

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 424 039**

51 Int. Cl.:

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.01.2009 E 09704672 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2013 EP 2235099**

54 Título: **Composición estabilizante para polímeros halogenados**

30 Prioridad:

21.01.2008 DE 102008005339

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

26.09.2013

73 Titular/es:

**CHEMSON POLYMER-ADDITIVE AG (100.0%)
INDUSTRIESTRASSE 19
9601 ARNOLDSTEIN, AT**

72 Inventor/es:

**PELZL, BERNHARD;
SCHILLER, MICHAEL y
DAMM, CORNELIA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 424 039 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

Composición estabilizante para polímeros halogenados

5 La presente invención se refiere a una composición estabilizante para polímeros halogenados, a su empleo para estabilizar polímeros halogenados, en concreto contra la coloración rosa indeseada, así como a piezas moldeadas que contienen esta composición estabilizante.

10 Los polímeros o plásticos halogenados o las piezas de moldeo elaboradas con ellos tienden a sufrir alteraciones sustanciales durante su proceso de producción y por efecto de factores ambientales. Así, por ejemplo, este tipo de plásticos se puede descomponer o desteñir por efecto del calor y/o de la luz. Por tanto, para estabilizar polímeros halogenados ya se han usado las más diversas sustancias o mezclas de sustancias.

15 Un polímero halogenado, como p.ej. el poli(cloruro de vinilo) (PVC), adquiere durante el moldeo por fusión una estructura de polieno, eliminándose ácido clorhídrico y coloreándose el polímero. Para mejorar la estabilidad térmica del polímero suelen incorporarse a la resina carboxilatos metálicos como estabilizantes. Sin embargo, dado que la incorporación de los estabilizantes solos durante un largo proceso de moldeo por fusión produce un ennegrecimiento del polímero, la práctica general consiste en añadir un co-estabilizante. Se conocen múltiples combinaciones de compuestos inorgánicos y orgánicos como estabilizantes de polímeros halogenados. No obstante, en los últimos
20 años han llegado cada vez más al mercado compuestos nitrogenados como estabilizantes.

Los compuestos estabilizantes nitrogenados también están descritos en la literatura.

25 Por ejemplo, la patente DE 1 694 873 describe el uso de uracilos que pueden estabilizar tanto contra el calor como contra la luz.

La patente EP 768 336 describe una combinación de estabilizantes que contiene principalmente una pirimidinona junto a otros varios componentes.

30 La patente EP 736 569 describe el uso de unos compuestos nitrogenados específicos que se caracterizan por un efecto estabilizador muy bueno en los polímeros halogenados, tanto contra la degradación oxidativa como contra la inducida por el calor o la luz. Es digno de mención especial el efecto estabilizador del color bajo carga térmica.

35 En la patente WO 02/072684 se encontró que los sistemas formados por al menos uno o más compuestos de los grupos de las enaminas, indoles y ureas y al menos una sal de perclorato resultan especialmente adecuados para estabilizar polímeros clorados, sobre todo PVC. Ahí también se mencionan, entre otros, los aminocrotonatos (véase la fórmula 4).

40 La patente DE 1 030 1675 expone a su vez que las mezclas formadas por al menos una alcanolamina y al menos un uracilo son muy apropiadas para estabilizar polímeros clorados, sobre todo PVC.

45 En la patente DE 1954273 se describe la combinación de dióxido de titanio con una melanina, como pigmento fotoestabilizante, mientras que la patente DE 10 2004 037 369 describe un sistema estabilizante que contiene un acilureido lineal o cíclico y/o un poliaminocroton-éster y un poliepoxiipropilalcohol-éter y/o un derivado de cianamida, así como una pequeña cantidad de pigmento TiO₂.

50 Sin embargo se ha visto que estos polímeros estabilizados con compuestos nitrogenados que llevan, al menos en parte, pequeñas cantidades de dióxido de titanio adquieren al sol, y también a la luz artificial, una coloración rosada. Esta coloración rosada ha impedido hasta la fecha el uso de compuestos nitrogenados en los perfiles de ventanas. El componente causante de este color rosado no se puede analizar ni tampoco se puede reproducir en pequeñas cantidades, porque la variación de color es el resultado de la descomposición del polímero clorado debida a unos mecanismos complejos y desconocidos que no dependen solo del tipo y de la intensidad de las fuentes degradadas, sino también del tipo y de la cantidad de cada sustancia contenida en la composición del polímero, sobre todo, por ejemplo, de los compuestos nitrogenados o del TiO₂.

55 La presente invención tiene por objeto la preparación de nuevas composiciones estabilizantes que sean adecuadas especialmente para polímeros halogenados y no tengan los inconvenientes arriba mencionados de los estabilizantes conocidos. En este sentido la presente invención también tiene por objeto la preparación de un dióxido de titanio universal que combinado con compuestos estabilizantes nitrogenados no produzca una coloración rosada a luz del
60 sol y a la luz artificial.

La presente invención resuelve este objetivo con la preparación de una composición estabilizante para polímeros halogenados que contiene dióxido de titanio y al menos un compuesto nitrogenado, de manera que el dióxido de titanio tiene una fuerza fotoelectromotriz > -15 mV en el intervalo μ s y > +5 mV en el intervalo ms.

65 Sorprendentemente se ha demostrado que las composiciones estabilizantes según la presente invención dan a los

polímeros halogenados y a las piezas y productos elaborados con ellos una mayor estabilidad frente al efecto de la luz solar y artificial. En concreto se puede evitar la coloración rosa del material halogenado expuesto al exterior, por ejemplo en perfiles de ventanas.

- 5 También es objeto de la presente invención el uso de la composición estabilizante de la presente invención para estabilizar polímeros halogenados, así como las piezas de moldeo de estos polímeros halogenados que contienen una composición estabilizante según la presente invención.

Breve descripción de las figuras:

- 10 La fig. 1 ilustra un dispositivo para medir la fuerza fotoelectromotriz
 La fig. 2 muestra un diagrama de determinación y archivo de un color
 La fig. 3 representa una señal de fuerza fotoelectromotriz de una capa de dispersión de la carga de TiO₂ Kronos 1001 con PVB como ligante; aprox. $2,7 \cdot 10^{13}$ cuantos por destello; absorción total intervalo entre destellos 120 s.
 15 La fig. 4 representa una señal de fuerza fotoelectromotriz de una capa de dispersión de la carga de TiO₂ Kronos 1014 con PVB como ligante; aprox. $2,7 \cdot 10^{13}$ cuantos por destello; absorción total intervalo entre destellos 120 s.
 La fig. 5 representa una señal de fuerza fotoelectromotriz de una capa de dispersión de la carga de TiO₂ Kronos 1071 con PVB como ligante; aprox. $2,7 \cdot 10^{13}$ cuantos por destello; absorción total intervalo entre destellos 120 s.
 20 La fig. 6 representa una señal de fuerza fotoelectromotriz de una capa de dispersión de la carga de TiO₂ Kronos 1080 con PVB como ligante; aprox. $2,7 \cdot 10^{13}$ cuantos por destello; absorción total intervalo entre destellos 120 s.
 La fig. 7 representa una señal de fuerza fotoelectromotriz de una capa de dispersión de la carga de TiO₂ fabricada por el método de cloruro 2, con PVB como ligante; aprox. $2,7 \cdot 10^{13}$ cuantos por destello; absorción total intervalo entre destellos 120 s.
 25 La fig. 8 representa una señal de fuerza fotoelectromotriz de una capa de dispersión de la carga de TiO₂ fabricada por el método de cloruro 1, con PVB como ligante; aprox. $2,7 \cdot 10^{13}$ cuantos por destello; absorción total intervalo entre destellos 120 s.
 La fig. 9 representa los valores Δa del ejemplo 9 (tras 120 h en el aparato de envejecimiento acelerado "Bandol Wheel", calculados a partir de las predicciones del programa "echip" para L = 95,3, a 0-0,3, b = 5,8) frente a los valores Umax ("Umax Tab. 9a" = Umax en el intervalo ms, 1 destello, "Umax Tab. 9b" = Umax en el intervalo μ s, 1 destello) – tendencia lineal
 30

La presente invención se describe seguidamente con mayor detalle.

- 35 La composición estabilizante de la presente invención se puede usar para polímeros halogenados. Como ejemplos de estos polímeros halogenados termoplásticos cabe mencionar el poli(cloruro de vinilo) (PVC), el poli(cloruro de vinilideno), el polietileno clorado o clorosulfonado, el polipropileno clorado o los copolímeros de etileno/acetato de vinilo clorados y compuestos análogos. Son particularmente ventajosos los polímeros del tipo PVC, es decir, los homopolímeros de cloruro de vinilo y los copolímeros de cloruro de vinilo con otros monómeros.

- 40 Uno de los componentes de la composición estabilizante de la presente invención es dióxido de titanio. El dióxido de titanio existe básicamente en la naturaleza en tres modificaciones: anatasa, brookita y rutilo.

- 45 El dióxido de titanio tiene importancia técnica como pigmento tanto en forma de anatasa como de rutilo. Los altos índices de refracción de 2,55 (anatasa) y 2,75 (rutilo) explican el poder de blanqueo y cubrición y por tanto su uso como pigmento blanco. Si la dosificación es adecuada, el rutilo absorbe toda la luz por debajo de 400 nm, es decir todo el intervalo UV. La absorción de la anatasa está desplazada hacia longitudes de onda un poco más cortas. En cambio la brookita no muestra en absoluto actividad fotocatalítica.

- 50 El dióxido de titanio empleado en la presente invención tiene una característica muy definida. El TiO₂ posee una fuerza fotoelectromotriz > -15 mV en el intervalo μ s y > +5 mV en el intervalo ms. En una forma de ejecución de la presente invención el dióxido de titanio tiene una fuerza fotoelectromotriz > -10 mV en el intervalo μ s y > +10 mV en el intervalo ms.

- 55 Como fuerza fotoelectromotriz (fuerza foto-EM) se entiende el efecto que se produce cuando los electrones de la banda de valencia de un compuesto pasan por efecto de la luz y/o del calor a la banda superior siguiente, la llamada banda de conducción, formándose un fotosemiconductor. Con esta transición el electrón deja un "hueco" al que puede saltar un electrón contiguo. Asimismo los electrones pueden volver al "hueco" en la banda de valencia. Esta transferencia de carga del fotosemiconductor se puede caracterizar en forma de fuerza foto-EM. La fuerza foto-EM depende también de la longitud de onda del rayo de excitación. Solo se observa una fuerza foto-EM cuando la muestra absorbe la luz de excitación. El TiO₂, por ejemplo, solo absorbe en la región UV:
 60

- 65 Para medir esta fuerza foto-EM los compuestos analizados se introducen en una matriz polimérica, tal como está descrito, por ejemplo, en M. Schiller y otros, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 149 (2002) 227-236. Por ejemplo, una determinada cantidad de la sustancia ensayada, por ejemplo 100 mg, se dispersan en una cantidad prefijada, por ejemplo 3 g, de una disolución al 10% de polivinilbutiral (PVB) en 1,2-dicloroetano, por ejemplo con la ayuda de ultrasonidos. Esta mezcla se vierte sobre una placa de vidrio de superficie exactamente

definida. La superficie puede ser por ejemplo de unos $\geq 27 \text{ cm}^2$, por ejemplo de unos $\geq 47 \text{ cm}^2$. La capa aplicada debe ser lo más delgada posible. En dichas condiciones se obtiene el espesor de capa óptimo, por ejemplo gracias a la masa del PVB. Si se pesa mayor cantidad de sustancia hay que usar una superficie de aplicación respectivamente más grande. Las capas se secan en atmósfera de disolvente. Las capas de dispersión secas se retiran de la placa de vidrio y los restos de disolvente se eliminan al vacío a temperatura ambiente. Las capas de dispersión tienen una absorción total en la región UV y un espesor de capa aproximado de 60 hasta 80 μm , por ejemplo. Las muestras se conservaron a 100% de humedad relativa (en un desecador sobre agua).

