

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 515 392**

51 Int. Cl.:

**C08K 9/00**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.02.2011 E 11702459 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.07.2014 EP 2545116**

54 Título: **Mezclas estabilizadoras para plásticos que contienen halógeno mediante granulación bajo el agua**

30 Prioridad:

**11.03.2010 DE 102010011191**

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

**29.10.2014**

73 Titular/es:

**IKA INNOVATIVE KUNSTSTOFFAUFBEREITUNG  
GMBH&CO. KG (100.0%)  
Chemiepark Bitterfeld Wolfen Filmstrasse 4  
06766 Wolfen, DE**

72 Inventor/es:

**REITH, WALTER**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 515 392 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

Mezclas estabilizadoras para plásticos que contienen halógeno mediante granulación bajo el agua

La presente invención se refiere a mezclas estabilizadoras granuladas, a procedimientos para su fabricación así como a su uso.

- 5 El uso de plásticos, particularmente plásticos que contienen halógeno, crece constantemente. Particularmente, el empleo de plásticos que contienen halógeno para material de construcción y materia prima es cada vez mayor.

10 Como es sabido, los plásticos que contienen halógeno, por la carga térmica durante el procesamiento o el consumo a largo plazo, tienden a reacciones de descomposición y degradación indeseadas. Este problema puede resolverse mediante el empleo de estabilizadores que se añaden a los polímeros que contienen halógeno ante o durante el procesamiento. Se cuentan entre los estabilizadores conocidos los estabilizadores de bario-cadmio, plomo, organoestaño y bario-cinc.

15 Además de estos estabilizadores metálicos que contienen metales pesados y toxicológicamente cuestionables, se han desarrollado cada vez más en los últimos años sistemas ecológicamente inocuos que ya se han comercializado. Estos se clasifican como estabilizadores sólidos, y se tratan por razones de respeto al medio ambiente en su mayoría en forma compactada. Estos sistemas son mezclas de varios componentes cuyo constituyente principal se clasifica la mayoría de veces en el grupo de sustancias de hidrotalcitas (hidroxicarbonato de magnesio y aluminio).

Se describen composiciones de hidrotalcita o hidrocalumita exentas de metales pesados con función termoestabilizadora de PVC, por ejemplo, en los documentos EP-B 1.046.668 y EP-B 0.930.332.

20 Estas clases de compuestos son sin embargo relativamente caras y que pueden usarse solo a escala limitada, ya que la formas de origen natural no se presentan en cantidad suficiente o están contaminadas con especies de ganga que contienen metales pesados, principalmente carbonatos de hierro y manganeso. Estas impurezas reducen drásticamente el efecto estabilizador en PVC.

25 Por tanto, debe recurrirse a procedimientos sintéticos que posibiliten un más amplio acceso a estas clases de sustancia. La fabricación a escala industrial es sin embargo antieconómica debido a la materia prima. Además, la producción está ligada a un lastre de aguas residuales considerable en cuanto a las sales de magnesio, calcio y aluminio que se usan. Este hecho no puede ignorarse en un procedimiento de síntesis industrial a gran escala. Por tanto, es además necesaria la búsqueda de sustancias económicas. El acceso a ellas debería estar ligado lo más posible a la protección de recursos y respeto al medio ambiente.

30 En los últimos años, ha podido conseguirse ya parcialmente este fin ofreciéndose dolomitas químicamente modificadas que se refinan por calcinación, ya que las dolomitas como tales no presentan función estabilizadora. El acceso a estos compuestos se basa en procedimientos semisintéticos, ya que pueden usarse minerales de origen natural como base de partida. Estos minerales (dolomitas) están a disposición en cantidades enormes y a menudo con suficiente pureza, de modo que puede evitarse otra purificación ligada al lastre de aguas residuales. Las calidades de producto y rendimiento se mejoran mediante distintos aditivos. A este respecto, se remite, por ejemplo, a los documentos EP-A 0.422.335 y EP-A 0.945.483. Se publica un procedimiento de producción semisintético en el documento US-A 2006/0188428.

35 Las mezclas de estabilizadores pueden producirse tanto con composiciones químicas distintas como en distintas formas de administración. Habitualmente, se usan las mezclas estabilizadoras en forma de polvo o como granulados prensados. Sin embargo, los polvos tienen la desventaja de que, según la composición, tienden a desmezclarse en el transporte y/o explotación. Cualquier manejo en sistemas no completamente cerrados conduce además a una carga de polvillo considerable, que no solo es dañino para la salud sino también para el ambiente.

40 Los granulados prensados no son críticos respecto a la desmezcla, pero por abrasión y rotura generan también aquí cantidades considerables de polvillo. Además, pueden generarse granulados muy duros por fallos en la granulación como, por ejemplo, coadyuvantes de granulación inadecuados o insuficientes o presión demasiado alta, que no se deshagan completamente en el mezclado y conduzcan entonces a defectos en el producto final.

45 Son otra forma de producto las pastillas (comprimidos), que son claramente de menos polvillo y más resistencia a la abrasión que los granulados prensados. Para la fabricación de comprimidos, se calienta habitualmente la mezcla estabilizadora en un tanque con agitación y se deposita entonces la mezcla fundida mediante un dispositivo adecuado en forma de gotas sobre una cinta enfriada. Para la fabricación de una mezcla fundida, son necesarias temperaturas de aprox. 130 °C, para conseguir la viscosidad necesaria. Las temperaturas relativamente altas limitan sin embargo la selección de aditivos considerablemente. Distintos reactivos reaccionan entre sí a estas temperaturas. La composición, y por tanto la actividad, de la mezcla se altera con el tiempo. Para determinadas aplicaciones exigentes, como por ejemplo ventanas o placas, no pueden fabricarse por tanto habitualmente los estabilizadores de calcio/cinc modernos en esta forma exenta de polvillo, bien almacenable y explotable. Los sistemas de dos componentes hallados en el mercado, en los que una parte de los aditivos se suministra como

pastilla y una segunda parte con los componentes necesarios como mezcla de polvos o como granulado prensado, no son practicables por todos los operadores.

5 El procedimiento de granulación se realiza habitualmente en un granulador. Un granulador es una máquina-herramienta con la que se fabrican partículas en el intervalo de tamaño de milímetros a partir de hebras o trozos más grandes mediante fragmentación.

Hasta ahora, no se ha descrito en el estado de la técnica ningún procedimiento para fabricar mezclas estabilizadoras pobres en polvillo en forma de granulado.

10 El objetivo de la presente invención consiste en facilitar un procedimiento que posibilite fabricar a temperaturas lo más bajas posibles mezclas estabilizadoras granuladas para plásticos que contienen halógeno que presenten una buena mezclabilidad, una baja tendencia a la rotura y abrasión y una baja carga de polvillo.

Se consigue el objetivo, entre otros, mediante un procedimiento para la fabricación de una mezcla estabilizadora granulada para plásticos que contienen halógeno, incluyendo las etapas:

(a) calentamiento de una mezcla que contiene

- 15 (A) al menos un agente deslizante,  
 (B) al menos una sustancia activa estabilizadora,  
 (C) coadyuvantes y aditivos,

en la que al menos un 1 % en peso de todas las sustancias, referido a la cantidad total de mezcla, presentan un punto de fusión inferior a 100 °C, de 40 a 100 °C, en un extrusor o amasador,

- 20 (b) compresión a través de una placa perforada,  
 (c) práctica de un recorte en caliente bajo el agua,  
 (d) transporte de la mezcla estabilizadora granulada en una corriente de agua,  
 (e) extracción de la mezcla estabilizadora granulada del agua y  
 (f) secado de la mezcla estabilizadora granulada.

25 Es una ventaja de la presente invención que puede usarse solo una parte de la cantidad total de agente deslizante (A), sustancia activa estabilizadora (B) y/o coadyuvantes y aditivos (C) en forma fluida o de baja viscosidad y no se realiza ninguna compresión de las sustancias de alto punto de fusión, por ejemplo. Esto produce una buena disgregación de los granulados en el mezclador. Además, se realiza un recubrimiento de las sustancias de alto punto de fusión con sustancias de menor punto de fusión.

30 Es otra ventaja del procedimiento según la invención la calidad y composición constantes de la mezcla estabilizadora granulada para plásticos que contienen halógeno.

En el marco de la presente invención, se entiende por el término "punto de fusión" el valor inferior de un intervalo de fusión, caso de que una sustancia lo presente.

35 En una forma de realización preferida del procedimiento según la invención, al menos un 10 % en peso de todas las sustancias de la mezcla presentan un punto de fusión menor de 100 °C. Con especial preferencia, al menos un 13 % en peso de todas las sustancias de la mezcla presentan un punto de fusión menor de 100 °C.

Preferiblemente además, como máximo un 75 % en peso de todas las sustancias de la mezcla, más preferiblemente como máximo un 50 % en peso y aún más preferiblemente como máximo 40 % en peso presentan un punto de fusión de como máximo 100 °C.

El al menos un agente deslizante (A) puede seleccionarse del grupo de ceras y ésteres.

40 En una forma de realización especialmente preferida de la presente invención, se trata en el componente (A) de compuestos que se seleccionan del grupo compuesto por cera Montana, ésteres aromáticos o alifáticos, ésteres de ácido graso, ceras de amida, ceras de polietileno, cloroparafinas, ésteres de glicerina o jabones alcalinotérreos, ceras de polietileno modificadas, ceras duras sintéticas, cetonas grasas y combinaciones de los mismos como se citan, por ejemplo, en el documento EP-A 0259783.

