

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 554 180**

51 Int. Cl.:

C08K 13/00 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08K 5/17 (2006.01)
C08K 5/21 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2009 E 09157705 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.09.2015 EP 2110405**

54 Título: **Sistemas de estabilizador para polímeros que contienen halógeno**

30 Prioridad:

14.04.2008 DE 102008018872

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

16.12.2015

73 Titular/es:

**IKA INNOVATIVE KUNSTSTOFFAUFBEREITUNG
GMBH & CO.KG (100.0%)
CHEMIEPARK BITTERFELD WOLFEN
FILMSTRASSE 4
06766 WOLFEN, DE**

72 Inventor/es:

**HACKER, PETER y
BECK, REINHARD**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 554 180 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

Sistemas de estabilizador para polímeros que contienen halógeno

La presente invención se refiere a sistemas de estabilizador para polímeros que contienen halógeno así como a composiciones y a artículos que contienen sistemas de estabilizador y a procedimientos para la estabilización de un polímero que contiene halógeno.

Como es sabido, los plásticos que contienen halógeno con carga térmica durante el procesamiento o en el uso a largo plazo tienden a reacciones indeseadas de descomposición y degradación. Este problema puede solucionarse mediante el uso de estabilizadores que contienen metal, que se añaden a los polímeros que contienen halógeno antes o durante el procesamiento. A los estabilizadores conocidos pertenecen estabilizadores de bario-cadmio, de plomo, de organoestaño y de bario-cinc. Todos estos grupos de estabilizador contienen sin embargo metales pesados o contienen metales toxicológicamente preocupantes, lo que es desventajoso en cuanto a su compatibilidad con el medioambiente.

Por dichos motivos se han elaborado en los últimos años de manera creciente los denominados sistemas orgánicos libres de metales pesados, que también se comercializan ya. Éstos pueden asignarse a los estabilizadores sólidos y se distribuyen por motivos de respeto al medio ambiente en su mayor parte en forma compactada. Estos sistemas de base orgánica son mezclas de múltiples componentes, a cuya parte constituyente principal está asignado en la mayoría de los casos el grupo de sustancia de las hidrotalcitas (hidroxicarbonatos de magnesio-aluminio).

Las composiciones de hidrotalcita o hidrocalumita (catoita) libres de metales pesados con función termoestabilizadora de PVC se describen por ejemplo en los documentos EP 1 046 668 B1 y EP 0930 332 B1.

Estas clases de compuestos son sin embargo relativamente caras y sólo pueden usarse en medida limitada, dado que las formas que se producen naturalmente o bien no existen en cantidad suficiente o están impurificadas por gangas que contienen metales pesados, principalmente carbonatos de hierro y manganeso. Estas impurezas reducen drásticamente la acción estabilizadora en PVC.

Por tanto debe accederse a procedimientos sintéticos que permitan un acceso más amplio a estas clases de sustancia. La preparación a escala industrial es sin embargo no económica de manera condicionada por las materias primas. La producción está unida además, debido a las sales de magnesio, de calcio y de aluminio que han de usarse, con una considerable carga en aguas residuales. Este hecho no puede ignorarse en un procedimiento de síntesis a escala industrial. Por tanto es necesaria adicionalmente la búsqueda de sustancias más económicas. El acceso a éstas debía estar unido a ser posible con la protección de recursos y la compatibilidad con el medioambiente.

En los últimos años pudo conseguirse ya parcialmente este objetivo, ofreciéndose dolomitas químicamente modificadas que se refinan mediante calcinación, dado que las dolomitas como tales no presentan ninguna función estabilizadora. El acceso a estos compuestos se basa en procedimientos semisintéticos, dado que los minerales que se producen naturalmente pueden usarse como base de partida. Estos minerales (dolomitas) están a disposición en cantidades enormes y con frecuencia en pureza suficiente, de modo que puede prescindirse de una purificación adicional unida con cargas en aguas residuales. Las calidades de producto y rendimiento se han mejorado mediante distintos aditivos.