Durante las mediciones de la fuerza foto-EM la muestra se halla eléctricamente aislada entre un electrodo frontal transparente y un electrodo posterior (figura 1). Ambos electrodos están unidos a un voltímetro de alta resistencia. Al iluminar la muestra con un breve destello de luz a través del electrodo frontal el aparato medidor puede detectar una tensión y su proceso de atenuación, captando en los electrodos sin corriente la tensión generada en la muestra y registrándola por ejemplo en un oscilógrafo. El aislamiento entre la muestra y los electrodos es esencial porque hay que examinar los procesos de atenuación en la muestra y por tanto deben evitarse las transferencias de electrones entre la muestra y los electrodos.

El electrodo frontal transparente es, por ejemplo, de vidrio de cuarzo con vapor de ITO depositado, ya que este material es permeable a la luz y tiene unas propiedades eléctricas adecuadas. El electrodo posterior puede ser, por ejemplo, de latón, aunque también se pueden emplear otros materiales conocidos del especialista medio.

Como fuente luminosa se puede usar un láser, por ejemplo un láser de nitrógeno de 100 kW. La longitud de onda del rayo de excitación depende del láser utilizado. Por ejemplo, la longitud de onda del rayo de excitación puede ser de 337 nm. La duración del pulso varía de 0,2 a 0,5 ns, por ejemplo puede ser de 0,3 ns. Es ventajoso que la máxima fuerza foto-EM no dependa apreciablemente de la intensidad del rayo de excitación.

Mediante el dispositivo arriba descrito se registran señales de fuerza foto-EM en dos escalas de tiempo distintas:

- a) intervalo breve de tiempo: señal hasta 2,5 μs tras el destello, para registrar los procesos de atenuación rápida
- b) intervalo ms: señal hasta 100 ms tras el destello, para registrar los procesos de atenuación lenta

En todos los casos arriba citados primero se registra la señal del primer destello. Luego se puede llevar a cabo una medición de adquisición. Para ello se ilumina la muestra varias veces a ciertos intervalos de tiempo, por ejemplo en un intervalo de tiempo de 120 s, y el oscilógrafo promedia las señales. La medición de adquisición se efectúa para examinar posibles defectos de carga de las muestras. Así se mejora la relación señal/ruido, lo cual incrementa la exactitud de un análisis cinético de las señales. Tras la medición de adquisición se introduce una nueva muestra.

Las mediciones se realizan habitualmente a presión normal y a una temperatura de 25°C. No obstante también son posibles otras condiciones de medición.

Partiendo de las curvas experimentales se determinó el valor U_{max} de la fuerza foto-EM. U_{max} es una medida relativa de la eficiencia de la separación de carga durante la iluminación. El proceso de atenuación de la fuerza foto-EM se valoró según una ley temporal biexponencial (ecuación (1)).

$$U(t) = U_1^0 \exp(-k_1 t) + U_2^0 \exp(-k_2 t) \quad (1)$$

Ahí U_1^0 y U_2^0 representan cantidades de portadores de carga al comienzo del proceso de atenuación cerca de la superficie (U_1^0) y en el volumen (U_2^0). Las constantes de atenuación k_1 y k_2 son una medida relativa de la velocidad de recombinación cerca de la superficie (k_1) y en el volumen (k_2).

Las señales de fuerza foto-EM de una capa de dispersión de algunas cargas de TiO_2 ensayadas se pueden ver en las figuras 3 hasta 8. En ellas se usó PVB como ligante y un láser de $2,7 \cdot 10^{13}$ cuantos por destello. La distancia entre destellos fue de 120 s, el tiempo registrado fue de 0-2,5 μs y 0-200 ms. La realización concreta del ensayo se describe en la parte experimental.

Ahora se ha demostrado sorprendentemente que la adición del dióxido de titanio así definido a los polímeros halogenados que llevan estabilizantes nitrogenados puede evitar o al menos reducir en gran medida la coloración rosada del material polimérico bajo el efecto de la luz artificial o solar. Este efecto estabilizador también aparece cuando el polímero halogenado contiene otros estabilizantes, co-estabilizantes o sustancias auxiliares.

Sin limitarse a una determinada teoría, se supone que el dióxido de titanio tiene un efecto sobre los complejos de transferencia de carga formados al usar las composiciones estabilizantes. Se sabe que los compuestos nitrogenados actúan como donantes de electrones en las composiciones estabilizantes. Como ejemplo cabe citar en este caso el 1,3-dimetil-4-aminouracilo (DMAU), que por sustitución nucleófila puede reemplazar átomos de Cl inestables en una cadena de PVC. Estos compuestos nitrogenados también pueden actuar como dadores de electrones en complejos de transferencia de carga (CT).

El dióxido de titanio puede considerarse como un aceptor de electrones. Al incidir la luz sobre él sube un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. En la banda de valencia queda un hueco de carga positiva que puede aceptar electrones. Así, por ejemplo, se puede formar un complejo CT entre dióxidos de titanio y DMAU, lo cual se hace patente porque al cabo de cierto tiempo las combinaciones de PVC con una composición estabilizante de dióxido de titanio y por ejemplo DMAU adquieren un color rosado a la luz artificial o natural. Por lo tanto, para evitar o debilitar esta coloración rosada hay que intentar impedir la formación de los complejos CT responsables de esta coloración. En esto reside el principio de la presente invención, es decir, que con el empleo de determinados dióxidos de titanio se elimina dicha coloración rosa.

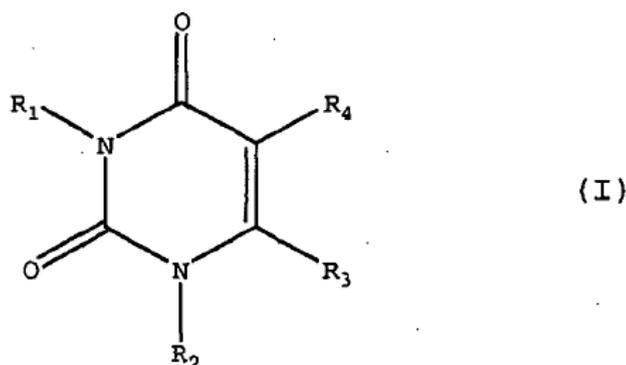
5 El dióxido de titanio empleado en la presente invención se puede añadir solo al polímero o a la mezcla polimérica. No obstante, el dióxido de titanio también se puede incorporar al polímero o a la mezcla polimérica junto con el compuesto nitrogenado u otros co-estabilizantes o sustancias auxiliares abajo enumeradas. La presente invención también incluye, por ejemplo, una dosificación en la extrusora, p.ej. en la zona de vacío.

10 Para usos externos el dióxido de titanio empleado en la presente invención tiene ventajosamente estructura de rutilo. Para todas las demás aplicaciones puede tener tanto estructura de anatasa como de rutilo. El dióxido de titanio empleado en la presente invención también llevar un recubrimiento, que puede ser de materiales inorgánicos u orgánicos. Por ejemplo, los recubrimientos inorgánicos pueden estar basados en óxidos de aluminio, de silicio y/o de circonio. Por su parte los recubrimientos orgánicos son por ejemplo polidi-/monoalquilsiloxanos o ácido esteárico y sus derivados. El espesor del recubrimiento no tiene importancia para el uso del dióxido de titanio según la presente invención.

15 Según la presente invención, el dióxido de titanio se puede usar en una cantidad de aproximadamente 0,01 hasta 20 partes por 100 (phr = "por cien de resina") de resina (polímero) en la composición estabilizante. En otra forma de ejecución el dióxido de titanio se puede emplear en una cantidad de aproximadamente 0,05 hasta 10,0 phr o de aproximadamente 0,1 hasta 5 phr, por ejemplo en una cantidad de aproximadamente 2 phr. El dióxido de titanio debe encontrarse en forma finamente dividida y fácilmente dispersable. En una forma de ejecución de la presente invención el tamaño de partícula es < 5 mm, por ejemplo < 2 mm. En otra forma de ejecución el tamaño de partícula es < 1 mm. Es esencial elegir el tamaño de partícula conveniente para que tenga lugar el efecto estabilizador de la composición de la presente invención.

20 Los compuestos nitrogenados de la composición estabilizante de la presente invención son los que actualmente se usan como estabilizantes para los polímeros halogenados. Por ejemplo, se pueden escoger del grupo formado por un compuesto heterocíclico y una amina. Como ejemplos de compuestos heterocíclicos nitrogenados cabe citar, sin limitarse a ellos, uracilo, pirimidona, indol, (tio)urea, ésteres del ácido aminocrotónico, sustituidos o sin sustituir, o similares.

El uracilo puede tener la siguiente fórmula I



40 donde
 R₁, R₂, R₃ y R₄, independientemente entre sí, pueden ser H, alquilo C₁-C₁₈, alqueniilo C₂-C₆, alcoxi C₁-C₄, cicloalquilo C₅-C₈, arilo C₅-C₁₀, donde R₃ y R₄, independientemente entre sí, pueden ser NHR₅, donde R₅, independientemente de R₁ o R₂, es H, alquilo C₁-C₁₈, alqueniilo C₂-C₆, alcoxi C₁-C₄, cicloalquilo C₅-C₈, arilo C₅-C₁₀.

45 El término "alquilo" se refiere a hidrocarburos alifáticos lineales o ramificados, totalmente saturados. En algunas formas de ejecución un alquilo comprende 1 hasta 18 átomos de carbono. Cuando quiera que aparezca un intervalo numérico, por ejemplo de 1 hasta 18, significa que alquilo C₁-C₁₈, por ejemplo, se refiere a un grupo alquilo que lleva 1 átomo de carbono, 2 átomos de carbono, 3 átomos de carbono y así sucesivamente hasta 18 átomos de carbono inclusive. El grupo alquilo puede estar opcionalmente sustituido. Como ejemplos de compuestos alquílicos cabe citar, sin limitarse a ellos, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo y análogos.

El término "alqueno" se refiere a hidrocarburos alifáticos con uno o más dobles enlaces. En algunas formas de ejecución un alqueno comprende 2 hasta 6 átomos de carbono. El grupo alqueno puede estar opcionalmente sustituido. Como ejemplos de compuestos de alqueno cabe mencionar, sin limitarse a ellos, etenilo, propenilo, 1,4-butadienilo y análogos.

5 El término "alcoxi" se refiere a hidrocarburos alifáticos con una unidad -O-alquilo. En algunas formas de ejecución un alcoxi lleva 1 hasta 4 átomos de carbono. El grupo alcoxi puede estar opcionalmente sustituido. Como ejemplos de compuestos alcoxílicos cabe citar, sin limitarse a ellos, metoxi, etoxi, propoxi, terc-butoxi y análogos.