45 Además, pueden usarse como sustancia (A) ceras de PE oxidadas y/o parafinas de Fischer-Tropsch, así como ceras de parafina de cristal grueso.

Las ceras son sustancias genéricas que se definen hoy por sus propiedades mecánico-físicas. Su composición química y origen pueden ser muy distintos en cambio. Una sustancia se designa en el marco de la presente invención preferiblemente entonces como cera cuando es amasable a 20 °C, de sólida a dura frágil, presenta una estructura cristalina de gruesa a fina, es de transparente a opaca coloreada, pero no de tipo vidrioso, funde a más de 40 °C sin descomposición, es fácilmente líquida un poco por encima del punto de fusión (poco viscosa), presenta una consistencia y solubilidad fuertemente dependiente de la temperatura, así como puede pulirse a baja presión, o al menos como máximo no satisface una de estas propiedades (véase la definición de la Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft (procedimiento estándar de la DGF M-I 1 (75)). En los tipos de cera, se distingue entre ceras animales y vegetales por un lado, ozoqueritas y ceras sintéticas por otro lado. Desde el punto de vista químico, son componentes principales de estas mezclas de sustancias ésteres de ácidos grasos con alcoholes primarios alifáticos de cadena larga, los denominados alcoholes grasos. Estos ésteres se distinguen en la constitución de las ceras y aceites, que son triglicéridos con ácidos grasos.

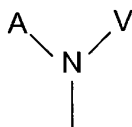
Son ceras animales, por ejemplo, esperma de ballena y cera de abeja. Son ceras vegetales, por ejemplo, cera de caña de azúcar o cera de carnaúba de la palma carnaúba. El aceite de yoyoba no está compuesto por triglicéridos y no es por tanto un aceite graso, sino que químicamente se considera una cera líquida. Las capas de cera sobre hojas y frutos tienen el objetivo de proteger a las plantas de las pérdidas de agua.

Las ozoqueritas geológicas (ozoquerita y las ceresinas fabricadas a partir de la misma) están compuestas esencialmente por hidrocarburos. Las ceras sintéticas se obtienen principalmente a partir de petróleo. El producto principal es la parafina dura, que se usa por ejemplo para velas y betunes. Para aplicaciones especiales, se modifican químicamente ceras naturales o se sintetizan completamente (polietilenos, copolímeros). También puede fabricarse cera de soja a partir de soja mediante hidrogenación.

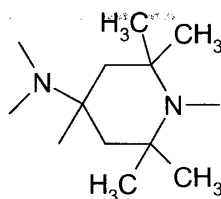
En el procedimiento según la invención, la al menos una sustancia activa estabilizadora (B) se selecciona del grupo compuesto por un complejo interno seleccionado del grupo compuesto por polímeros de coordinación, complejos internos metálicos, estabilizadores que contienen metal pesado, estabilizadores de Ca/Zn a base de hidrotalcita, zeolitas y dawsonitas, hidrocalumitas, estearosilbenzoilmetano y aminas estéricamente impedidas (HALS), aminoalcoholes heterocíclicos y antioxidantes, bases inorgánicas y orgánicas, epóxidos y compuestos de glicidilo, β-dicetonas y β-cetoésteres, polioles y alcoholes de azúcar y ésteres de ácido fosfórico.

#### Aminas estéricamente impedidas (HALS) y aminoalcoholes heterocíclicos

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



en el que A y V son independientemente entre sí alquilo C<sub>1-8</sub>, alqueno C<sub>3-8</sub>, cicloalquilo C<sub>5-8</sub> o fenilalquilo C<sub>7-9</sub>, o forman conjuntamente alqueno C<sub>2-5</sub> eventualmente interrumpido por O, NH o CH<sub>3</sub>-N, o una amina estéricamente impedida cíclica, particularmente un compuesto del grupo de alquilpiperidinas o polialquilpiperidinas, sobre todo tetrametilpiperidinas que contienen el grupo

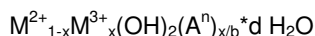


Son ejemplos de dichos compuestos de polialquilpiperidina los siguientes (en los compuestos oligoméricos o poliméricos, n y r se encuentran en el intervalo de 2-200, preferiblemente en el intervalo de 2-10, particularmente 3-7). Se halla una extensa lista de dichos compuestos en el documento EP 0.796.888 B1.

En el marco de una forma de realización especialmente preferida de la presente invención, se usan como aminoalcoholes compuestos heterocíclicos. Son ejemplos de estos: productos de reacción de EO, PO y BO de etilénureas y propilénureas, ácido parabánico, hidantoínas, ácidos barbitúricos, glicolurilos y ácidos isocianúricos.

Se prefiere especialmente en el marco de la presente invención el empleo de isocianurato de tris(hidroxietilo) (THEIC) o isocianurato de tris(hidroxipropilo).

Las hidrotalcitas pueden estar basadas en Al/Mg/carbonato, Al/Mg/Ti/carbonato, Li/Mg/carbonato o Li/Al/Mg/carbonato, los compuestos del grupo de hidrotalcitas pueden describirse mediante la siguiente fórmula general:



en la que

$M^{2+}$  = catión de uno o varios metales del grupo de Mg, Ca, Sr, Zn o Sn,

$M^{3+}$  = catión de Al o B,  $A^n$  representa un anión de valencia n,

- 5  $b = n$  es un número de 1-2,  $0 < x < 0,5$ ,  $d$  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  $HPO_4^{2-}$ .

Son ejemplos de hidrotalcitas

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

- 10 Se usan con muy especial preferencia hidrotalcitas deshidratadas.

Las zeolitas pueden describirse mediante la fórmula  $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot w H_2O$ , en la que  $n$  es la carga del catión  $M$ ;  $M$  es un elemento del grupo 1 o 2 como Li, Na, K o  $NH_4$ , así como Mg, Ca, Sr o Ba;  $y:x$  es un número de 0,8 a 15, preferiblemente de 0,8 a 1,2; y  $w$  un número de 0 a 300, preferiblemente de 0,5 a 30.

Son ejemplos de zeolitas aluminosilicatos de sodio de fórmulas

- 15  $Na_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48} \cdot 27 H_2O$  [zeolita A],  $Na_6Al_6Si_6O_{24} \cdot 2 NaX \cdot 7,5 H_2O$ ,  $X=OH$ , halógeno,  $ClO_4$  [Sodalith];  $Na_6Al_6Si_{30}O_{72} \cdot 24 H_2O$ ;  $Na_8Al_8Si_{40}O_{96} \cdot 24 H_2O$ ;  $Na_{16}Al_{16}Si_{24}O_{80} \cdot 16 H_2O$ ;  $Na_{16}Al_{16}Si_{32}O_{96} \cdot 16 H_2O$ ;  $Na_{56}Al_{56}Si_{136}O_{384} \cdot 250 H_2O$  [zeolita Y],  $Na_{86}Al_{86}Si_{106}O_{384} \cdot 264 H_2O$  [zeolita X];  $Na_2O$ ,  $Al_2O_3$ ,  $(2-5)SiO_2$ ,  $(3,5-10)H_2O$  [zeolita P];  $Na_2O$ ,  $Al_2O_3$ ,  $2SiO_2$ ,  $(3,5-10) H_2O$  (zeolita MAP); o zeolitas representables mediante intercambio parcial o completo de los átomos de Na por átomos de Li, K, Mg, Ca, Sr o Zn como  $(Na,K)_{10}Al_{10}Si_{22}O_{64} \cdot 20 H_2O$ ;  $Ca_{4,5}Na_3[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot 30 H_2O$ ;  $K_9Na_3[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot 27 H_2O$ . Se prefieren muy especialmente Na-zeolita A y Na-zeolita MAP (véase también el documento PS-US 6.531.533). Se prefieren igualmente las zeolitas con un tamaño de partícula extremadamente pequeño, particularmente de tipo Na-A y Na-P, como se describen también en el documento PS-US 6.096.820.

Las dawsonitas se describen mediante la siguiente fórmula

- 25  $M[Al(OH)_2CO]$  ( $M = Na, K$ )

La fabricación de dawsonita de sodio (DASC o SAC) y dawsonitas de potasio (DAPC) se publica en los documentos PS-US 3.501.264 y US 4.221.771, así como PS- P 0394.670 Al. La síntesis puede realizarse por vía hidrotérmica o no hidrotérmica. Los productos pueden presentarse cristalinos o amorfos. Están también incluidos en la clase de sustancias aluminocarbonatos de sodio-magnesio (SMAC), su fabricación se describe en el documento PS-US 455.055.284.

