estabilizantes de Sn, estabilizantes de Pb, estabilizantes de Cd o estabilizantes de Zn) y es muy adecuada para la obtención de productos de consumo fisiológicamente aceptables de PVC, incluidos los productos de uso médico.

50 Los sistemas estabilizantes pueden incorporarse ventajosamente por los procedimientos siguientes: en emulsión o dispersión; en una mezcla seca durante el mezclado de componentes añadidos o mezclas de polímeros; adsorbido en cargas tal como silicato de calcio como un sistema estabilizante sólido en un envase; por adición directa al aparato de tratamiento (por ejemplo, calandra, mezclador, amasadora, extrusor o similares), o como una solución o fundido o, respectivamente, como escamas o gránulos en una forma libre de polvo en un envase.

55 El PVC estabilizado según la invención, que también es proporcionado por la invención, puede prepararse de forma conocida utilizando equipos conocidos, tal como el aparato de tratamiento mencionado anteriormente, para mezclar el sistema estabilizante de la invención y, si lo desea, otros aditivos, con el PVC. Los estabilizantes pueden añadirse entonces uno a uno o en una mezcla, o bien en forma de lo que se conoce como concentrados.

60 El PVC estabilizado como en la presente invención puede introducirse en una forma deseada de manera conocida. Son ejemplos de procesos de este tipo la molienda, el calandrado, la extrusión, el moldeo por inyección e hilado, y extrusión con moldeo por soplado. El PVC estabilizado también puede ser procesado para proporcionar espumas.

65 Un PVC estabilizado según la invención es particularmente adecuado, por ejemplo, para artículos huecos (botellas), películas para embalar (películas termoformadas), películas para soplado, tubos, espumas, perfiles pesados (marcos

de ventana), perfiles translúcidos para pared, perfiles de construcción, revestimientos para exteriores, accesorios, láminas para oficina y cubiertas protectoras para aparatos (ordenadores, electrodomésticos).

5 Puede utilizarse también en molduras de espuma de PVC rígidos y tuberías de PVC, por ejemplo para agua potable o aguas residuales, tuberías a presión, tuberías de gas, conductos para cables y tubos para protección de cables, tubos para tuberías industriales, canalones, tuberías de desagüe, tuberías bajantes y tuberías de drenaje. Para más detalles al respecto véase *Kunststoffhandbuch PVC*, vol. 2/2, W. Becker/H. Braun, 2ª ed., 1985, Carl Hanser Verlag, págs. 1236-1277.

10 Las ventajas y las características importantes de la presente invención se apreciarán a partir de los ejemplos siguientes.

Ejemplo 1

15 Estabilidad termoestática

Formulación para calandrado

20 El compuesto de PVC se muele durante 3 minutos a 170°C en un molino de rodillos. Se cortan las tiras de las hojas resultantes y se calientan en una estufa Mathis a 190°C. Se retiran de la estufa a 2 mm/min los valores rojo, verde y azul (RGB) se miden con un escáner utilizando el programa informático FloScan (Dr. Stapfer GmbH, Alemania). Se calcula la extinción de reflectancia, Ergb, que es proporcional a las concentraciones molares de dobles enlaces, como se describió anteriormente basándose en esos valores (Bacaloglu, R, *et al.*, *J. Vinyl Additive Technol.*, 5:206 (1999)). La degradación de PVC es directamente proporcional a la Ergb, es decir, cuanto mayores son los valores de
25 Ergb, mayor es el nivel de degradación del PVC. Para tiras transparentes o translúcidas, los valores de Ergb se normalizan por su espesor. La referencia de la prueba (formulación 4) tiene un estabilizante comercial de Ba/Zn. Las cantidades de aditivos en la Tabla están en phr.

Formulación	1	2*	3	4
PVC Oxy 226	100	100	100	100
DIDP	45	45	45	45
Aceite epoxidado	5	5	5	5
Estearato de Ca	0,5	0,5	0,5	0,5
Fosfito orgánico	1	1	1	1
Antioxidante	0,3	0,3	0,3	0,3
Trietilenglicol	0,89			
Tetraetilenglicol		1,15		
Pentaetilenglicol			1,41	
Perclorato Na·H ₂ O	0,059	0,059	0,059	
Estabilizante de Ba/Zn				1,5
Minutos	Ergb	Ergb	Ergb	Ergb
40	0,40	0,40	0,39	0,33
60	0,90	0,75	0,88	0,65
80	3,75	1,25	1,63	1,93

30 Se realizaron pruebas de claridad en placas pulidas en prensa, con los resultados siguientes:

	1	2*	3	4
Niebla %	9,92	6,87	8,17	7,36
Índice de amarillamiento YI DI925	14,63	12,88	13,59	11,32

* invención

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para estabilizar PVC que comprende añadir a dicho PVC una mezcla que comprende:
 - 5 A) de 0,01 a 10 partes en peso, sobre la base de 100 partes en peso de PVC de tetraetilenglicol; y
 - B) de 0,001 a 5 partes en peso, sobre la base de 100 partes en peso de PVC de una sal metálica de ácido perclórico.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la mezcla comprende además por lo menos un aditivo o estabilizante adicional.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el aditivo o estabilizante adicional se selecciona de entre el grupo constituido por polioles, alcoholes disacáridos, compuestos de glicidilo, hidrotalcitas, zeolitas, cargas, jabones metálicos, compuestos de metales alcalinos y metálicos alcalinotérreos, lubricantes, plastificantes, fosfitos, pigmentos, compuestos epoxi, antioxidantes, absorbentes de UV, fotoestabilizantes, blanqueadores ópticos y agentes espumantes.
- 20 4. Formulación de PVC térmicamente estable que comprende PVC y una mezcla estabilizante que comprende:
 - A) de 0,01 a 10 partes en peso, sobre la base de 100 partes en peso de PVC de tetraetilenglicol; y
 - B) de 0,001 a 5 partes en peso, sobre la base de 100 partes en peso de PVC de una sal metálica de ácido perclórico.
- 25 5. Formulación de PVC según la reivindicación 4, en la que la mezcla estabilizante comprende además por lo menos un aditivo o estabilizante adicional.
- 30 6. Formulación de PVC según la reivindicación 5, en la que el aditivo o estabilizante adicional se selecciona de entre el grupo constituido por polioles, alcoholes disacáridos, compuestos de glicidilo, hidrotalcitas, zeolitas, cargas, jabones metálicos, compuestos de metales alcalinos y metálicos alcalinotérreos, lubricantes, plastificantes, fosfitos, pigmentos, compuestos epoxi, antioxidantes, absorbentes de UV y fotoestabilizantes, blanqueadores ópticos y agentes espumantes.
7. Formulación de PVC según la reivindicación 4, en la que la mezcla estabilizante está exenta de fosfito.