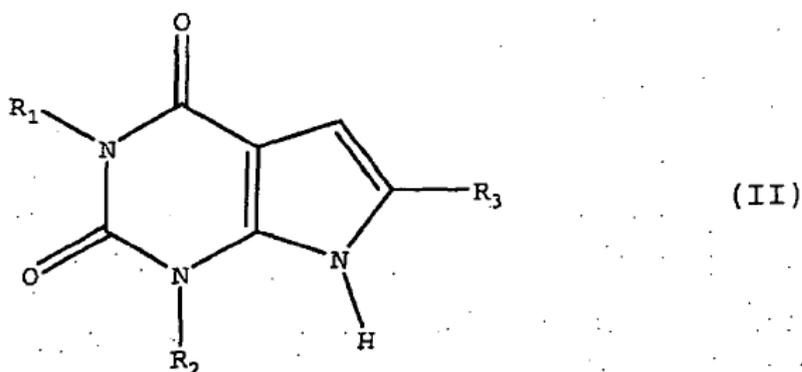
10 El término "cicloalquilo" se refiere a hidrocarburos cíclicos saturados. En algunas formas de ejecución un cicloalquilo lleva 5 hasta 8 átomos de carbono. El grupo cicloalquilo puede estar opcionalmente sustituido. Como ejemplos de compuestos cicloalquílicos cabe citar, sin limitarse a ellos, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano y análogos.

15 El término "arilo" se refiere a un anillo aromático cuyos átomos son todos de carbono. Los anillos arílicos pueden constar de cinco, seis, siete, ocho, nueve o más átomos de carbono. Por ejemplo pueden tener hasta 15 átomos de carbono. El grupo arilo puede estar opcionalmente sustituido. Como ejemplos de compuestos arílicos cabe citar, sin limitarse a ellos, ciclopentadienilo, fenilo y análogos.

20 El término "opcionalmente sustituido" se refiere a un grupo en el cual uno o más átomos de hidrógeno han sido sustituidos por un sustituyente. El sustituyente puede ser alquilo, alcoxi, cicloalquilo, arilo, heteroarilo, OH, CN, halógeno, NO₂ o una amina, pero no está limitado a ellos.

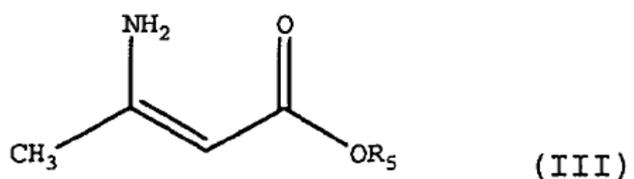
En una forma de ejecución el uracilo es 1,3-dimetil-4-aminouracilo.

25 Se pueden usar otros compuestos nitrogenados correspondientes a la fórmula II



30 donde R₁, R₂ y R₃ pueden tener el significado arriba indicado.

Otros ejemplos de los compuestos nitrogenados arriba mencionados son los ésteres de ácido aminocrotónico de la fórmula general III

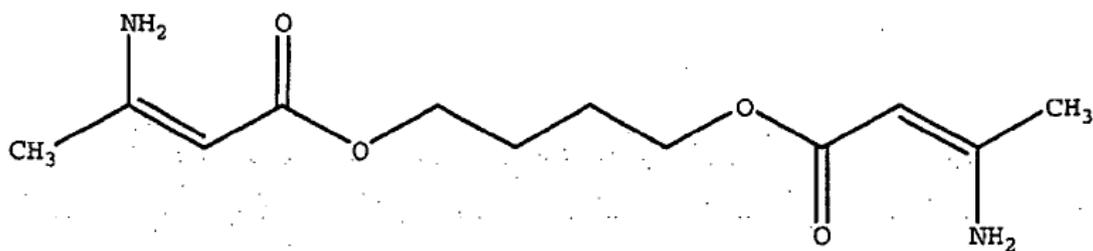


35 donde R₅ puede ser H, alquilo C₁-C₁₈, alqueno C₂-C₆, alcoxi C₁-C₄, cicloalquilo C₅-C₈ o arilo C₅-C₁₀, o donde R₅ se elige de modo que se forme un éster simétrico de ácido aminocrotónico. En este sentido simétrico significa que la molécula puede dividirse en un punto, de manera que resulten dos moléculas similares.

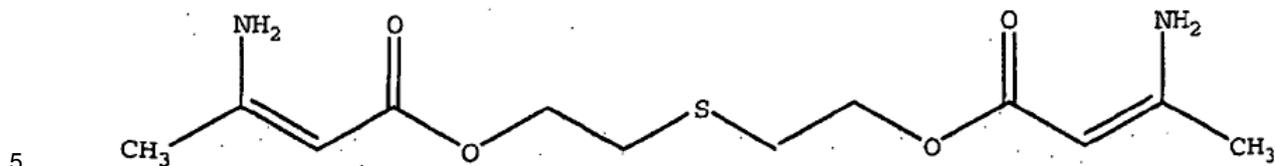
40 Como ejemplos de ésteres de ácido aminocrotónico cabe citar:

Aminocrotonato de butilenglicol (= BGAC)

45



y aminocrotonato de tiotrietilenglicol (= TGAC)



Como ejemplo de los compuestos del grupo de las ureas cabe mencionar la urea y la tetrametilurea.

10 Los compuestos nitrogenados pueden usarse en una cantidad de aproximadamente 1 phr o 0,05 phr hasta 0,8 phr. En una forma de ejecución los compuestos nitrogenados pueden emplearse en una cantidad de aproximadamente 0,1 hasta 0,5 phr.

15 Los dióxidos de titanio según la presente invención también se pueden combinar con uno o varios aditivos, como, por ejemplo, estabilizantes primarios, co-estabilizantes, zeolitas, antioxidantes, cargas, plastificantes, colorantes, pigmentos, antiestáticos, agentes tensioactivos, espumantes, modificadores de resistencia al impacto, estabilizantes al UV, lubricantes, agentes de procesamiento o similares.

20 Los co-estabilizantes son compuestos que contribuyen a una estabilización adicional de los polímeros halogenados cuando se usan en la composición estabilizante de la presente invención. Los posibles co-estabilizantes se pueden seleccionar del grupo constituido por compuestos 1,3-dicetonícos, polioles, sales metálicas, minerales naturales o sintéticos como la hidrotalcita, hidrocalumita y zeolita, derivados de aminoácidos, fosfitos orgánicos, compuestos epoxídicos.

25 Como ejemplos de compuestos 1,3-dicetonícos cabe mencionar, sin limitarse a ellos, dibenzoílmétano, estearoíl-benzoíl-metano, palmitoíl-benzoílmétano, miristoíl-benzoílmétano, lauroíl-benzoílmétano, benzoílaceta, acetilacetona, tribenzoílmétano, diacetilacetobenceno, p-metoxiestearoílacetafenona, ésteres del ácido acetilacético y acetilacetona, así como sus sales metálicas, sobre todo las de litio, sodio, potasio, calcio, magnesio, cinc, estaño, titanio, aluminio y/o hierro.

30 Como co-estabilizantes del grupo de los polioles cabe mencionar, sin limitarse a ellos, glicerina, pentaeritrita, di- y tripentaeritrita, tris-metilopropano (TMP), Di-TMP, THEIC, sorbitol, manitol, maltitol, sacáridos, disacáridos (sobre todo sacarosa, 4-O-β-D-galactopiranosil-D-glucosa, 4-O-alfa-D-glucopiranosil-D-glucosa, 6-O-(6-desoxi-alfa-L-manopiranosil)-D-glucosa, alfa-D-glucopiranosil-alfa-D-glucopiranosido, 6-O-alfa-D-glucopiranosil-D-glucosa, 4-O-β-D-glucopiranosil-D-glucosa, 2-O-β-D-glucopiranosil-D-glucosa, 6-O-alfa-D-glucopiranosil-D-glucitol, 3-O-alfa-D-glucopiranosil-D-fructosa, 6-O-β-D-glucopiranosil-D-glucosa, 4-O-β-D-galactopiranosil-D-glucitol, 4-O-alfa-D-glucopiranosil-D-glucitol, 6-O-alfa-D-galactopiranosil-D-glucosa, 3-O-alfa-D-galactopiranosil-D-myo-inositol, 4-O-β-D-galactopiranosil-D-fructosa, 4-O-β-D-galactopiranosil-β-D-glucopiranosil, 6-O-alfa-D-glucopiranosil-D-fructosa, 4-O-β-D-galactopiranosil-alfa-D-glucopiranosil, 2-O-(6-desoxi-alfa-L-manopiranosil)-D-glucosa, 4-O-alfa-D-glucopiranosil-D-fructosa, 2-O-β-D-glucopiranosil-alfa-D-glucopiranosil, 1-O-alfa-D-glucopiranosil-D-manitol, 6-O-(6-desoxi-alfa-L-manopiranosil)-β-D-glucopiranosil, 2-O-β-D-glucopiranosil-β-D-glucopiranosil, 6-O-alfa-D-glucopiranosil-alfa-D-glucopiranosil, 2-O-alfa-D-glucopiranosil-alfa-D-glucopiranosil, 2-O-alfa-D-glucopiranosil-β-D-glucopiranosil, 1-O-alfa-D-glucopiranosil-D-fructosa, 6-O-alfa-D-glucopiranosil-alfa-D-fructofuranosa, 6-O-alfa-D-glucopiranosil-D-glucitol, 4-O-β-D-galactopiranosil-D-glucitol, 4-O-alfa-D-glucopiranosil-D-glucitol, 1-O-alfa-D-glucopiranosil-D-manitol), trisacáridos, polisacáridos, sobre todo alcoholes polivinílicos, almidón, celulosa y sus ésteres parciales.

45 Como ejemplos de antioxidantes cabe citar, sin limitarse a ellos, alquilfenoles, hidroxifenilpropionatos, compuestos hidroxibencílicos, alquidibisfenoles, tiobisfenoles y aminofenoles, sobre todo p.ej. 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol, 2,6-di-bencil-4-metil-fenol, estearil-3-(3'-5'-di-terc-butil-4'-hidroxifenil)propionato, 4,4'-tiobis-(3-metil-6-terc-butilfenol), 4-nonilfenol, 2,2'-metilbis(4-metil-6-terc-butilfenol), 2,5-di-terc-butil-hidroquinona, 4,4',4''-(1-metil-1-propanil-3-iliden)tris(2-(1,1-dimetiletil)-5-metil-fenol, sus sales neutras o básicas de litio, magnesio, calcio, cinc y aluminio, así como tioéteres, aminas estéricamente impedidas y/o fosfonitos, y mezclas de ellos.

Como ejemplos de co-estabilizantes del grupo de las sales metálicas cabe citar, sin limitarse a ellos, los hidróxidos,

óxidos, carbonatos, carbonatos básicos y carboxilatos de litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, aluminio, titanio y análogos. En una forma de ejecución de la presente invención las sales metálicas puede serlo de ácidos carboxílicos superiores, por ejemplo de ácidos carboxílicos C₆-C₂₂ como por ejemplo los ácidos esteárico, palmítico, mirístico, láurico, oleico y ricinoleico.

Como ejemplos de minerales naturales o sintéticos cabe mencionar, sin limitarse a ellos, las zeolitas A3, A4 y A5, las zeolitas del tipo mordenita, erionita, faujasita X o Y, así como la zeolita ZSM-5, la hidrotalcita (de los tipos Alcamizer 1 y 4) y/o mezclas de ellas. Los cationes que pueden intercambiar preferentemente son protones, amonio, litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, cinc y/o estaño.