## Antioxidantes

Se cuentan entre ellas los fenoles estéricamente impedidos, como monofenoles alquilados, por ejemplo, 2,6-di-*tert*-butil-4-metilfenol, alquiltiometilfenoles, por ejemplo, 2,4-dioctiltiometil-6-*tert*-butilfenol, hidroquinonas alquiladas, por ejemplo, 2,6-di-*tert*-butil-4-metoxifenol, tiodifeniléteres hidroxilados, por ejemplo, 2,2'-tiobis-(6-*tert*-butil-4-metilfenol), alquilidenbisfenoles, por ejemplo, 2,2'-metilen-bis-(6-*tert*-butil-4-metilfenol), compuestos de bencilo, por ejemplo, 3,5,3',5'-tetra-*tert*-butil-4,4'-dihidroxidibenciléter, malonatos hidroxibencilados, por ejemplo, 2,2-bis-(3,5-di-*tert*-butil-2-hidroxibencil)malonato de dioctadecilo, compuestos hidroxibencilaromáticos, por ejemplo, 1,3,5-tris-(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno, compuestos de triazina, por ejemplo, 2,4-bisocitilmercapto-6-(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxianilino)1,3,5-triazina, fosfonatos y fosfonitos, por ejemplo, 2,5-di-*tert*-butil-4-hidroxibencilfosfonato de dimetilo, acilaminofenoles, por ejemplo, anilida del ácido 4-hidroxiláurico, ésteres del ácido  $\beta$ -(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxifenil)propiónico, del ácido  $\beta$ -(5-*tert*-butil-4-hidroxil-3-metilfenil)propiónico, del ácido  $\beta$ -(3,5-diclohexil-4-hidroxifenil)propiónico, ésteres del ácido 3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxifenilacético con uno o varios alcoholes mono- o polihidroxílicos, amidas del ácido  $\beta$ -(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxifenil)propiónico, por ejemplo, *N,N*-bis-(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxifenil)propionil)hexametildiamina, vitamina E (tocoferol) y derivados así como ácido D,L-ascórbico.

- 45 Puede usarse además con antioxidante IRGANOX 1046®.

Los antioxidantes pueden emplearse en una cantidad de, por ejemplo, 0,01 a 10 partes en peso, convenientemente de 0,1 a 10 partes en peso y particularmente de 0,1 a 5 partes en peso, referida a 100 partes en peso de PVC.

Un componente de la al menos una sustancia activa catalizadora (B) puede ser, por ejemplo, un estabilizador de plomo u organoestánnico. Se prefiere un estabilizador de plomo. Además, puede haber también otros estabilizadores que contienen metal en un componente de la sustancia activa estabilizadora (B). Se prefieren

50

especialmente estabilizadores de calcio-cinc a base de hidrotalcita o estabilizadores de bario-cinc. Preferiblemente, contienen estos los correspondiente carboxilatos metálicos, particularmente carboxilatos metálicos de ácido graso.

5 En otra forma de realización preferida de la presente invención, la al menos una sustancia activa estabilizadora (B) es un compuesto seleccionado de hidrotalcita, estearato de cinc, acetilacetato de calcio, isocianurato de tris(hidroxi)etilo, estearoilbenzoilmetano (nombre comercial, por ejemplo, Rhodiastab P 55) y al menos un antioxidante.

Además, pueden usarse también estabilizadores que contienen plomo para la presente invención. Como estabilizadores que contienen plomo para la al menos una sustancia activa estabilizadora (B) (estabilizadores de plomo), son adecuados en el marco de la presente invención básicamente todos los compuestos de plomo orgánicos o inorgánicos. Son especialmente adecuados, por ejemplo, las sales de plomo básicas de ácidos inorgánicos como sulfato de plomo tribásico, sulfato de plomo tetrabásico, fosfito de plomo dibásico o fosfitosulfito de plomo dibásico o carbonato de plomo (albayalde), sales de plomo de ácidos monocarboxílicos orgánicos lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aralifáticos o aromáticos como ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido hexanoico, ácido enántico, ácido octanoico, ácido neodecanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido pelargónico, ácido decanoico, ácido undecanoico, ácido dodecanoico (ácido láurico), ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido 3,6-dioxaheptanoico, ácido 3,6,9-trioxadecanoico, ácido behénico, ácido benzoico, ácido *p-terc*-isoesteárico, ácido esteárico, ácido 12-hidroxiesteárico, ácido 9,10-dihidroxiesteárico, ácido oleico, ácido butilbenzoico, ácido dimetilhidroxibenzoico, ácido 3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibenzoico, ácido toluico, ácido dimetilbenzoico, ácido etilbenzoico, ácido *n*-propilbenzoico, ácido salicílico, ácido *p-terc*-octilsalicílico, ácido sórbico, 15 ácido cinámico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido resínico (ácido abietínico); ácidos dicarboxílicos o sus monoésteres o ácidos hidroxicarboxílicos como ácido oxálico, ácido malónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido mandélico, ácido málico, ácido glicólico, ácidos poliglicoldicarboxílicos con un grado de polimerización de aproximadamente 10 a aproximadamente 12, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico o ácido hidroxiftálico; ácidos tri- o tetracarboxílicos o sus mono-, di- o triésteres como ácido hemimelítico, ácido 20 trimelítico, ácido piromelítico o ácido cítrico, o ácido linoleico dimerizado o trimerizado. Son igualmente adecuados ácidos carboxílicos cicloalifáticos como ácido ciclohexanocarboxílico, ácido tetrahidroftálico, ácido 4-metiltetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido endometilentetrahidroftálico o ácido 4-metilhexahidroftálico. Son especialmente adecuados así estearato de plomo neutro o básico, albayalde, sulfato de plomo tribásico o tetrabásico, fosfito de plomo dibásico, ftalato de plomo dibásico o fumarato de plomo tetrabásico. Se prefieren muy 30 especialmente fosfito de plomo dibásico y sulfato de plomo tribásico.

Son igualmente adecuados como compuestos de plomo para la sustancia activa estabilizadora (B) los productos como son obtenibles mediante reacción de óxido de plomo con ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido dimetilpropiónico. Dichos compuestos y su fabricación se describen en el documento EP 0.313.113.

35 Se prefieren también fosfito o sulfato de plomo o sus mezclas con al menos un compuesto de plomo orgánico, particularmente con un carboxilato de plomo, preferiblemente estearato de plomo u oleato de plomo. Se prefieren muy especialmente fosfito de plomo dibásico y sulfato de plomo tribásico y sus mezclas con estearato de plomo o calcio o su combinación con carboxilatos de ácido graso de calcio y cinc.

40 El contenido de un sistema estabilizador según la invención de estabilizadores de plomo asciende al menos a 5 % en peso, preferiblemente a 10 a 95 % en peso, con especial preferencia a 20 a 90 % en peso, y con muy especial preferencia a 30 a 75 % en peso. En los estabilizadores de plomo básicos, la proporción de base varía de 1:1 a 10:1.

45 Son adecuados en el marco de la presente invención como estabilizadores de calcio y cinc o bario y cinc como sustancia activa estabilizadora (B) compuestos inorgánicos de calcio, bario y cinc, así como básicamente todos los carboxilatos de calcio, bario y cinc, así como los fenolatos de estos metales. Son especialmente adecuados, por ejemplo, óxido de cinc, hidróxido o sulfato de calcio, bario o cinc, carbonato de cinc o bario, nonilfenolato de bario, sulfuro de cinc, óxido o hidróxido de bario o cinc, compuestos de adición como carbonatos o carboxilatos de calcio, bario o cinc superbásicos. Los carboxilatos derivan de ácidos carboxílicos como se han descrito por ejemplo 50 anteriormente para los estabilizadores de plomo.

Además, pueden estar incluidos otros estabilizadores que contienen metal en un sistema estabilizador según la invención.

50 Preferiblemente, se trata a este respecto de al menos un estabilizador de calcio y cinc o bario y cinc, en el que estos contienen preferiblemente los correspondientes carboxilatos metálicos.

55 Además de los estabilizadores metálicos citados, la al menos una sustancia activa estabilizadora (B) puede contener al menos un complejo interno seleccionado del grupo compuesto por el complejo interno polimérico de coordinación catena- $\mu$ -2,2',2''-nitrilotrisetanol-perclorato-metal y el complejo interno polimérico de coordinación catena- $\mu$ -2,2',2''-nitrilotrisetanol-trifluorometanosulfonato (triflato)-metal.

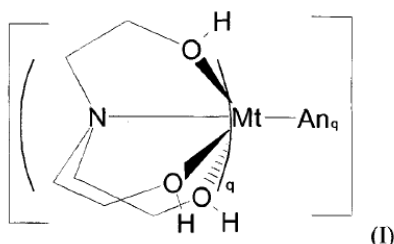
La sustancia activa estabilizadora (B) puede contener por tanto uno de dichos complejos internos de perclorato, varios de dichos complejos internos de perclorato y ningún complejo interno de triflato, uno de dichos complejos

internos de triflato, varios de dichos complejos internos de triflato y ningún complejo interno de perclorato o tanto complejos de perclorato como de triflato.

Además, la sustancia activa estabilizadora (B) puede contener otros estabilizadores.

- 5 Además, la sustancia activa estabilizadora (B) contiene preferiblemente solo la combinación anteriormente citada de estabilizador de plomo u organoestánnico y complejo interno.

Preferiblemente, en el uso de un complejo interno polimérico de coordinación de catena- $\mu$ -2,2',2''-nitrilotrisetanol-perclorato(triflato)-metal para la al menos una sustancia activa estabilizadora (B), se trata de un complejo interno con una unidad monomérica de fórmula (I) como sustancia activa estabilizadora (B)



- 10 en la que

Mt = Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba y Zn;

An = OClO<sub>3</sub> o OS(O<sub>2</sub>)CF<sub>3</sub>;

q = 1 o 2.

- 15 Preferiblemente, An = OClO<sub>3</sub>. Es por tanto una forma de realización preferida también una sustancia activa estabilizadora (B) en la que el al menos un complejo interno es un complejo interno polimérico de coordinación de catena- $\mu$ -2,2',2''-nitrilotrisetanol-perclorato-metal.