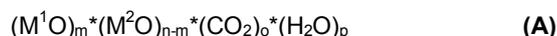
Ciertas publicaciones con respecto a esto se encuentran en los documentos EP-A 0 422 335 y EP-A 0 945 483. Un procedimiento de producción semisintético se da a conocer en el documento US-A 2006/188428.

Las combinaciones de estabilizador facilitadas hasta ahora, que contienen dolomitas calcinadas, contienen todavía, sin embargo, metales pesados en su mayoría o presentan todavía una proporción de metales pesados demasiado alta o no son completamente satisfactorias en su rendimiento.

Por tanto existe la necesidad adicional de sistemas de estabilizador alternativos, económicos y altamente eficaces.

Por consiguiente, un objetivo de la presente invención consiste en la facilitación de tales sistemas de estabilizador.

El objetivo se soluciona mediante un sistema de estabilizador para polímeros que contienen halógeno, que contiene una cal de doble carbonato alcalinotérreo de fórmula **(A)**



con

M^1 y M^2 = distintos metales alcalinotérreos;
 $m = 0,9$ a $1,1$;
 $n = 1,9$ a $2,1$ y $p = 0$ a $2,1$ o $n = 3,9$ a $4,1$ y $p = 0$ a $4,1$;
 $o = 0$ a $1,1$

y al menos uno de los compuestos seleccionados del grupo que está constituido por **(B)** y **(C)** en el que

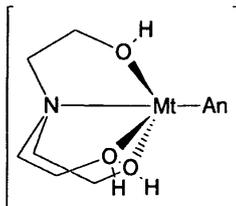
(B) es al menos un compuesto orgánico que contiene nitrógeno seleccionado del grupo que está constituido por **(B1)** y **(B2)**, siendo **(B1)** una alcanolamina terciaria y **(B2)** una enamina o una urea y

(C) es un aluminohidroxocarbonato alcalinotérreo de fórmula **(C)**



con M = magnesio o/y calcio; x = 0 a 0,5; y = 2 a 8 y z = 0 a 12, así como además

(D) catena- μ -2,2',2''-nitrilotrisetanol-perclorato(triflato) de sodio o de litio con la siguiente unidad monomérica:



en la que Mt = Li o Na; An = OClO₃ o OS(O₂)CF₃ o

10 percloratos(triflatos) de litio o de sodio en forma disuelta o soportada.

Los sistemas de acuerdo con la invención sirven para la estabilización de un polímero que contiene halógeno, prefiriéndose un polímero que contiene cloro, en particular PVC.

15 En el caso de las cales de doble carbonato alcalinotérreo de fórmula **(A)** se trata preferentemente de cales de dolomita o de huntita, que se obtienen a partir de dolomitas o huntitas que se producen naturalmente o sintéticas, prefiriéndose el material que se produce naturalmente.

Un objeto preferente de la presente invención es, por consiguiente, un sistema de estabilizador de acuerdo con la invención en el que la cal de doble carbonato alcalinotérreo **(A)** es una cal viva de huntita de fórmula **(A1)**



con m = 0,9 a 1,1; n = 3,9 a 4,1 y o = 0 a 1,1.

20 Otro objeto preferente de la presente invención es un sistema de estabilizador de acuerdo con la invención en el que la cal de doble carbonato alcalinotérreo **(A)** es una cal viva de dolomita de fórmula **(A2)**



con m = 0,9 a 1,1; n = 1,9 a 2,1 y o = 0 a 1,1.

25 La obtención se realiza mediante calcinación (combustión) a de 550 °C a 1200 °C. Los tiempos de combustión ascienden preferentemente a de 10 a 20 horas. La cal viva puede hidratarse a continuación mediante reacción con agua para dar la cal apagada, pudiéndose realizar la extinción parcial o completamente. Las temperaturas para el tratamiento en húmedo se encuentran preferentemente en de 60 °C a 95 °C, los tiempos de reacción en de 40 a 100 horas. La combustión puede tener lugar en dos etapas.