Como ejemplos de co-estabilizantes del grupo de los derivados de aminoácidos cabe mencionar, sin limitarse a ellos, glicina, alanina, lisina, triptófano, acetilmetionina, ácido pirrolidoncarboxílico, ácido α -aminocrotónico, ácido α -aminoacrílico, ácido α -aminoadípico y análogos, así como sus respectivos ésteres. Los componentes alcohólicos de estos ésteres pueden ser alcoholes monovalentes, como por ejemplo alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol propílico, alcohol i-propílico, alcohol butílico, α -etilhexanol, alcohol octílico, alcohol i-octílico, alcohol laurílico, alcohol estearílico y análogos, así como polioles, como por ejemplo etilenglicol, propilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, glicerina, diglicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita, dipentaeritrita, eritrita, sorbitol, manitol y análogos.

Como ejemplos de co-estabilizantes del grupo de los ésteres del ácido fosforoso cabe mencionar, sin limitarse a ellos, triarilfosfitos, como por ejemplo trifenilfosfito, tris(p-nonilfenil)fosfito; alquilarilfosfitos, como por ejemplo monoalquildifenilfosfitos, p.ej. difenilisooctilfosfito, difenilisdodecilfosfito; y dialquilmonofenilfosfitos, como por ejemplo fenildiisooctilfosfito, fenilidisdodecilfosfito; y trialkilfosfitos, como triisooctilfosfito, triestearilfosfito y análogos.

Como ejemplos de co-estabilizantes del grupo de los compuestos epoxídicos cabe mencionar, sin limitarse a ellos, diversos aceites animales o vegetales epoxidados, como por ejemplo aceite de soja epoxidado, aceite de colza epoxidado; ésteres de ácido carboxílico epoxidados, como por ejemplo oleato de metilo epoxidado, oleato de butilo epoxidado, compuestos alicíclicos epoxidados; glicidiléteres, como por ejemplo bisfenol-A-diglicidiléter, bisfenol-F-diglicidiléter; glicidilésteres como acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, sus polímeros, copolímeros; y polímeros epoxidados, como polibutadieno epoxidado, ABS epoxidado y análogos.

Además, como ejemplos de cargas cabe citar, sin limitarse a ellas, la creta o creta revestida.

La cera de parafina, por ejemplo, puede emplearse como lubricante.

Las cargas pueden emplearse en una cantidad de aproximadamente 0 hasta 100 phr o de aproximadamente 1 hasta 50 phr. En una forma de ejecución de la presente invención las cargas pueden emplearse en una cantidad de aproximadamente 2 hasta 20 phr. Los plastificantes pueden usarse en una cantidad de aproximadamente 0 hasta 100 phr, por ejemplo de aproximadamente 0,05 hasta 50 phr. Los lubricantes pueden usarse en una cantidad de aproximadamente 0,05 hasta 3 phr, por ejemplo de aproximadamente 0,1 hasta 2 phr.

Los demás co-estabilizantes arriba indicados pueden emplearse en cantidades idénticas a las de los lubricantes.

Para elaborar polímeros halogenados con la composición estabilizante de la presente invención se pueden emplear los procesos conocidos del estado técnico. Como ejemplos de tales procesos cabe mencionar, sin limitarse a ellos, calandrado, extrusión, moldeo por inyección, moldeo por soplado y análogos.

Con los polímeros halogenados estabilizados según la presente invención se pueden elaborar productos para usos diversos. Por ejemplo, con los polímeros halogenados estabilizados según la presente invención se pueden fabricar perfiles de ventanas, tubos, pavimentos, láminas impermeabilizadoras para tejados, cables y filmes. Además los polímeros se pueden usar en materiales para, por ejemplo, botes deportivos, palas de turbinas de aerogeneradores y construcción de vagones.

Para valorar las propiedades cromáticas de los polímeros halogenados así obtenidos y de los productos elaborados con ellos - que llevan la composición estabilizante de la presente invención - se emplea el sistema CIELab, que es un espacio de color establecido en 1976 por la Comisión internacional de iluminación (*Commission Internationale de l'Eclairage*, CIE). En este espacio de color tridimensional hay tres ejes definidos (L = luminosidad (0 = negro, 100 = blanco); a = rojo-verde (-120 = verde, +120 = rojo); b = amarillo-azul (-120 = azul, +120 = amarillo)). Con los datos de los valores L*a*b* y las mediciones mediante colorímetro (espectrofotómetro), el tipo de luz y las indicaciones del observador, del sistema de color y de la preparación de las muestras se puede determinar y archivar exactamente un color (véase el diagrama de la figura 2). Así, el valor a representa el color sobre el eje verde-rojo. Los valores de a negativos indican un matiz verdoso y los positivos un matiz rojizo. Cuanto mayor es el valor a, más fuerte es el matiz rojizo. Por tanto en la presente invención se desea que el valor a sea lo más neutro posible o que su variación sea mínima.

Por consiguiente la presente invención contribuye de modo notable e innovador al desarrollo del estado técnico, sobre todo en cuanto a la preparación y estabilización de PVC y otros polímeros termoplásticos halogenados.

La presente invención se ilustra más detalladamente mediante los siguientes ejemplos, pero sin limitarse a ellos.

Ejemplos

5 En los siguientes ejemplos se describen distintas composiciones de piezas moldeadas con PVC. Para prepararlas se pesaron los componentes indicados en los ejemplos, se homogeneizaron en frío con un mezclador de laboratorio y luego se homogeneizaron y plastificaron en una laminadora de laboratorio durante cinco minutos a 180°C. De las láminas así preparadas - de 1 mm de espesor aproximadamente - se recortaron dos tiras de muestra de 10*10 cm², se colocaron una sobre otra y se prensaron durante 5 minutos a 170°C y 100 bar.

10 De estas placas prensadas de 2 mm de espesor se recortaron tiras de 2 cm de anchura y se irradiaron durante 168 horas en el aparato de envejecimiento acelerado "Bandol Wheel", conocido del estado técnico (véase por ejemplo www.metrastat.com/), bajo las siguientes condiciones:

- 15 - un giro por hora
- 120° del giro en penumbra
- 120° del giro en una cubeta con agua destilada (60° de penumbra en el aire y en el agua destilada, respectivamente)
- 20 - 50°C en la sala de ensayos
- lámpara de mercurio de media presión, 400 W

Se determinaron los valores L*a*b de la muestra inicial e irradiada (tabla 3).

25 Ejemplo 1: (no perteneciente a la presente invención)

Receta (datos en phr)

PVC (k = 67)	100
Creta recubierta	2
Cera de parafina (Pf ~ 100°C)	0,1
Sulfato tribásico de plomo	0,5
Estearato neutro de plomo	0,8
Estearato dibásico de plomo	0,3
Estearato cálcico	0,3
TiO ₂ ¹⁾	2,0

¹⁾ Pigmento de rutilo habitual del comercio fabricado por el proceso de cloruro 1, con la fuerza foto-EM indicada en las tablas 1 y 2

30 Valores cromáticos iniciales:

L	94,3
b	7,8
a	-0,1

35 Ejemplo 2: (no perteneciente a la presente invención)

Receta (datos en phr)

PVC (k = 67)	100
Creta recubierta	2
TiO ₂ ¹⁾	2,0
Cera de parafina (Pf ~ 100°C)	1,0
Cera estérica	0,2
Estearato cálcico	0,3
Alcamizer 1 ²⁾	0,7
1,3-Dimetil-4-aminouracilo	0,3
Perclorato sódico	0,01

¹⁾ Pigmento de rutilo habitual del comercio, como en el ejemplo 1

²⁾ Hidrotalcita habitual del comercio, de la firma Kyowa

Valores cromáticos iniciales:

	L	95,8
	b	7,1
5	a	-0,7

Ejemplo 3: (conforme a la presente invención)

Receta (datos en phr)

10	PVC (k = 67)	100
	Creta recubierta	2
	TiO ₂ Kronos 1001 ¹⁾	2,0
	Cera de parafina (Pf ~ 100°C)	1,0
	Cera estérica	0,2
	Estearato cálcico	0,3
	Alcamizer 1 ²⁾	0,7
	1,3-Dimetil-4-aminouracilo	0,3
	Perclorato sódico	0,01
	¹⁾ Dióxido de titanio habitual del comercio, con la fuerza foto-EM indicada en las tablas 1 y 2	
	²⁾ Hidrotalcita habitual del comercio, de la firma Kyowa	

Valores cromáticos iniciales:

	L	95,5
	b	5,8
15	a	-0,3

Ejemplo 4: (conforme a la presente invención)

Receta (datos en phr)

20	PVC (k = 67)	100
	Creta recubierta	2
	TiO ₂ Kronos 1071 ¹⁾	2,0
	Cera de parafina (Pf ~ 100°C)	1,0
	Cera estérica	0,2
	Estearato cálcico	0,3
	Alcamizer 1 ²⁾	0,7
	1,3-Dimetil-4-aminouracilo	0,3
	Perclorato sódico	0,01
	¹⁾ Dióxido de titanio habitual del comercio, con la fuerza foto-EM indicada en las tablas 1 y 2	
	²⁾ Hidrotalcita habitual del comercio, de la firma Kyowa	

Valores cromáticos iniciales:

	L	93,5
	b	5,6
25	a	-0,9

Ejemplo 5: (conforme a la presente invención)

Receta (datos en phr)

PVC (k = 67)	100
Creta recubierta	2
TiO ₂ Kronos 1080 ¹⁾	2,0
Cera de parafina (Pf ~ 100°C)	1,0
Cera estérica	0,2
Estearato cálcico	0,3
Alcamizer 1 ²⁾	0,7
1,3-Dimetil-4-aminouracilo	0,3
Perclorato sódico	0,01

¹⁾ Dióxido de titanio habitual del comercio, con la fuerza foto-EM indicada en las tablas 1 y 2

²⁾ Hidrotalcita habitual del comercio, de la firma Kyowa

5

Valores cromáticos iniciales:

L	95,0
b	6,2
a	-0,7

10

Ejemplo 6: (conforme a la presente invención)

Receta (datos en phr)

PVC (k = 67)	100
Creta recubierta	2
TiO ₂ Kronos 1014 ¹⁾	2,0
Cera de parafina (Pf ~ 100°C)	1,0
Cera estérica	0,2
Estearato cálcico	0,3
Alcamizer 1 ²⁾	0,7
1,3-Dimetil-4-aminouracilo	0,3
Perclorato sódico	0,01

¹⁾ Dióxido de titanio habitual del comercio, con la fuerza foto-EM indicada en las tablas 1 y 2

²⁾ Hidrotalcita habitual del comercio, de la firma Kyowa

15

Valores cromáticos iniciales:

L	95,2
b	6,0
a	-0,3

20

Ejemplo 7: (no perteneciente a la presente invención)

Receta (datos en phr)

PVC (k = 67)	100
Creta recubierta	2
TiO ₂ ¹⁾	2,0
Cera de parafina (Pf ~ 100°C)	1,0
Cera estérica	0,2
Estearato cálcico	0,3
Alcamizer 1 ²⁾	0,7
1,3-Dimetil-4-aminouracilo	0,3
Perclorato sódico	0,01

25

(continuación)

¹⁾ Pigmento de rutilo habitual del comercio fabricado por el proceso de cloruro 2, con la fuerza foto-EM indicada en las tablas 1 y 2
²⁾ Hidrotalcita habitual del comercio, de la firma Kyowa

Valores cromáticos iniciales:

5	L	95,4
	b	7,4
	a	-0,7

10 La caracterización por fuerza foto-EM de los dióxidos de titanio empleados en los ejemplos arriba indicados puede verse en la tabla 1 (parámetros cinéticos de la medición de fuerza foto-EM en PVB (intervalo de medición 0 – 2,5 μ s, señales tras el primer destello láser).