Además, preferiblemente Mt = Na. Es por tanto una forma de realización preferida también una sustancia activa estabilizadora (B) en la que el metal del complejo interno es sodio.

Se citan los siguientes complejos internos en los que perclorato = Pc y triflato = Tf se usan como abreviaturas:

- 20 [(TEA) NaPc], [(TEA) NaTf], [(TEA) LiPc], [(TEA) LiTf], [(TEA) KPc], [(TEA) KTf], [(TEA)<sub>2</sub> Mg(Pc)<sub>2</sub>], [(TEA)<sub>2</sub> Mg(Tf)<sub>2</sub>], [(TEA)<sub>2</sub> Ca(Pc)<sub>2</sub>], [(TEA)<sub>2</sub> Ca(Tf)<sub>2</sub>], [(TEA)<sub>2</sub> Sr(Pc)<sub>2</sub>], [(TEA)<sub>2</sub> Sr(Tf)<sub>2</sub>], [(TEA)<sub>2</sub> Zn(Pc)<sub>2</sub>], [(TEA)<sub>2</sub> Zn(Tf)<sub>2</sub>], [(TEA)<sub>2</sub> Ba(Pc)<sub>2</sub>], [(TEA)<sub>2</sub> Ba(Tf)<sub>2</sub>].

Se prefiere igualmente como sustancia activa estabilizadora (B) el uso del complejo interno polimérico de coordinación de catena- $\mu$ -2,2',2''-nitrilotrisetanol-perclorato-sodio.

- 25 Además, se tienen en cuenta como sustancia activa estabilizadora (B) también sustancias que se seleccionan del grupo compuesto por:

- bases inorgánicas y orgánicas
- epóxidos y compuestos de glicidilo
- $\beta$ -dicetonas y  $\beta$ -cetoésteres
- 30 - polioles y alcoholes de azúcar
- ésteres de ácido fosfórico (fosfitos)

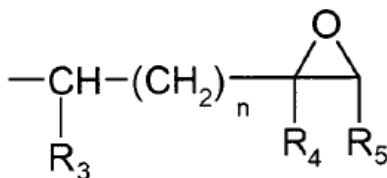
### Bases inorgánicas y orgánicas

- 35 Son adecuadas como sustancias activas estabilizadoras (B) bases inorgánicas como óxidos o hidróxidos de magnesio, calcio, bario, aluminio y cinc, o bases orgánicas como melamina, cianoguanidina y guanaminas como acetoguanamina y benzoguanamina, trietanolamina, triisopropanolamina, tripropanolamina, trisobutanolamina, tributanolamina y productos de reacción de óxidos de  $\alpha$ -olefina con aminas primarias y secundarias.

### Epóxidos y compuestos de glicidilo

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

Son ejemplos de compuestos de glicidilo compuestos con el grupo glicidilo:



5

en el que este está directamente unido a átomos de carbono, oxígeno, nitrógeno o azufre, y en la que R<sub>3</sub> y R<sub>5</sub> son ambos hidrógeno, R<sub>4</sub> hidrógeno o metilo y n = 0, o en la que R<sub>3</sub> y R<sub>5</sub> significan conjuntamente -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- o -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, R<sub>4</sub> entonces es hidrógeno y n = 0 o 1.

10 I) Ésteres de glicidilo y β-metilglicidilo obtenibles mediante reacción de un compuesto con al menos un grupo carboxilo en la molécula y epiclorhidrina o diclorhidrina de glicerina o β-metilepiclorhidrina. La reacción se realiza convenientemente en presencia de bases.

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

Pero pueden usarse también ácidos carboxílicos cicloalifáticos como, por ejemplo, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido tetrahidroftálico, ácido 4-metiltetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico o ácido 4-metilhexahidroftálico.

Además, pueden encontrar uso ácidos carboxílicos aromáticos como, por ejemplo, ácido benzoico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico o ácido piromelítico.

20 Igualmente, pueden usarse también aductos terminados en carboxilo, por ejemplo, de ácido trimelítico y polioles como, por ejemplo, glicerina o 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)propano. Se encuentran otros compuestos epoxídicos que pueden usarse en el marco de esta invención en el documento EP 0.506.617.

25 II) Glicidiléteres o (β-metilglicidil)éteres obtenibles mediante reacción de un compuesto con al menos un grupo hidroxilo alcohólico libre y/o grupo hidroxilo fenólico y una epiclorhidrina sustituida adecuada en condiciones alcalinas, o en presencia de un catalizador ácido y posterior tratamiento alcalino.

30 Los éteres de este tipo derivan, por ejemplo, de alcoholes acíclicos como etilenglicol, dietilenglicol y poli(oxietilenglicoles superiores, propano-1,2-diol o poli(oxipropilenglicoles, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, poli(oxitetrametilenglicoles, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, hexano-2,4,6-triol, glicerina, 1,1,1-trimetilolpropano, bistrimetilolpropano, pentaeritrita, sorbita, así como poliepiclorhidrinas, butanol, alcohol amílico, pentanol así como alcoholes monofuncionales como isooctanol, 2-etilhexanol, isodecanol así como alcanol C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> y mezclas de alcanol C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>.

Derivan sin embargo también, por ejemplo, de alcoholes cicloalifáticos como 1,3- o 1,4-dihidroxiciclohexano, bis-(4-hidroxiciclohexil)metano, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)propano o 1,1-bis-(hidroximetil)ciclohex-3-eno o poseen núcleos aromáticos como N,N-bis-(2-hidroxietil)anilina o p,p'-bis-(2-hidroxietilamino)difenilmetano.

35 Los compuestos epoxídicos pueden derivar también de fenoles mononucleares como, por ejemplo, de fenol, resorcina o hidroquinona; o están basados en fenoles polinucleares como, por ejemplo, en bis-(4-hidroxifenil)metano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona o en productos de condensación de fenoles con formaldehído obtenidos en condiciones ácidas como novolacas de fenol.

40 Son otros epóxidos terminales posibles, por ejemplo, glicidil-1-naftiléter, glicidil-2-fenilfeniléter, 2-bifenilglicidiléter, N-(2,3-epoxipropil)ftalimida y 2,3-epoxipropil-4-metoxifeniléter.

45 III) Compuestos de (N-glicidilo) obtenibles mediante deshidrocloración del producto de reacción de epiclorhidrina con aminas, que contienen al menos un átomo de hidrógeno de amina. En estas aminas, se trata, por ejemplo, de anilina, N-metilanilina, toluidina, n-butilamina, bis-(4-aminofenil)metano, m-xilendiamina o bis-(4-metilaminofenil)metano, y también de N,N,O-triglicidil-m-aminofenol o N,N,O-triglicidil-p-aminofenol.



Se cuentan entre los compuestos de (*N*-glicidilo) también derivados de *N,N*-di-, *N,N',N''*-tri- y *N,N',N'',N'''*-tetraglicidilo de cicloalquilenureas como etilenurea o 1,3-propilenurea, y derivados de *N,N*-diglicidilo de hidantoínas como de 5,5-dimetilhidantoína o glicolurilo e isocianurato de triglicidilo.

5 IV) Compuestos de *S*-glicidilo como, por ejemplo, compuestos de di-*S*-glicidilo que derivan de ditioles como, por ejemplo, etano-1,2-ditioil o bis-(4-mercaptometilfenil)éter.

V) Compuestos epoxídicos con un resto de la fórmula anterior, en la que  $R_1$  y  $R_3$  significan conjuntamente  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  y  $n$  es 0, son bis-(2,3-epoxiciclopentil)éter, 2,3-epoxiciclopentilglicidiléter o 1,2-bis-(2,3-epoxiciclopentiloxi)etano. Es una resina epoxídica con un resto de la fórmula anterior, en la que  $R_1$  y  $R_3$  son conjuntamente  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  y  $n$  significa 1, por ejemplo, éster (3',4'-epoxi-6'-metilciclohexil)metílico del ácido 3,4-epoxi-6-metilciclohexanocarboxílico.

10 Son epóxidos terminales adecuados, por ejemplo:

a) bisfenol-A-diglicidiléteres líquidos como Araldit®GY 240, Araldit®GY 250, Araldit®GY 260, Araldit®GY 266, Araldit®GY 2600, Araldit®MY 790 y Epicote® 828 (BADGE);

15 b) bisfenol-A-diglicidiléteres sólidos como Araldit®GT 6071, Araldit®GT 7071, Araldit®GT 7072, Araldit®GT 6063, Araldit®GT 7203, Araldit®GT 6064, Araldit®GT 7304, Araldit®GT 7004, Araldit®GT 6084, Araldit®GT 1999, Araldit®GT 7077, Araldit®GT 6097, Araldit®GT 7097, Araldit®GT 7008, Araldit®GT 6099, Araldit®GT 6608, Araldit®RGT 6609, Araldit®GT 6610 y Epikote® 1002;

c) bisfenol-F-diglicidiléteres líquidos como Araldit®GY 281, Araldit®PY 302, Araldit®PY 306 (BFDGE);

d) poliglicidiléteres de tetrafeniletano sólidos como CG Epoxy Resin®0163;

20 e) poliglicidiléteres de novolacas de fenolformaldehído sólidos y líquidos como EPN 1138, EPN 1139, GY 1180, PY 307 (NODGE);

f) poliglicidiléteres de novolacas de o-cresolformaldehído sólidos y líquidos como ECN 1235, ECN 1273, ECN 1280, ECN 1299 (NODGE);

g) glicidiléteres líquidos de alcoholes como Shell Glyzidylether® 162, Araldit®DY 0390, Araldit®DY 0391;

25 h) glicidiléteres de ácidos carboxílicos líquidos y sólidos como el éster del ácido tereftálico Shell Cardura® E, el éster de ácido trimelítico así como sus mezclas Araldit®PY 284 y Araldit® P811;

i) resinas epoxídicas heterocíclicas sólidas (isocianurato de triglicidilo) como Araldit® PT 810;

j) resinas epoxídicas cicloalifáticas líquidas como Araldit®CY 179;

k) *N,N,O*-triglicidiléteres de *p*-aminofenol líquidos como Araldit®MY 0510;

30 l) tetraglicidil-4-4'-metilbenzamina o *N,N,N',N'*-tetraglicidildiaminofenilmetano como Araldit®1VIY 720 y Araldit®MY 721.