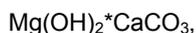
30 **Etapla 1:** calcinación completa para dar óxido de magnesio, produciéndose óxido-carbonato de calcio-magnesio de composición:



(n.º CAS: 83897-84-1). El uso de esta sustancia se prefiere.

35 Esta dolomita semicalcinada se designa también como magnomasa o acdolitita. Ésta contiene un óxido de magnesio con mucha capacidad de reacción (Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, Verlag Schwarzenberg/Minden-Berlin, 3ª edición (1960), volumen 12, página 125).

Durante la extinción con agua se obtiene hidromagnocalcita:



que igualmente puede usarse preferentemente.

Etapa 2: combustión parcial o completa para dar óxido de calcio. El uso de la sustancia que se produce mediante la calcinación completa para dar dióxido de calcio-magnesio (óxido doble) de la composición:



(n.º CAS: 37247-91-9) se prefiere muy especialmente.

- 5 Esta sustancia tiene una red cristalina metaestable, dado que los microcristales producidos de óxido de calcio y óxido de magnesio impiden, debido a su disposición regular, de manera recíproca el crecimiento cristalino (Ullmann's Encyclopaedia of Ind. Chem., Verlag-Chemie, Weinheim, 5ª edición, vol. 15, pág. 611).

- 10 Dependiendo de las mezclas (gangas) se obtienen cales grises o blancas. La extinción parcial puede realizarse a continuación hasta que se produzca una masa grumosa. Los sólidos se molieron al final del procedimiento para obtener un polvo fino, que puede revestirse con ácidos grasos, preferentemente ácido palmítico o ácido esteárico.

Básicamente se prefieren compuestos revestidos. Su preparación se conoce en el estado de la técnica. Así se preparan por ejemplo revestimientos también en el documento EP-A 0 422 335.

Otro objeto preferente de la presente solicitud es un sistema de estabilizador de acuerdo con la invención en el que al menos un compuesto **(A)**, **(A1)**, **(A2)**, **(A3)** y **(A4)** se encuentra en forma revestida.

- 15 Dado que se diferencia la red cristalina de la dolomita y huntita de la red cristalina de la calcita (carbonato de calcio) y magnesita (carbonato de magnesio) debido a que en el carbonato doble se encuentra dolomita en capas que alternan octaedro de CaO_6 y MgO_6 con aniones carbonato incorporados, está modificada la estructura de la cal viva (CaMgO_2) en comparación con el óxido de calcio (CaO) y óxido de magnesio (MgO), que cristalizan ambos en la red de cloruro de sodio. Mediante el procedimiento de calcinación resultan por tanto estructuras modificadas con capas alternantes de óxido de calcio y de óxido de magnesio.

- 20 La red cristalina de la huntita es relativamente complicada, dado que en este caso se encuentran octaedros de CaO_6 y prismas trigonales de CaO_6 además de los octaedros de MgO_6 (véase estructuras cristalinas de dolomita y huntita en: Mineral Structure Data Base, University of Colorado; Dollase W. A., Am. Mineral. 71, 163 [1986]). Dado que durante la combustión se conservan los sitios de red de los iones calcio y magnesio, es también la estructura de esta cal viva completamente distinta de en caso de óxido de calcio y óxido de magnesio.

- 30 Otra indicación de la variación de la red cristalina resulta también de que las mezclas de óxido de calcio y de magnesio, que corresponden de manera sumaria a las cales vivas de dolomita y huntita, en general presentan un rendimiento más débil en comparación con éstas. Esto indica que mediante procedimientos de calcinación se producen redes cristalinas en formas especialmente reactivas, dado que los aniones carbonato de mayor volumen se sustituyen por aniones óxido de volumen pequeño y por tanto existen en las redes cristalinas sitios cuasi vacíos. Estas redes cristalinas presentan debido a huecos en la red (sitios defectuosos, dilataciones de red y desorientaciones de red) contenidos de energía más altos unidos con la metaestabilidad, lo que justifica la elevada actividad de los componentes de estabilizador (Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, Verlag Schwarzenberg/Minden-Berlin, 3ª edición (1960), volumen 12, pág. 125).