15 La fuerza foto-EM se mide tal como se ha descrito en la descripción precedente. En concreto se disuelven 100 mg del pigmento, mediante ultrasonidos, en una solución al 10% de polivinilbutiral en 1,2-dicloroetano. La mezcla se aplicó sobre una placa de vidrio (27 cm²). Una vez seco el pigmento se retiró la capa polimérica del soporte de vidrio. El resto de disolvente se elimina al vacío. La(s) muestra(s) se introduce(n) en la celda de medición y se irradia(n) con un rayo del láser de nitrógeno ("PNL100"; LTB Lasertechnik Berlin, $\lambda_{flash} = 337$ nm, $T_{1/2} = 0,3$ ns, $2,7 \times 10^{13}$ cuantos por destello). La tensión disipada en la muestra es captada sin corriente en los electrodos (tal como se ha indicado arriba), es decir, se mide sin contacto galvánico, ya que hay láminas aislantes entre la muestra y los electrodos. Esto impide la inyección de carga de los electrodos en la muestra. El preamplificador tiene una impedancia de 1 T Ω y la medición de la fuerza foto-EM tiene lugar sin un campo eléctrico externo. El tiempo máximo de resolución es de aproximadamente 40 ns. Todos los ensayos se efectuaron a presión atmosférica y a 25°C. En todos los casos se registró la señal del primer rayo láser. En otros experimentos el espacio de tiempo entre dos destellos fue de 120 s (medición de adquisición). En G. Israel y otros, J. Inform. Rec. 23 (1997), 559-584, se encuentra una descripción detallada del dispositivo empleado para medir la fuerza foto-EM.

25 El valor máximo de la fuerza foto-EM se calcula directamente de las curvas experimentales por valoración cinética de las mismas, según una ley temporal biexponencial que permite determinar la duración de los soportes de carga cerca de la superficie y en el volumen.

30 Los resultados de cada medición pueden verse en las tablas 1 y 2 y en las figuras 3 hasta 8.

Tabla 1: valores de la fuerza foto-EM de los dióxidos de titanio de los ejemplos 1-7

Muestra	U_{max}/mV	U_1/mV	U_2/mV	$10^{-6}k_1*s$	$10^{-5}k_2*s$
Kronos 1001	~ 48 (S)				
Kronos 1014	~ 24 (S)				
Kronos 1071	~ 16 (S)				
Kronos 1080	~ 12 (S)				
TiO ₂ (ej. 7)	- 26,3	- 5,6	- 20,6	2,8	0,6
TiO ₂ (ej. 1)	- 20,5	- 15,2	- 5,3	12,9	4,7
S: se observa solo el aumento de la señal, pero ninguna desactivación; los valores de U_1 , U_2 , k_1 y k_2 no son calculables en el intervalo de μ s.					

35 La caracterización adicional mediante la fuerza foto-EM de los dióxidos de titanio empleados en los ejemplos 1-7 se puede ver en la tabla 2 (parámetros cinéticos de la medición de la fuerza foto-EM en PVB (intervalo de medición 0-200 ms, señales tras el primer destello láser).

40 Tabla 2: valores de la fuerza foto-EM de los dióxidos de titanio de los ejemplos 1-7

Muestra	U_{max}/mV	U_1/mV	U_2/mV	$10^{-6}k_1*s$	$10^{-5}k_2*s$
Kronos 1001	60,2	418	- 412	51	45
Kronos 1014	19,2	255	- 253	45	44
Kronos 1071	14,3	163	- 162	47	46
Kronos 1080	12,2	1500	- 1487	48	47
TiO ₂ (ej. 7)	1,0	252	- 250	43	42
TiO ₂ (ej. 1)	- 10,0	- 247	237	60	43

Ejemplo 8:

En la tabla 3 se indican las variaciones de los valores a de los polímeros preparados en los ejemplos anteriores al irradiarlos en el aparato Bandol Wheel (50°C).

5

Tabla 3:

Ejemplo	Valores a tras 0 horas	Valores a tras 168 horas
1	-0.1	-0.4
2	-0.7	1.4
3	-0.3	-0.8
4	-0.9	-0.3
5	-0.7	-0.6
6	-0.3	0.0
7	-0.7	1.6

10 En el caso de los ejemplos 2 y 7, no pertenecientes a la presente invención, cuyas recetas contienen el 1,3-dimetil-4-aminouracilo, los valores a ya muestran al cabo de poco tiempo, pero bajo una radiación intensiva, una variación de color claramente positiva, es decir hacia el "rojo". En el ejemplo 1, no perteneciente a la presente invención, basado en estabilizantes de plomo y sin 1,3-dimetil-4-aminouracilo, el valor a permanece negativo, es decir verde.

15 En cambio los ejemplos 3, 4, 5 y 6 de la presente invención revelan un claro efecto, debido a la influencia de los compuestos estabilizantes de la presente invención. Por una parte se detectan variaciones mínimas y por otra los valores a solo son ligeramente negativos, es decir, como máximo se observa un ligero matiz verdoso. Esto significa que puede evitarse una coloración rosada de los polímeros y de los productos elaborados a partir de aquellos, como por ejemplo perfiles de ventanas.

20

Ejemplo 9

De la siguiente tabla 4 se pueden tomar otros ejemplos preparados según el proceso arriba indicado. En la tabla 4 se indica la fuerza foto-EM y la capacidad de los diversos dióxidos de titanio para estabilizar polímeros halogenados.

25 En la tabla 4 se pone de manifiesto que los polímeros halogenados, estabilizados con dióxidos de titanio (y un compuesto nitrogenado) que no muestran la fuerza foto-EM conforme a la presente invención, presentan después de 120 h o de 180 h en el ensayo Bandol-Wheel una clara coloración rosada (ver valores Δa 120 y Δa 180).

30 La figura 9 contiene la representación gráfica de los valores Δa (tras 120 h en el Bandol Wheel) frente a los valores U_{max} de la tabla 4, después de descontar el color inicial.

ES 2 424 039 T3

Tabla 4: resultados del estudio

Muestra ^{1,2}		L(0)	b(0)	a (0)	Umax ³	Umax ⁴	Umax ⁵	Umax ⁶	Δa 120	Δa 180
Kronos 1001	1	95.28	5.81	-0.28	60.2	57.7	48.0	47.0	-0.60	-0.35
Kronos 1014	20	95.52	6.00	-0.30	19.2	16.6	24.0	17.0	-0.02	0.55
Kronos 1071	2	93.49	5.58	-0.90	14.3	13.3	16.0	13.0	0.35	0.70
Kronos 1080	21	94.95	6.22	-0.68	12.2	10.6	12.0	9.0	-0.16	0.17
Kronos 2044	15	94.87	8.31	-0.80	-2.0	-2.0	-7.3	-7.2	0.75	1.25
Kronos 2056	11	95.03	8.10	-0.68	-4.3	-3.4	-18.8	-19.3	0.81	1.24
Kronos 2059	17	95.43	7.02	-0.52	7.6	7.5	-3.0	-2.8	0.79	1.17
Kronos 2073	27	96.02	6.43	-0.55	-2.9	-3.2	-18.4	-18.6	0.99	1.37
Kronos 2075	23	96.00	6.43	-0.61	-1.9	-2.4	-16.6	-17.4	0.64	1.02
Kronos 2081	9	95.21	7.64	-0.62	-7.1	-7.7	-25.9	-25.8	0.96	1.42
Kronos 2084	5	95.40	7.38	-0.65	-10.0	-10.5	-26.3	-25.8	0.93	1.29
Kronos 2087	8	94.38	7.79	-0.33	-22.7	-20.4	-37.6	-37.2	0.94	1.25
Kronos 2160	12	95.59	6.97	-0.63	-1.8	-1.81	-14.8	-14.5	0.86	1.29
Kronos 2190	16	95.14	7.40	-0.541	7.6	7.5	-4.4	-4.6	0.76	1.13
Kronos 2220	10	95.76	7.09	-0.70	1.0	1.0	-20.5	-19.7	1.10	1.47
Kronos 2222	22	95.95	5.96	-0.51	2.3	2.2	-8.6	-8.2	1.22	1.65
Kronos 2310	13	95.79	7.08	-0.69	1.7	1.6	-13.3	-13.3	1.12	1.57
Kronos 2400	14	95.97	5.96	-0.46	1.4	-1.8	-9.0	-11.1	0.61	0.96
Kronos 3025	6	89.74	11.28	-0.61	19.2	16.6	-35.4	-37.6	1.66	2.84

¹ Valores L a b rojos tomados de las filas 9, 10 y 12; los valores de la fuerza foto-EM son mediciones dobles

² Los valores azules corresponden al Umax estimado de la gráfica

³ Umax en el intervalo ms, 1 destello

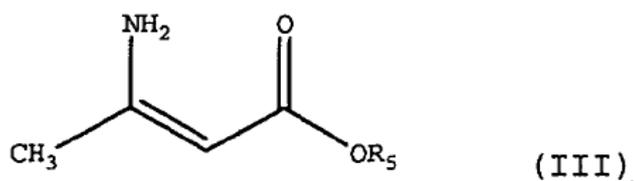
⁴ Umax en el intervalo ms, adquisición

⁵ Umax en el intervalo μs , 1 destello

⁶ Umax en el intervalo μs , adquisición

REIVINDICACIONES

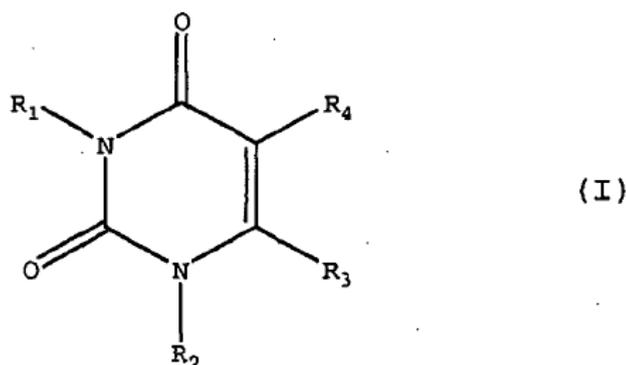
1. Composición estabilizante para polímeros halogenados que lleva dióxido de titanio y al menos un compuesto nitrogenado, de manera que el dióxido de titanio tiene una fuerza fotoelectromotriz (fuerza foto-EM) > -15 mV en el intervalo μ s y $> +5$ mV en el intervalo ms, de modo que el compuesto nitrogenado se escoge del grupo formado por un compuesto heterocíclico, una amina y un éster del ácido aminocrotonónico, de modo que el compuesto heterocíclico se escoge del grupo constituido por uracilo, pirimidona e indol, sustituidos o no, y de manera que el éster del ácido aminocrotonónico tiene la fórmula general III



donde R_5 puede ser H, alquilo C_1-C_{18} , alqueno C_2-C_6 , alcoxi C_1-C_4 , cicloalquilo C_5-C_8 o arilo C_5-C_{10} , o donde R_5 se elige de modo que se forme un éster simétrico de ácido aminocrotonónico.

2. Composición estabilizante según la reivindicación 1, en la cual el dióxido de titanio tiene una fuerza fotoelectromotriz > -10 mV en el intervalo μ s y $> +10$ mV en el intervalo ms.