Preferiblemente, encuentran uso compuestos epoxídicos con dos grupos funcionales. Pero pueden usarse también en principio compuestos epoxídicos con uno, tres o más grupos funcionales.

Predominantemente, se usan compuestos epoxídicos, sobre todo compuestos de diglicidilo, con grupos aromáticos.

Eventualmente, puede usarse también una mezcla de distintos compuestos epoxídicos.

### 35 **β-Dicetonas y β-cetoésteres**

40 Son compuestos de 1,3-dicarbonilo que pueden usarse los compuestos de dicarbonilo lineales o cíclicos. Preferiblemente, se usan compuestos de dicarbonilo de fórmula  $R'_1\text{CO CHR}_2\text{-COR}'_3$ , en la que  $R'_1$  significa alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ , hidroxialquilo  $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ , alquenilo  $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ , fenilo, fenilo sustituido con OH, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , alcoxilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$  o halógeno, fenilalquilo  $\text{C}_7\text{-C}_{10}$ , cicloalquilo  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ , cicloalquilo  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$  sustituido con alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$  o un grupo  $-\text{R}'_5\text{-S-R}'_6$  o  $-\text{R}'_5\text{-O-R}'_6$ ;  $R'_2$  significa hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_8$ , alquenilo  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ , fenilo, alquil  $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ -fenilo, fenilalquilo  $\text{C}_7\text{-C}_{10}$  o un grupo  $-\text{CO-R}'_4$ ;  $R'_3$  tiene uno de los significados dados para  $R'_1$  o significa alcoxilo  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ ,  $R'_4$  significa alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$  o fenilo;  $R'_5$  significa alquilenilo  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  y  $R'_6$  significa alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ , fenilo, alquil  $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ -fenilo o fenilalquilo  $\text{C}_7\text{-C}_{10}$ .

45 Pertencen a ellos las dicetonas que contienen grupos hidroxilo del documento PS-EP 0.346.279 A1 y las oxadiconas y tiadiconas del documento PS-EP 0.307.358 A1, así como los cetoésteres a base de ácido isocianúrico del documento PS-US 4.339.383.

$R'_1$  y  $R'_3$  como alquilo pueden ser particularmente alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ , por ejemplo, metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, *n*-butilo, *tert*-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, decilo, dodecilo u octadecilo.

R<sub>1</sub> y R<sub>3</sub> como hidroxialquilo representan particularmente un grupo  $-(CH_2)_n-OH$  en el que n es 5, 6 o 7.

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> como alqueno pueden significar, por ejemplo, vinilo, alilo, metilalilo, 1-butenilo, 1-hexeno u oleilo, preferiblemente alilo.

5 R<sub>1</sub> y R<sub>3</sub> como fenilo sustituido con OH, alquilo, alcoxilo o halógeno pueden ser, por ejemplo, toliilo, xililo, *terc*-butilfenilo, metoxifenilo, etoxifenilo, hidroxifenilo, clorofenilo o diclorofenilo.

R<sub>1</sub> y R<sub>3</sub> como fenilalquilo son particularmente bencilo. R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> como cicloalquilo o alquilocicloalquilo son particularmente ciclohexilo o metilciclohexilo.

10 R<sub>2</sub> como alquilo puede ser particularmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. R<sub>2</sub> como alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> puede ser particularmente alilo. R<sub>2</sub> como alquilfenilo puede ser particularmente toliilo, R<sub>2</sub> como fenilalquilo puede ser particularmente bencilo. Preferiblemente, R<sub>2</sub> es hidrógeno. R<sub>3</sub> como alcoxilo puede ser, por ejemplo, metoxilo, etoxilo, butoxilo, hexiloxilo, octiloxilo, dodeciloxilo, trideciloxilo, tetradeciloxilo u octadeciloxilo. R<sub>5</sub> como alqueno C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> es particularmente alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>. R<sub>6</sub> como alquilo es particularmente alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, por ejemplo, butilo, hexilo, octilo, decilo o dodecilo.

R<sub>6</sub> como alquilfenilo es particularmente toliilo. R<sub>6</sub> como fenilalquilo es particularmente bencilo.

15 Son ejemplos de compuestos de 1,3-dicarbonilo de la fórmula general anterior, así como sus quelatos alcalinos, alcalinotérreos y de cinc acetilacetona, butanoilacetona, heptanoilacetona, estearoilacetona, palmitoilacetona, lauroilacetona, 7-*terc*-nonilheptano-2,4-diona, benzoilacetona, dibenzoilmetano, lauroilbenzoilmetano, palmitoilbenzoilmetano, estearoilbenzoilmetano, isoocetilbenzoilmetano, 5-hidroxicapronilbenzoilmetano, tribenzoilmetano, bis(4-metilbenzoil)metano, benzoil-p-clorobenzoilmetano, bis(2-hidroxibenzoil)metano, 4-  
20 metoxibenzoilbenzoilmetano, bis(4-metoxibenzoil)metano, 1-benzoil-1-acetilnonano, benzoilazetilfenilmetano, estearoil-4-metoxibenzoilmetano, bis(4-*terc*-butilbenzoil)metano, benzoilformilmetano, benzoilfenilazoetilmetano, bisciclohexanoilmetano, dipivaloilmetano, 2-acetilciclopentanona, 2-benzoilciclopentanona, éster metílico, etílico y alílico del ácido diazoacético, éster metílico y etílico del ácido benzoil-, propionil- y butirilazoacético, triazoetilmetano, éster metílico, etílico, hexílico, octílico, dodecílico u octadecílico del ácido azoacético, éster metílico, etílico, butílico, 2-etilhexílico, dodecílico u octadecílico del ácido benzoilacético, así como éster alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> del ácido propionil- y  
25 butirilacético, ésteres etílico, propílico, butílico, hexílico u octílico del ácido estearoilacético, así como β-cetoésteres polinucleares como se describen en el documento PS-EP-A 0.433.230 y ácidos deshidroacético así como sus sales de cinc, magnesio o alcalinas. Se prefieren las sales de Ca, Mg y Zn de acetilacetona y del ácido deshidroacético.

30 Se prefieren especialmente compuestos de 1,3-dicetona de la fórmula anterior, en la que R<sub>1</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, fenilo, fenilo sustituido con OH, metilo o metoxilo, fenilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> o ciclohexilo, R<sub>2</sub> es hidrógeno y R<sub>3</sub> tiene uno de los significados dados para R<sub>1</sub>. Pertenecen igualmente a ellos las 2,4-dionas heterocíclicas como N-fenil-3-azetilpirrolidin-2,4-diona. Se describen otros representantes de estas categorías en el documento PS-EP 0.734.414 A1. Los compuestos de 1,3-dicetona pueden emplearse en una cantidad de, por ejemplo, 0,01 a 10, convenientemente de 0,01 a 3 y particularmente de 0,01 a 2 partes en peso, referido a 100 partes en peso de PVC.

### 35 Polioles y alcoholes de azúcar

Se tienen en consideración como compuestos de este tipo, por ejemplo: pentaeritrita, dipentaeritrita, tripentaeritrita, trimetilolefano, bistrimetilolpropano, inosita, poli(alcohol vinílico), bistrimetilolefano, trimetilolpropano, sorbita, maltita, isomaltita, licasina, manita, lactosa, leucrosa, isocianurato de tris(hidroxi-etilo), palatinita, tetrametilciclohexanol, tetrametilciclopentanol, tetrametilpiranol, glicerina, diglicerina, poliglicerina, tioglicerina o 1-O-α-D-glicopiranosil-D-manita dihidratada. Se prefieren alcoholes de disacáridos. Encuentran uso también jarabes de poliol como jarabe de sorbita, manita y maltita. Los polioles pueden emplearse en una cantidad de, por ejemplo, 0,01 a 20, convenientemente de 0,1 a 20 y particularmente de 0,1 a 10 partes en peso, referida a 100 partes en peso de PVC. Se prefiere el isocianurato de tris(hidroxi-etilo).