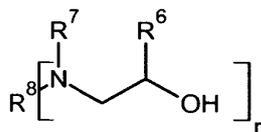
- 35 Las cales de carbonato doble alcalinotérreo preferentes son cal viva de dolomita o cal viva de huntita. Se prefiere especialmente cal viva de dolomita, prefiriéndose muy especialmente dióxido de calcio-magnesio **(A3)**. El intervalo de concentración se encuentra en el polímero que contiene halógeno preferentemente en de 0,05 a 10 partes en peso por 100 partes en peso de polímero. De manera especialmente preferente se usan de 0,1 a 5 partes en peso.

- 40 Los componentes o compuestos **(B)** se caracterizan porque contienen nitrógeno. En el sistema de acuerdo con la invención puede estar presente un compuesto o pueden estar presentes varios compuestos **(B)**. Lo mismo se aplica para **(A)** y **(C)**.

- 45 Generalmente se caracteriza el sistema de acuerdo con la invención porque éste contiene al menos **(A)** y **(B)** así como **(D)** o **(A)** y **(C)** así como **(D)**. Siempre que estén presentes más de tres, por ejemplo cuatro o cinco compuestos de **(A)**, **(B)**, **(C)**, **(D)** y eventualmente otros compuestos se prefiere que estén presentes **(A)**, **(B)** y **(C)** así como **(D)**.

El componente o compuesto **(B1)** es preferentemente al menos una trialcanolamina, una amina de ácido graso-bis-alcohol o un tris-alcohol-isocianurato. Pueden usarse una o varias de estas sustancias.

En el caso del componente o compuesto **(B1)** se trata de manera especialmente preferente de alcanolaminas terciarias, prefiriéndose etanolaminas terciarias de fórmula **(B1-a1)**:

**(B1-a1)**

5 con $r = 1$ o 2 , $R^6 =$ alquilo C_1-C_{12} o CH_2OR^9 ; $R^7, R^8 =$ independientemente entre sí alquilo C_1-C_{22} , alqueno C_3-C_{22} y $CH_2CHR^{6a}-OH$; $R^9 =$ alquilo C_1-C_{20} , alqueno C_3-C_{18} y $R^{10}OCH_2CHR^{6a}OH-N(R^7)(R^8)$; $R^{6a} =$ alquilo C_1-C_{12} , $R^{10} =$ alqueno C_2-C_{10} o 1,4-dimetilol-ciclohexano-diilo, siendo en caso de $r = 1$, R^7 y R^8 juntos adicionalmente $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_2O(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_2-N(CH_2CHR^6-OH)-(CH_2)_2-$ y $-CON(CH_2CHR^6-OH)-CON(CH_2CHR^6-OH)CO-$ y en caso de $r = 2$, R^8 además = alqueno C_2-C_{11} , que puede estar interrumpido por 1 a 3 grupos $N(CH_2CHR^6-OH)$ o 1,4-dimetilol-ciclohexano-diilo.

10 Alquilo C_1-C_{22} significa preferentemente: metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, isopentilo, hexilo, heptilo, octilo y decilo (con isoformas), undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, eicosilo y docosilo; alqueno C_3-C_{22} significa: preferentemente alilo y oleilo; alqueno C_2-C_{11} significa: preferentemente etileno, propileno, isopropileno, butileno, isobutileno, pentileno, hexileno, octileno, decileno y undecileno.

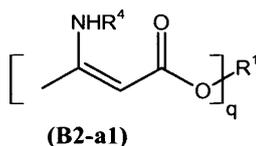
15 Los compuestos preferentes de fórmula **(B1-a1)** son trialcanolaminas, tales como trietanolamina y trisalcanolisocianuratos (productos de reacción de ácido cianúrico con óxidos de alqueno), así como aminas de ácido graso-bis-alcohol (en particular con ácido graso = ácido carboxílico $C_{12}-C_{18}$ o ácido oleico o linoleico y alcohol = etanol, isopropanol e isobutanol), prefiriéndose muy especialmente oleildietanolamina, oleildiisopropanolamina y estearildietanolamina así como productos de reacción de monoglicidiléteres y diglicidiléteres con dietanolamina y diisopropanolamina, y trietilisocianurato o triisopropilisocianurato.