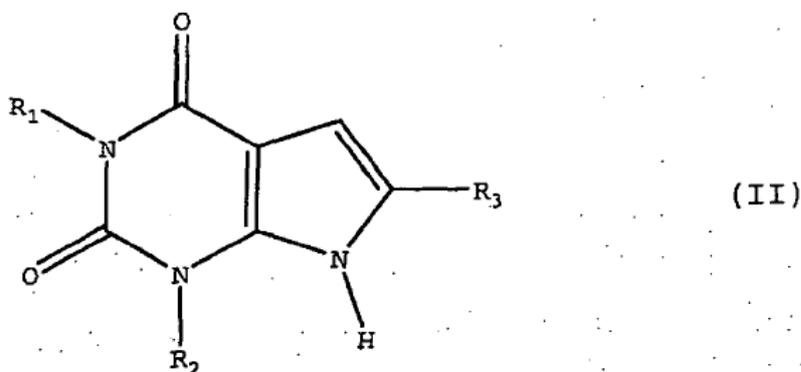
3. Composición estabilizante según la reivindicación 1, en la cual el uracilo tiene la siguiente fórmula I



donde

R_1 , R_2 , R_3 y R_4 , independientemente entre sí, pueden ser H, alquilo C_1-C_{18} , alqueno C_2-C_6 , alcoxi C_1-C_4 , cicloalquilo C_5-C_8 , arilo C_5-C_{10} , donde R_3 y R_4 , independientemente entre sí, pueden ser NHR_5 , donde R_5 , independientemente de R_1 o R_2 , es H, alquilo C_1-C_{18} , alqueno C_2-C_6 , alcoxi C_1-C_4 , cicloalquilo C_5-C_8 , arilo C_5-C_{10} .

4. Composición estabilizante según la reivindicación 1, en la cual el compuesto nitrogenado tiene la siguiente fórmula II



donde R_1 , R_2 y R_3 , independientemente entre sí, son H, alquilo C_1-C_{18} , alqueno C_2-C_6 , alcoxi C_1-C_4 , cicloalquilo C_5-C_8 , arilo C_5-C_{10} .

5. Composición estabilizante según la reivindicación 1, en la cual el éster del ácido aminocrotonónico es aminocrotonato de butilenglicol o aminocrotonato de trietilenglicol.

6. Composición estabilizante según la reivindicación 3, en la cual el uracilo es 1,3-dimetil-4-aminouracilo.
- 5 7. Composición estabilizante según una de las reivindicaciones anteriores, en la cual el dióxido de titanio está presente en una cantidad de aproximadamente 0,05 hasta 15,0 por 100 partes de resina (phr).
8. Composición estabilizante según la reivindicación 7, en la cual el dióxido de titanio está presente en una cantidad de aproximadamente 0,1 hasta 10,0 phr.
- 10 9. Composición estabilizante según una de las reivindicaciones anteriores, que contiene adicionalmente, al menos, un co-estabilizante.
- 15 10. Composición estabilizante según una de las reivindicaciones anteriores, que además contiene estabilizantes primarios, zeolitas, antioxidantes, cargas, plastificantes, colorantes, pigmentos, antiestáticos, agentes tensioactivos, espumantes, modificadores de resistencia al impacto y/o estabilizantes al UV.
11. Composición estabilizante según una de las reivindicaciones anteriores, en la cual el dióxido de titanio tiene estructura de rutilo o de anatasa.
- 20 12. Composición estabilizante según una de las reivindicaciones anteriores, en la cual el polímero halogenado es PVC.
13. Composición estabilizante según una de las reivindicaciones anteriores, en la cual la fuerza foto-EM se mide mediante un proceso que comprende:
- 25 – fijación de la muestra entre un electrodo frontal y un electrodo posterior,
– iluminación de la muestra con un breve destello de luz, de forma que la longitud de onda del rayo de excitación es de 337 nm y el pulso dura 0,3 ns,
– medición de la tensión con un voltímetro de alta resistencia.
- 30 14. Uso de una composición estabilizante según una de las reivindicaciones 1 a 13 para estabilizar polímeros halogenados.
15. Uso según la reivindicación 14, para estabilizar contra el efecto de la luz.
- 35 16. Uso según la reivindicación 14 o 15, en que el polímero halogenado es PVC.
17. Piezas de moldeo que comprenden un polímero halogenado con una composición estabilizante según una de las reivindicaciones 1 a 13.
- 40 18. Piezas de moldeo de polímero halogenado que contienen una composición estabilizante según una de las reivindicaciones 1 a 13.
- 45 19. Piezas de moldeo según la reivindicación 17 o 18, que pueden ser perfiles de ventanas, tubos, pavimentos, láminas impermeabilizadoras para tejados, cables y filmes.