### Ésteres de ácido fosfórico (fosfitos)

45 Son ejemplos de ellos fosfitos de triocilo, tridecilo, tridodecilo, tritridecilo, tripentadecilo, trioleilo, triestearilo, trifenilo, trilaurilo, tricresilo, trisonilfenilo, tris-2,4-*terc*-butilfenilo o triciclohexilo. Son otros fosfitos adecuados distintos fosfitos de arildialquilo o alquildiarilo mixtos como fosfito de fenildiocilo, fenildidecilo, fenildidodecilo, fenilditridecilo, fenilditetradecilo, fenildipentadecilo, octildifenilo, decildifenilo, undecildifenilo, dodecildifenilo, tridecildifenilo, tetradecildifenilo, pentadecildifenilo, oleildifenilo, estearildifenilo y dodecilbis-2,4-di-*terc*-butilfenilo. Además, pueden  
50 usarse ventajosamente también fosfitos de distintos di- o polioles, por ejemplo, fosfito de tetrafenildipropilenglicol, fosfito de poli(dipropilenglicol)fenilo, difosfito de tetraisodecildipropilenglicol, fosfito de trisdipropilenglicol, difosfito de tetrametilciclohexanoldecilo, difosfito de tetrametilciclohexanolbutoxietoxietilo, difosfito de tetrametilciclohexanolnonilfenilo, difosfito de bis-nonilfenilditrimetilolpropano, difosfito de bis-2-butoxi-etil-ditrimetilolpropano, trifosfito de trishidroxi-etilisocianuratohexadecilo, difosfito de didecildipentaeritrita, difosfito de diestearildipentaeritrita, difosfito de bis-2,4-di-*terc*-butilfenildipentaeritrita, así como mezclas de estos fosfitos y mezclas de fosfitos de arilo/alquilo de composición estadística (H<sub>19</sub>C<sub>9</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)O<sub>1,5</sub>P(OC<sub>12,13</sub>H<sub>25,27</sub>)<sub>1,5</sub> o (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O)<sub>2</sub>P(i-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O), (H<sub>19</sub>C<sub>9</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)O<sub>1,5</sub>P(OC<sub>9,11</sub>H<sub>19,23</sub>)<sub>1,5</sub>. Son ejemplos técnicos Naugard P, Mark CH300, Mark CH301, Mark  
55

CH302 y Mark CH55 (fabricante Crompton Corp. USA). Los fosfitos orgánicos pueden emplearse en una cantidad de, por ejemplo, 0,01 a 10, convenientemente de 0,05 a 5 y particularmente de 0,1 a 3 partes en peso, referida a 100 partes en peso de PVC.

Los coadyuvantes y aditivos (C) pueden seleccionarse del grupo compuesto por

- 5        – acrilatos
- absorbentes de UV y agentes fotoprotectores
- blanqueadores ópticos
- pigmentos
- propelentes
- 10       – antiestáticos
- plastificantes.

#### **Acrilatos**

El acrilato sirve en el presente caso como coadyuvante de procesamiento, o sea como coadyuvante y aditivo (C).

Son conocidos por el especialista coadyuvantes a base de acrilato adecuados para el procesamiento .

- 15       En una forma de realización especialmente preferida de la presente invención, se usa como acrilato un metacrilato de polimetilo. Es un ejemplo del mismo Paraloid K 125® de Rohm & Haas.

#### **Absorbentes de UV y agentes fotoprotectores**

- 20       Son ejemplos de los mismos 2-(2'-hidroxifenil)benzotriazoles, por ejemplo, 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-hidroxibenzofenona, ésteres de ácidos benzoicos eventualmente sustituidos, por ejemplo, salicilato de 4-*terc*-butilfenilo, salicilato de fenilo, acrilatos, compuestos de níquel, diamidas del ácido oxálico, por ejemplo, 4,4'-diociloxianilida, 2,2'-diociloxi-5,5'-di-*terc*-butiloxianilida, 2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazinas, 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 basadas en tetrametilpiperidina o tetrametilpiperazinona o tetrametilmorfolinona, por ejemplo, sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), succinato de bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo) así como benzoxazinonas como 1,4-bisbenzoxazinonilbenceno.
- 25

#### **Blanqueadores ópticos**

- 30       Son ejemplos de los mismos bisbenceno(1,4)-oxazoles, fenilcumarinas y bisestirilbifenilos como 4-metil-7-dietilaminocumarina, 3-fenil-7-(4-metil-6-butoxibenzoxazol)cumarina, 4,4'-bis(benzoxazol-2-il)estilbeno y 1,4-bis(benzoxazol-2-il)naftaleno. Se prefieren soluciones de blanqueadores ópticos en un plastificante, por ejemplo DOP.

#### **Pigmentos**

- 35       Son igualmente adecuados como constituyentes del sistema estabilizador según la invención los pigmentos. Las sustancias adecuadas son conocidas por el especialista. Son ejemplos de pigmentos inorgánicos TiO<sub>2</sub>, pigmentos a base de óxido de circonio, BaSO<sub>4</sub>, óxido de cinc (albayalde) y litoponas (sulfuro de cinc/sulfato de bario), hollín, mezclas de hollín-dióxido de titanio, pigmentos de óxido de hierro, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (Ti,Ba,Sb)O<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, espinelas como azul cobalto y verde cobalto, Cd(S,Se), azul ultramarino. Son pigmentos orgánicos, por ejemplo, pigmentos azoicos, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de quinacridona, pigmentos de perileno, pigmentos de dicetopirrolpirrol y pigmentos de antraquinona. Se prefiere TiO<sub>2</sub> también en forma micronizada. Se encuentran una definición y otras descripciones en el "Handbook of PVC Formulating", E. J.Wickson, John Wiley & Sons, Nueva York, 1993.

#### **Propelentes**

Los propelentes son, por ejemplo, compuestos azoicos e hidroazoicos orgánicos, tetrazoles, oxazinas, anhídrido del ácido isatínico, anhídrido del ácido *N*-metilisatínico, así como sosa y bicarbonato de sodio. Se prefieren azodicarbonamida y bicarbonato de sodio, así como sus mezclas. Se prefieren muy especialmente anhídrido del ácido isatínico o anhídrido del ácido *N*-metilisatínico, especialmente en PVC duro o PVC semiduro.

#### **Antiestáticos**

Los antiestáticos se clasifican en las clases de no iónicos (a), aniónicos (B), catiónicos (c) y anfotéricos (d). Pertenecen a (a) etoxilatos de ácido graso, ésteres de ácido graso, alquilaminas grasas etoxiladas, dietanolamidas

de ácido graso y fenoles y alcoholes etoxilados, así como ésteres de poliglicolmonoácido graso. Pertenecen a (b) alcanosulfonatos grasos alcalinos y sales alcalinas de éster de ácido fosfórico-bisalcohol graso. Pertenecen a (c) sales de alquilamonio secundario grasas y pertenecen a (d) alquilbetainas grasas y alquilimidazolinbetainas grasas. Son compuestos particulares preferidos dietanolamida del ácido láurico, miristildietanolamina, octadecilsulfonato de sodio y bisoctadecilfosfato de sodio.

### Plastificantes

Son igualmente adecuados como coadyuvantes y aditivos (C) para la mezcla estabilizadora granulada según la presente invención los plastificantes orgánicos. Se tienen en consideración como plastificantes orgánicos, por ejemplo, aquellos de los siguientes grupos:

- 10 (i) ésteres del ácido ftálico como, preferiblemente, ftalato de di-2-etilhexilo, diisononilo y diisodecilo, que son también conocidos por las abreviaturas comunes DOP (ftalato de dioctilo, ftalato de di-2-etilhexilo), DINP (ftalato de iisononilo) y DIDP (ftalato de diisodecilo);
- (ii) ésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos, particularmente ésteres de ácidos adípico, azelaico y sebácico, preferiblemente adipato de di-2-etilhexilo y adipato de diisooctilo;
- 15 (iii) ésteres del ácido trimelítico, por ejemplo, trimelitato de tri-2-etilhexilo, trimelitato de triisodecilo (mezcla), trimelitato de triisotridecilo, trimelitato de triisooctilo (mezcla), así como trimelitato de trialquilo C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>, trialquilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, trialquilo C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> y trialquilo C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>; son abreviaturas comunes TOTM (trimelitato de trioctilo, trimelitato de tri-2-etilhexilo), TIDTM (trimelitato de triisodecilo) y TITDM (trimelitato de triisotridecilo);
- 20 (iv) plastificantes epoxídicos; en esencia, son ácidos grasos insaturados epoxidados, por ejemplo, aceite de soja epoxidado;
- (v) plastificantes poliméricos: los materiales de partida más comunes para su fabricación son ácidos dicarboxílicos como ácido adípico, ftálico, azelaico y sebácico; dioles como 1,2-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol y dietilenglicol (véanse los tipos ADMEX® de Velsicol Corp. y PX-8.11 de Asahi Denka);
- 25 (vi) ésteres del ácido fosfórico: se encuentra una definición de estos ésteres además en el citado "TASCHENBUCH der Kunststoffadditive" capítulo 5.9.5, SS. 408-412. Son ejemplos de dichos ésteres del ácido fosfórico fosfato de tributilo, fosfato de tri-2-etilbutilo, fosfato de tri-2-etilhexilo, fosfato de tricloroetilo, fosfato de 2-etilhexildifenilo, fosfato de cresildifenilo, fosfato de resorcinbisdifenilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo y fosfato de trixilenilo; se prefieren fosfato de tri-2-etilhexilo así como Reofos® 50 y 95 (Ciba Spezialitätenchemie);
- 30 (vii) hidrocarburos clorados (parafinas);
- (viii) hidrocarburos;
- (ix) monoésteres, por ejemplo, oleato de butilo, oleato de fenoxietilo, oleato de tetrahydrofurfurilo y ésteres de ácido alquilsulfónico;
- 35 (x) glicolésteres, por ejemplo, benzoato de diglicol;
- (xi) ésteres del ácido cítrico, por ejemplo, citrato de tributilo y citrato de acetiltributilo, como se describen en el documento PS-WO 02/05206;
- (xii) ésteres perhidroftálicos, isoftálicos y tereftálicos así como ésteres de perhidroglicolbenzoato y diglicolbenzoato; se prefiere ftalato de perhidrodiisononilo (Hexamoll® DINCH – fabricante BASF) como se describe en los documentos PS - DE 197.56.913 A1, DE 199.27.977 A1, DE 199.27.978 A1 y DE 199.27.979 A1;
- 40 (xiii) plastificantes a base de aceite de ricino (Soft-N-Safe®, fabricante la compañía DANISCO);
- (xiv) terpolímeros de cetona-etileno-éster Elvaloy® KEE, (Elvaloy® 741, Elvaloy® 742, fabricante compañía DuPont).
- 45 Se da una definición de estos plastificantes y ejemplos para ellos en "TASCHENBUCH der Kunststoffadditive", R. Gächter/H. Müller, Carl Hanser Verlag, 3ª ed., 1989, capítulo 5.9.6, páginas 412-415, así como en "PVC Technology", W.V. Titow, 4ª Ed., Elsevier Publ., 1984, páginas 165-170. Pueden usarse también mezclas de distintos plastificantes. Los plastificantes pueden estar contenidos en una cantidad de, por ejemplo, hasta aproximadamente 99,5 % en peso, particularmente hasta aproximadamente 30 % en peso, hasta aproximadamente 20 % en peso o hasta aproximadamente 10 % en peso. En el marco de una forma de realización preferida de la presente invención, el límite inferior para los plastificantes descritos como constituyente de los sistemas estabilizadores según la
- 50