Se prefieren especialmente trietanolamina, oleildietanolamina y trishidroxietilisocianurato (THEIC).

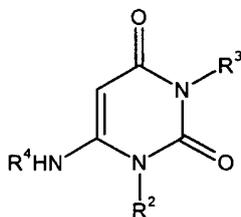
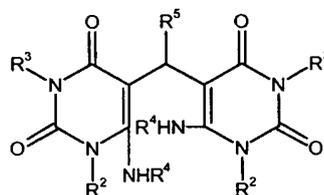
20 El componente o compuesto **(B2)** es preferentemente al menos un aminouracilo sustituido, un éster de ácido aminocrotónico o una urea sustituida. Pueden usarse una o varias de estas sustancias.

Las enamionas **(B2-a)** presentan todas el elemento estructural $R^4NH-C=CH-CO-$.

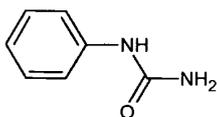
A éstas pertenecen los enaminoésteres **(B2-a1)** (ésteres aminocrotónicos) y las aminopirimidinonas **(B2-a2)** y **(B2-a3)** (aminouracilos), describiéndose éstos preferentemente mediante la siguiente estructura:

**(B2-a1)**

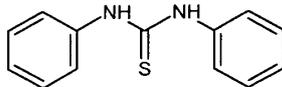
25

**(B2-a2)****(B2-a3)**

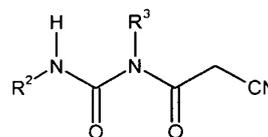
A las ureas sustituidas **(B2-b)** pertenecen las fenilureas **(B2-b1)** y **(B2-b2)** así como las cianoacetilureas **(B2-b3)**, que pueden describirse mediante las siguientes fórmulas estructurales:



(B2-b2)



(B2-b2)



(B2-b3)

en las que

R¹ = alquileo C₂-C₂₀ no ramificado o ramificado que puede estar interrumpido por de 1 a 4 átomos de O o de S o/y pueden estar sustituidos con 1 a 4 grupos OH, o 1,4-dimetilol-ciclohexano-diilo, polietilenglicol(o polipropilenglicol)- α,ω -diilo (preferentemente es poli = de tetra a deca), poligliceril- α,ω -diilo (preferentemente es poli = de tetra a deca) o gliceril-triilo, trimetiloletano(o trimetilopropano)-triilo, pentaeritrol-tri(o -tetra)ilo, bistrimetiloletano(o bistrimetilopropano)-tri(o -tetra)ilo, diglicerol-tri(o tetra)ilo, tetrit-tetrailo, triglicerol-tri(o -tetra, -penta)ilo, pentitol-pentaílo, dipentaeritrol-penta(o -hexa)ilo y hexitol-hexaílo; y **q** = 2-6.

R² = alquilo C₁-C₂₀, alqueno C₃-C₆, fenilalquilo C₇-C₉, fenilo no sustituido o sustituido con 1 a 3 grupos alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄ o hidroxilo

R³ = **R**¹ o hidrógeno.

R⁴ = hidrógeno, hidroxil-alquilo C₂-C₄, hidroxifenilo, alcoxifenilo C₁-C₄

R⁵ = alquilo C₁-C₂₀

Significan preferentemente: alqueno C₃-C₆: alilo, butenilo y hexenilo; fenilalquilo C₇-C₉: bencilo y fenetilo; fenilo sustituido con grupos hidroxilo: o- y p-hidroxifenilo; alcoxilo C₁-C₄: metoxilo y etoxilo; fenilo sustituido con alcoxilo C₁-C₄: o-metoxifenilo y p-metoxifenilo. Véase otras definiciones en (B1).