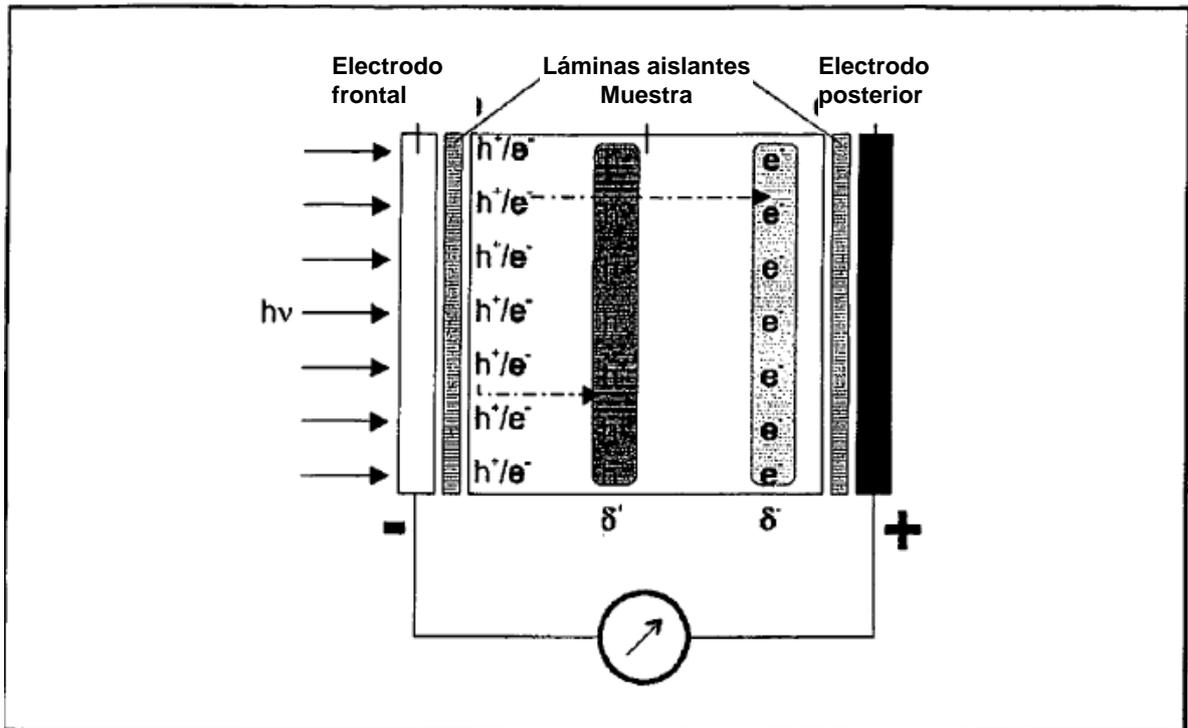


Figura 1

AAA

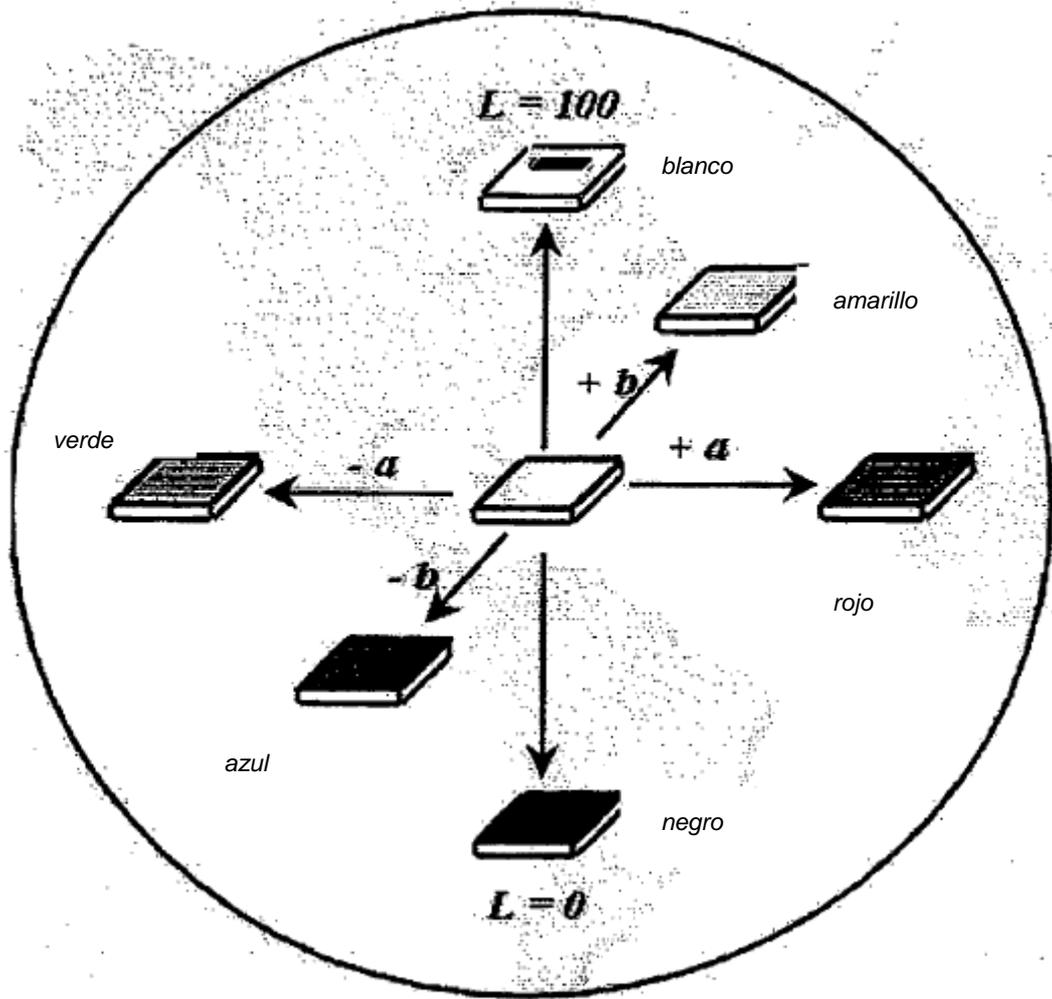


Figura 2

AAA

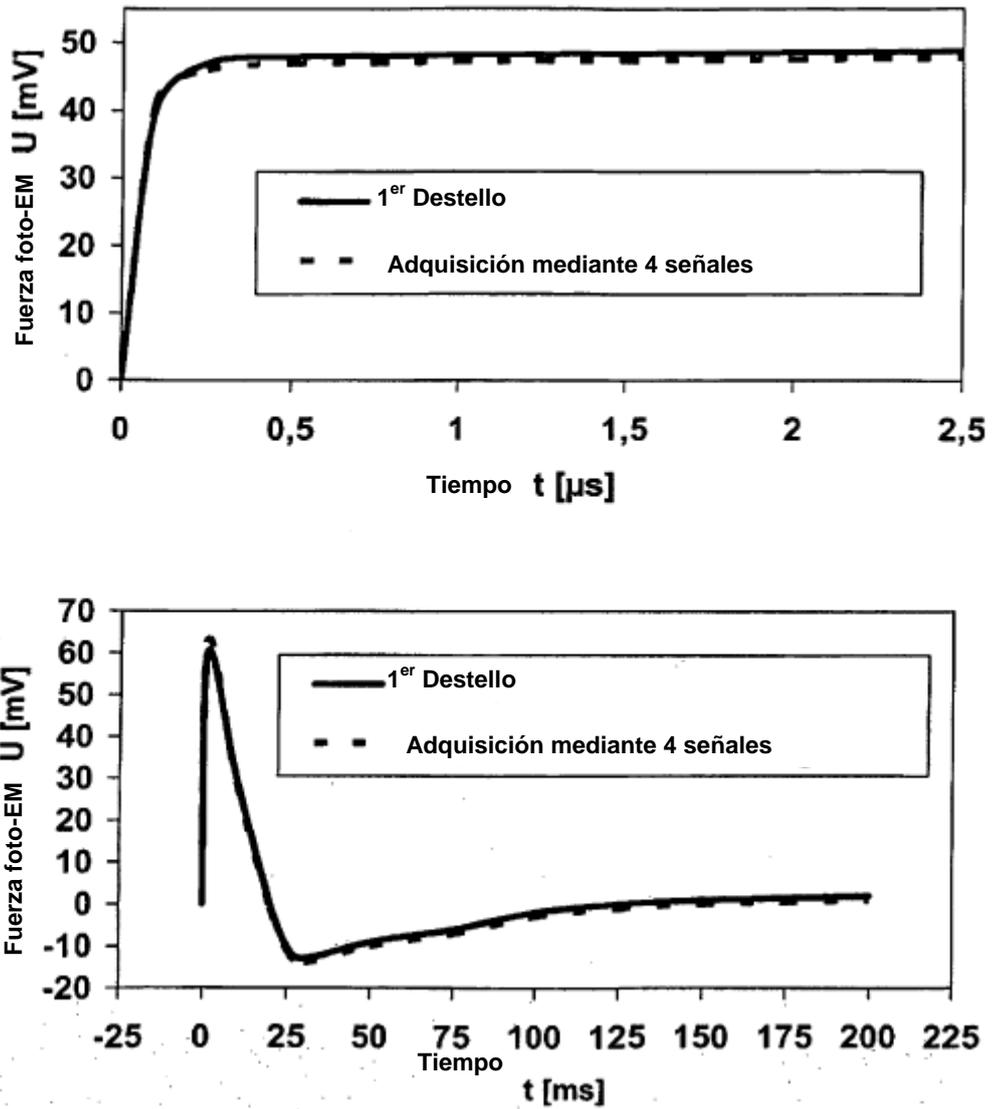


Figura 3

Á

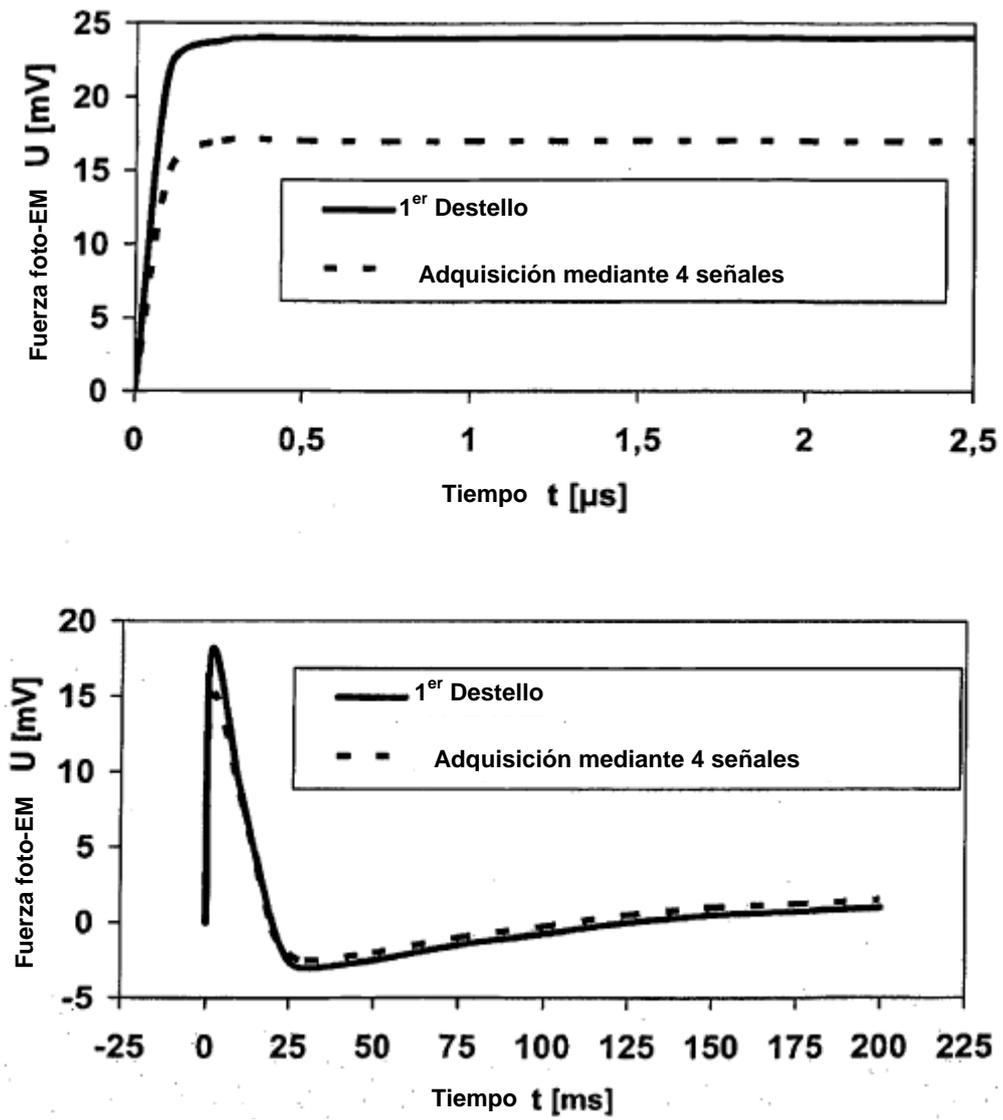


Figura 4

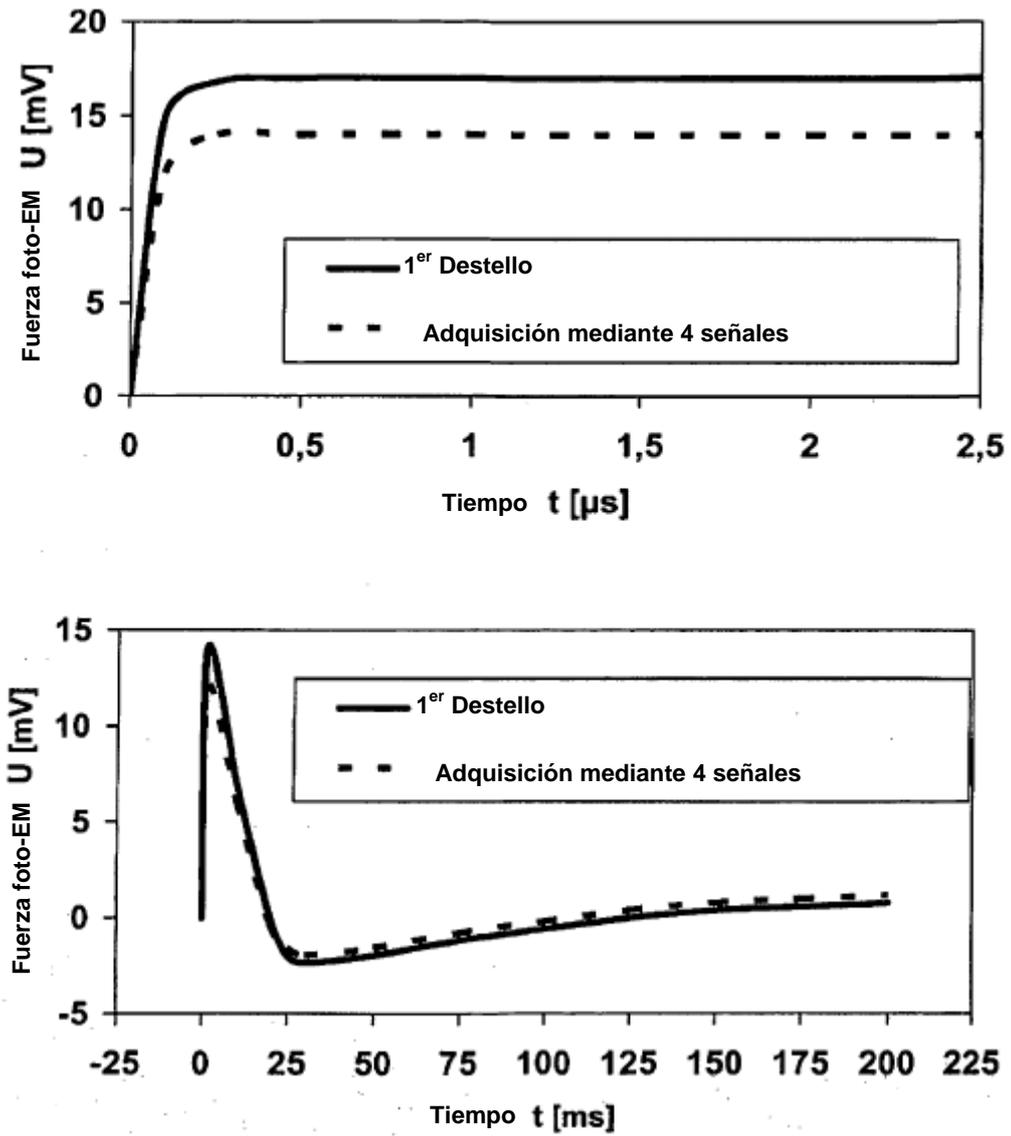