invención asciende a aproximadamente 0,1 % en peso o más, por ejemplo a aproximadamente 0,5 % en peso, 1 % en peso, 2 % en peso o 5 % en peso.

5 Se describen definiciones y ejemplos de otros aditivos como modificadores de la resistencia a impactos y auxiliares de procesamiento, agente gelificantes, biocidas, desactivadores metálicos, ignífugantes, agentes anticondensación así como compatibilizadores en "Handbuch der Kunststoffadditive", R. Gächter/H. Müller, Carl Hanser Verlag, 3ª ed., 1989, así como 4ª ed. 2001 y en "Handbook of Polyvinyl Chloride Formulating" E. J. Wickson, J. Wiley & Sons, 1993, así como en "Plastics Additives" G. Pritchard, Chapman & Hall, London, 1ª ed., 1998. Los modificadores de resistencia a impactos se describen detalladamente además en "Impact Modifiers for PVC", J. T. Lutz/D. L. Dunkelberger, John Wiley & Sons, 1992.

10 Las sustancias (A), (B) y (C) se encuentran en la mezcla, por ejemplo, en los siguientes porcentajes en peso (referidos a 100 % en peso de mezcla total):

(A): 5-70 % en peso, preferiblemente 20-45 % en peso, con particular preferencia 30-35 % en peso;

(B): 5-70 % en peso, preferiblemente 30-50 % en peso, con particular preferencia 40-50 % en peso;

(C): 5-70 % en peso, preferiblemente 20-40 % en peso, con particular preferencia 20-30 % en peso.

15 Las proporciones dadas son solo ejemplares o preferidas y pueden encontrarse también fuera de los intervalos dados. Cuando una sustancia pueda clasificarse en varios componentes (A), (B), (C), ha de clasificarse según la serie (A)-(B)-(C) para el componente citado en primer lugar.

20 En otra forma de realización de la invención, se calienta en primer lugar la mezcla según la invención según la etapa de procedimiento (a) en extrusor a 40 a 100 °C, preferiblemente de 55 a 65 °C, con particular preferencia a 60 °C. De promedio, puede estimarse aquí para el tiempo de residencia en el extrusor un periodo de no más de 10 minutos.

Se tienen en cuenta como extrusor todos los extrusores corrientes conocidos por el especialista como, por ejemplo, extrusores de un husillo o de doble husillo sincrónicos, a contracorriente, de corriente paralela o de corriente cónica. Además, pueden usarse también distintos amasadores.

25 En la etapa de procedimiento (b), se comprime antes del extrusor la mezcla parcialmente fundida compactada según la invención mediante una placa perforada.

En la etapa de procedimiento (c), se realiza un corte en caliente, es decir, se seccionan las hebras parcialmente viscosas transversalmente en una corriente de agua. Mediante este proceso, se obtienen gránulos granulados amasables no completamente endurecidos que se endurecen a continuación en una corriente de agua en la etapa de procedimiento (d) crecientemente desde fuera hacia dentro.

30 En la etapa de procedimiento (e), se realiza la extracción de la mezcla estabilizadora no aglutinante granulada del baño de agua.

En la etapa de procedimiento (f), se secan las mezclas estabilizadoras granuladas separadas del agua y se obtienen mezclas estabilizadoras granuladas preparadas.

35 El proceso de secado (f) se realiza preferiblemente por tamiz con soplador o por un tamiz con secado por vibración, y eventualmente un soplador (calentable). En el marco de la invención, son posibles también sin embargo otros procedimientos de secado como, por ejemplo, centrifugas o secadores de cinta.

40 La ventaja del procedimiento según la invención para la fabricación de una mezcla estabilizadora granulada para plásticos que contienen halógeno mediante granulación bajo el agua es que este procedimiento se caracteriza por una baja necesidad de espacio, alta flexibilidad, mínimos tiempos de parada, bajas cantidades de desechos, alteración más rápida y sencilla del tamaño de granulado, pocas emisiones y sobre todo, frente a los granulados prensados, menos polvillo y abrasión, así como una mejor división en etapas de procesamiento, así como por estar ligado por tanto a un producto cualitativamente de alto valor a la misma calidad permanente.

45 Es además ventajoso que, ante los procedimientos conocidos hasta ahora para la fabricación de granulados prensados, posibilite una temperatura de procedimiento comparativamente menor y un bajo tiempo de residencia en el recipiente de reacción, lo que a su vez, ante pastillas del procedimiento en estado fundido, posibilita una menor carga térmica y temporal, un ahorro de energía sustancial, así como por ello el uso de componentes que en caso contrario reaccionan entre sí o son térmicamente inestables.

50 Se agrega que, dependiendo de la temperatura y de la composición del estabilizador, se funden distintas cantidades de agentes deslizantes y/o componentes de bajo punto de fusión. En este sentido, la viscosidad del extruido puede ajustarse selectivamente.

Es otra ventaja del procedimiento y el producto según la invención el hecho de que, comparados con los granulados prensados, los granulados fabricados mediante granulación bajo el agua presentan un residuo de tamizado

claramente reducido en mezcla seca a 120 °C de temperatura de mezclado. Además, los granos granulados tienen tamaños de partícula comparables que pueden adaptarse individualmente al tamaño según el uso, por ejemplo, mediante el uso de distintas placas perforadas.

5 Es otro objeto de la presente invención una mezcla estabilizadora granulada obtenible según el procedimiento según la invención.

Es otro objetivo de la presente invención el uso de mezclas estabilizadoras granuladas según la invención para la estabilización de un polímero que contiene halógeno, particularmente que contiene cloro, como poli(cloruro de vinilo) (PVC).

10 Son ejemplos de polímeros que contienen cloro para estabilizar los polímeros de cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, resinas vinílicas que contienen unidades de cloruro de vinilo, como copolímeros de cloruro de vinilo y ésteres vinílicos de ácidos alifáticos, particularmente acetato de vinilo, copolímeros de cloruro de vinilo con ésteres de ácido acrílico y metacrílico y con acrilonitrilo, copolímeros de cloruro de vinilo con compuestos diénicos y ácidos dicarboxílicos insaturados o sus anhídridos, como copolímeros de cloruro de vinilo con maleato de dietilo, fumarato de dietilo o anhídrido del ácido maleico, polímeros y copolímeros superclorados de cloruro de vinilo, copolímeros de cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno con aldehídos insaturados, cetonas y otros, como acroleína, crotonaldehído, vinilmetilcetona, vinilmetiléter, vinilisobutiléter y similares; polímeros de cloruro de vinilideno y copolímeros de los mismos con cloruro de vinilo y otros compuestos polimerizables; polímeros de cloroacetato de vinilo y diclorodiviniléter; polímeros clorados de vinilacetato, polímeros clorados de ésteres de ácidos acrílicos y ácidos acrílicos  $\alpha$ -sustituidos; polímeros de estiroles clorados, por ejemplo, dicloroestireno; cauchos clorados; polímeros clorados de etileno; polímeros y polímeros superclorados de clorobutadieno y sus copolímeros con cloruro de vinilo, cauchos naturales y sintéticos clorados, así como mezclas de los polímeros citados entre sí o con otros compuestos polimerizables. En el marco de esta invención, ha de entenderse por PVC también copolimerizados de cloruro de vinilo con compuestos polimerizables como acrilonitrilo, acetato de vinilo o ABS, pudiendo tratarse de polimerizados en suspensión, masa o emulsión.