Figura 5

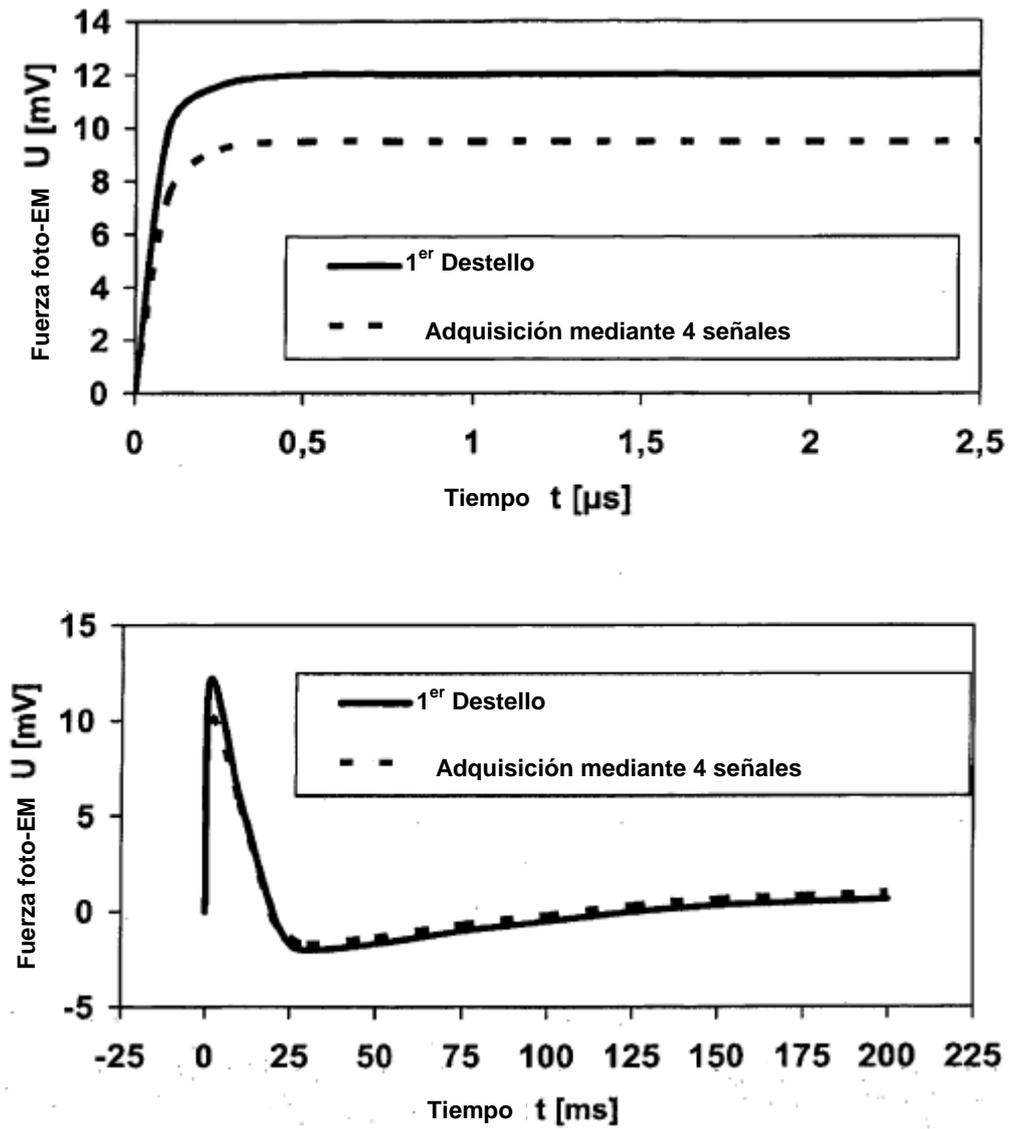


Figura 6

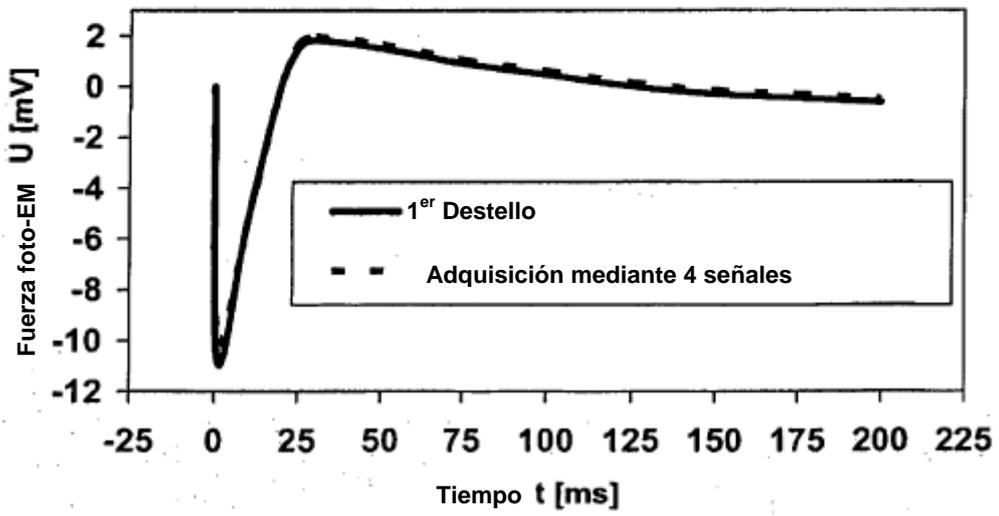
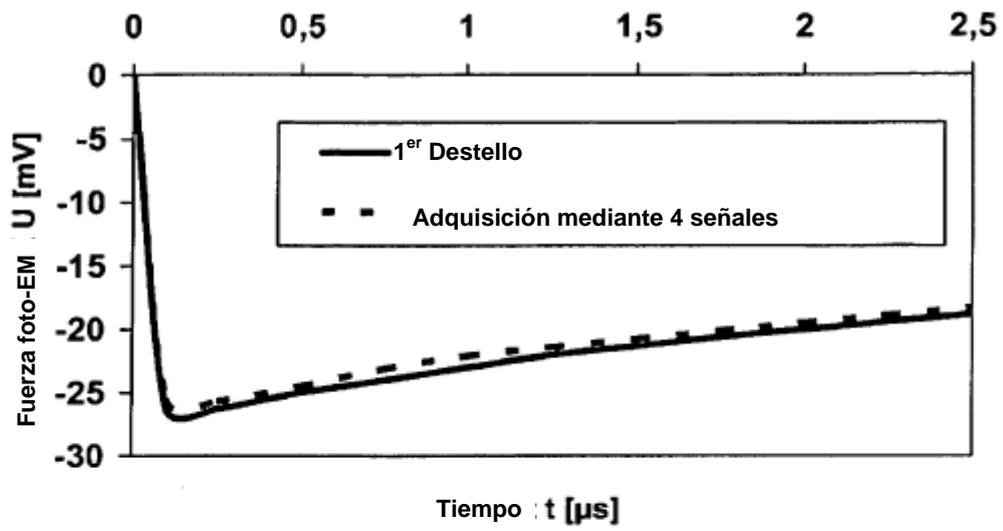


Figura 7

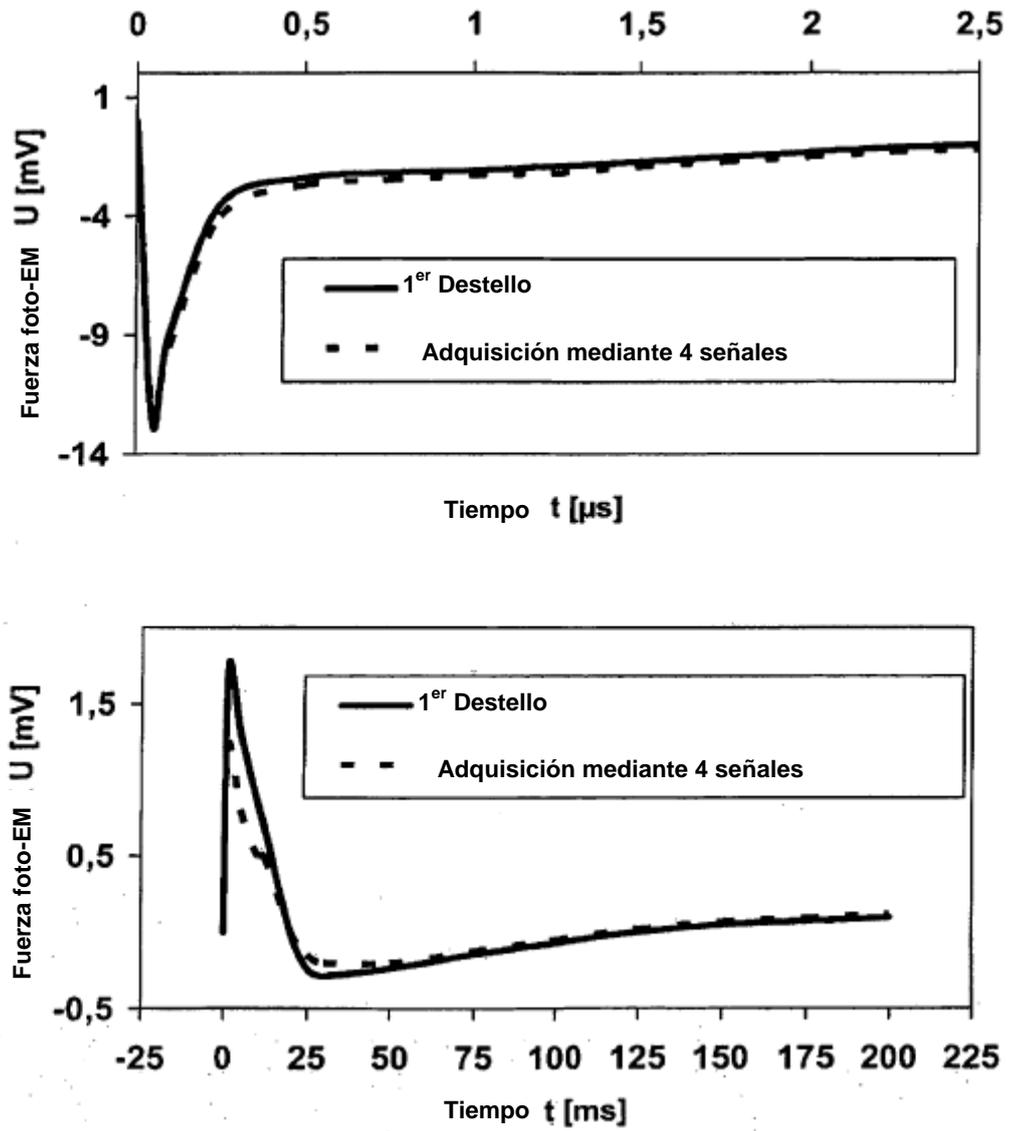


Figura 8

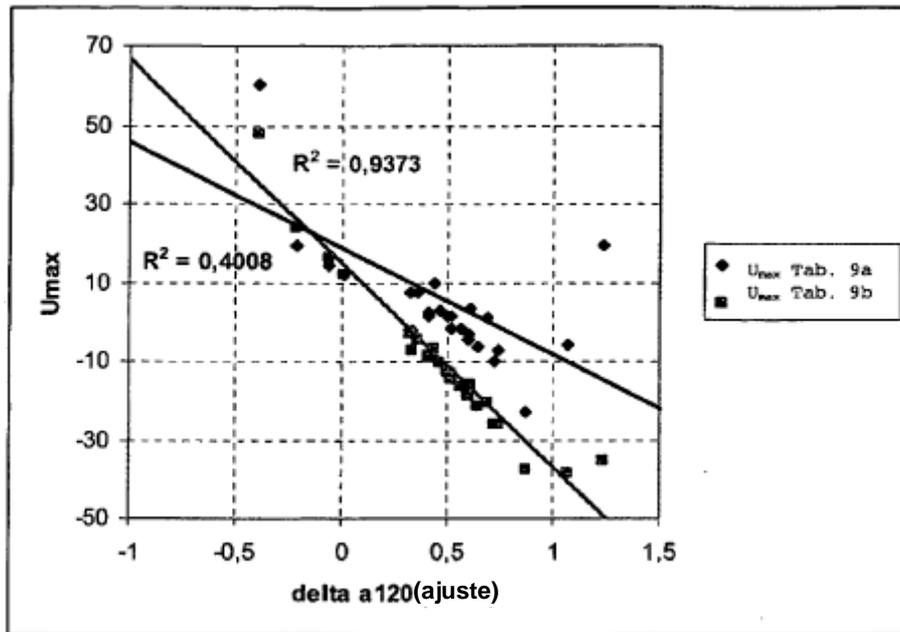


Figura 9