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

Se tienen en consideración además polimerizados de injerto de PVC con EVA, ABS y MBS, igualmente polimerizados de injerto de PVC con PMMA. Son sustratos preferidos también mezclas de los homopolimerizados y copolimerizados citados anteriormente, particularmente homopolimerizados de cloruro de vinilo, con otros polímeros termoplásticos y/o elastoméricos, particularmente combinaciones con ABS, MBS, NBR, SAN, EVA, CPE, MBAS, 30 PMA, PMMA, EPDM y polilactonas, particularmente del grupo de ABS, NBR, NAR, SAN y EVA. Las abreviaturas usadas para los copolimerizados son familiares para el especialista y significan lo siguiente: ABS acrilonitrilo-butadieno-estireno; SAN estireno-acrilonitrilo; NBR acrilonitrilo-butadieno; NAR acrilonitrilo-acrilato; EVA etileno-acetato de vinilo. Se tienen en consideración particularmente también copolimerizados de estireno-acrilonitrilo a base de acrilato (ASA). Se prefieren como componentes en este contexto 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 copolimerizados citados. Son de especial importancia como componentes las composiciones de (i) 100 partes en peso de PVC y (ii) 35 0-300 partes en peso de ABS y/o ABS modificado con SAN y 0-80 partes en peso de copolímeros de NBR, NAR y/o EVA, particularmente sin embargo EVA.

40 Además, se tienen en cuenta para la estabilización en el marco de esta invención también particularmente reciclados de polímeros que contienen cloro, en los que se trata a este respecto de los polímeros descritos con detalle anteriormente que, mediante procesamiento, consumo o almacenamiento han experimentado daño. Se prefiere especialmente el reciclado de PVC. Otro empleo del sistema estabilizador según la invención se basa en que puede conferir al objeto preparado de PVC duro o blando propiedades antiestáticas. De este modo, es posible reducir el empleo de los costosos antiestáticos. Se prefieren para esta aplicación PVC blando o PVC semiduro.

45 Además, la presente invención se refiere a objetos que contienen una composición según la invención. Se trata a este respecto, preferiblemente, de objetos de consumo. Son ejemplos de los mismos materiales compuestos de madera-plástico (WPC = Wood Plastic Composites), hojas, perfiles, revestimientos de suelo, piezas de vehículos, papeles de pared, tubos flexibles, piezas de moldeo por inyección, recubrimientos de alambre, tuberías o placas.

50 Además, la presente invención se refiere al uso de una composición según la invención para la fabricación de un objeto según la invención.

Son otro objeto de la invención bienes de consumo (objetos de consumo) que contienen particularmente PVC y mezclas estabilizadoras granuladas según la invención.

55 Se prefiere también el uso de artículos de consumo que se caracterizan por una estructura de espuma especialmente fina. Esto es válido para PVC duro, blando y semiduro. Es especialmente importante este aspecto en papeles de pared y suelos de PVC blando. Normalmente, son necesarios compuestos de metales pesados como estabilizadores de Zn o Sn como impulsores para la consecución de una espuma fina. Se ha encontrado sorprendentemente que los complejos internos de TEA-metal ejercen un efecto impulsor sobre anhídrido del ácido isatínico o *N*-metilisatínico que garantiza la consecución de una estructura de espuma fina.

5 Las composiciones según la invención son particularmente adecuadas, en forma de formulaciones duras, para cuerpos huecos (frascos), hojas de empaquetamiento (hojas de embutición profunda), laminas sopladas, hojas de almohadillas antichoque (automóviles), tuberías, espumas, perfiles duros (marcos de ventana), perfiles de pared iluminada, perfiles de construcción, hojas, envases de blíster (también fabricados según el procedimiento de Luvitherm), perfiles, enlucidos, accesorios, hojas de oficina, latas de margarina, envases de bombones y carcasas de aparatos, aislantes, carcasas de ordenador y constituyentes de dispositivos electrodomésticos, así como para aplicaciones electrónicas, particularmente en el campo semiconductor. Son muy especialmente adecuadas para la fabricación de perfiles de ventana con alto grado de blancura y brillo superficial.

10 Son otras composiciones preferidas adecuadas en forma de formulaciones semiduras y blandas para recubrimientos de alambre, aislamiento de cables, hojas decorativas, hojas de techado, espumas, hojas agrarias, tubos flexibles, perfiles de impermeabilización, suelos, papeles de pared, piezas de vehículo, hojas blandas, piezas de moldeo por inyección (formas sopladas), hojas de oficina y hojas para cúpulas inflables. Son ejemplos para el empleo de las composiciones según la invención como plastisoles juguetes (rotomoldeados), cuero artificial, suelos, recubrimientos textiles, papeles de pared, recubrimientos de bobina y protección de bajos para vehículos, son ejemplos para  
15 empleos de PVC sinterizado de las composiciones según la invención en recubrimientos por embarrado, moldeo en hueco y de bobina así como en E-PVC para hojas fabricadas según el procedimiento de Luvitherm. Para detalles de ello, véanse "Kunststoffhandbuch PVC", vol. 2/2, W. Becker/H. Braun, 2º ed. 1985, Carl Hanser Verlag, pág. 1236-1277.

#### Ejemplos:

20 Se usaron las sustancias (A), (B) y (C) mostradas en la tabla 1:

Tabla 1

Sustancia	Componente	Proporción (%)	Punto de fusión (° C)
Cera de PE modificada	(A)	7	90-100
Cera de PE	(A)	8	97-110
Cera dura sintética	(A)	4	114-120
Hidrotalcita	(B)	20	No funde
Jabones de cinc de ácidos grasos	(B)	14	120-122
Antioxidante	(B)	3	50-55
THEIC*	(B)	2	132-138
Acetilacetato de calcio	(B)	3	No funde
Rhodiastab 55 P	(B)	1	58
Ésteres de ácido graso	(A)	8	46-49
Dipentaeritritol	(B)	5	Alta fusión
Esteres de ácido graso de alcoholes polihidroxílicos	(A)	1	65
Acrilato	(C)	24	108**
*THEIC: isocianurato de trishidroxietilo			
**temperatura de transición vítrea			

25 Se añadieron los componentes al extrusor y se calentaron a 55 °C. Se comprimió a continuación la mezcla parcialmente licuada a través de una placa perforada. Se cortaron las hebras individuales generadas en caliente en corriente de agua, con lo que se formaron granos granulados. Después de extraer los granos granulados del agua, se secó por tamiz con soplador.

A partir de los granos granulados obtenidos, se midió el residuo de tamizado en comparación con los granulados prensados y los polvos en mezcla seca:

#### Residuo de tamizado en mezcla seca a 120 °C de temperatura de mezclado

Tabla 2

## ES 2 515 392 T3

Forma de producto	Residuo de 315 $\mu\text{m}$ (%)	Residuo de 250 $\mu\text{m}$ (%)
Granulado prensado	0,61	1,35
Granulado de UWG	0,53	1,18

La tabla 2 muestra que el granulado de UWG según la invención, en comparación con granulados prensados que, debido a una composición y una textura superficial más irregulares, experimentan claramente más abrasión, presenta un residuo de tamizado claramente menor.

5



**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la preparación de una mezcla estabilizadora granulada para plásticos que contienen halógeno, incluyendo las etapas
- (a) calentamiento de una mezcla que contiene
- 5 (A) al menos un agente deslizante seleccionado del grupo compuesto por cera Montana, ésteres aromáticos o alifáticos, ésteres de ácido graso, ceras de amida, ceras de polietileno, cloroparafinas, ésteres de glicerina o jabones alcalinotérreos, ceras de polietileno modificadas, ceras duras sintéticas, cetonas grasas y combinaciones de cetonas grasas,
- 10 (B) al menos una sustancia activa estabilizadora seleccionada del grupo compuesto por polímeros de coordinación, complejos internos metálicos, estabilizadores que contienen metal pesado, estabilizadores de Ca/Zn a base de hidrotalcita, zeolitas y dawsonitas, hidrocalumitas, estearosilbenzoilmetano y aminas estéricamente impedidas (HALS), aminoalcoholes heterocíclicos y antioxidantes, bases inorgánicas y orgánicas, epóxidos y compuestos de glicidilo,  $\beta$ -dicetonas y  $\beta$ -cetoésteres, polioles y alcoholes de azúcar y ésteres de ácido fosfórico,
- 15 (C) coadyuvantes y aditivos seleccionados del grupo compuesto por acrilatos, absorbentes de UV y agentes fotoprotectores, blanqueadores ópticos, pigmentos, propelentes, antiestáticos y plastificantes,
- en la que al menos un 1 % en peso de todas las sustancias, referido a la cantidad total de mezcla, presentan un punto de fusión menor de 100 °C, de 40 a 100 °C, en un extrusor o amasador,
- 20 (b) compresión a través de una placa perforada,
- (c) práctica de un recorte en caliente bajo el agua,
- (d) transporte de la mezcla estabilizadora granulada en una corriente de agua,
- (e) extracción de la mezcla estabilizadora del agua y
- (f) secado de la mezcla estabilizadora granulada.
- 25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** al menos un 10 % en peso de todas las sustancias de la mezcla presentan un punto de fusión menor de 100 °C.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** al menos un 13 % en peso de todas las sustancias de la mezcla presentan un punto de fusión menor de 100 °C.
- 30 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** el calentamiento en el extrusor de la etapa de procedimiento (a) se realiza a una temperatura en el intervalo de 55 a 65 °C.
5. Mezcla estabilizadora granulada obtenible según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4.
6. Uso de mezclas estabilizadoras granuladas según la reivindicación 5 en plásticos que contienen halógeno.
7. Uso según la reivindicación 6, **caracterizado por que** el plástico que contiene halógeno es poli(cloruro de vinilo).