Las clases de sustancias (B2-a2) y (B2-a3) están en parte disponibles comercialmente o su síntesis se ha descrito en más detalle en los documentos EP 0768 336, EP 1 510 545, EP 0 967 209, EP 0 967 208, EP 0 962 491 y EP 1 044 968. Los representantes con respecto a las estructuras (B2-a1) pueden obtenerse en el comercio o pueden prepararse tal como se describe en el documento EP 433 230. Los productos de fórmula (B2-b3) pueden obtenerse igualmente en el comercio. Su síntesis se ha publicado a modo de ejemplo en el documento EP 0 962 491.

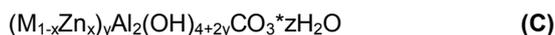
Los compuestos preferentes de fórmula (B2-a1) son bis-3-aminocrotonato de 1,4-butanodiilo o bis-3-aminocrotonato de tiodietanodiilo.

Los aminouracilos preferentes de fórmulas (B2-a2) y (B2-a3) son 6-amino-1,3-dimetiluracilo, 6-amino-1-octiluracilo, 6-amino-1,3-dibenciluracilo, 6-(2-hidroxianilino)-1,3-dimetiluracilo, 6-(2-metoxianilino)-1,3-dimetiluracilo, 5,5'-heptiliden-bis-6-amino-1,3-dimetiluracilo, 5,5'-octiliden-bis-6-amino-1,3-dimetiluracilo y 5,5'-dodeciliden-bis-6-amino-1,3-dimetiluracilo. Se prefieren especialmente 6-amino-1,3-dimetiluracilo y 5,5'-dodeciliden-bis-6-amino-1,3-dimetiluracilo.

Las ureas preferentes de fórmula (B2-b3) son cianoacetil-1,3-dialquil(dibencil)ureas, de las cuales se prefiere especialmente cianoacetil-1,3-dimetilurea.

El intervalo de concentración de los componentes (B1) y (B2) se encuentra preferentemente a de 0,05 a 10 partes en peso, más preferentemente a de 0,05 a 5 partes en peso, más preferentemente de 0,3 a 3 partes en peso del compuesto con respecto a 100 partes en peso de polímero que contiene halógeno.

El componente o compuesto (C) ha de asignarse a los aluminohidroxocarbonatos alcalinotérreos, que pueden describirse mediante la siguiente fórmula:



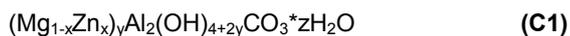
con M = magnesio o/y calcio; x = 0 a 0,5; y = 2 a 8 y z = 0 a 12.

Los representantes principales son las clases de sustancias de las hidrotalcitas (que contienen Mg/Al y Mg/Zn/Al) y carbonato-hidroxodialuminatos de calcio (que contiene Ca/Al).

El componente o compuesto (C) es preferentemente al menos un aluminohidroxocarbonato de magnesio o un aluminohidroxocarbonato de magnesio-cinc (C1) o un carbonato-hidroxodialuminato de calcio (C2). Pueden usarse una o varias de estas sustancias.

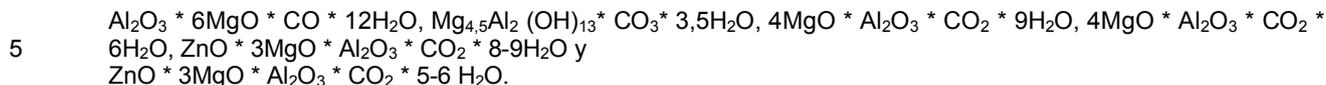
Hidrotalcitas

La composición química de estos compuestos es conocida por el experto, por ejemplo, por las publicaciones PS-DE 38.43.581 A1, US 4.000.100, EP 0.062.813 A1 y WO 93/20135 y PS-DE 102.17.364 A1 (empresa SüdChemie). Éstos tienen la siguiente composición:



con $x = 0$ a $0,5$; $y = 2$ a 8 y $z = 0$ a 12 .

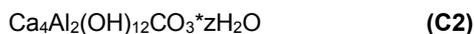
Ejemplos de ello son:



Se prefieren especialmente los tipos Alcamizer 1 y 2, Alcamizer P 93-2 (Alcamizer 4) (fabricante Kyowa Chemical Ind. Co., JP) y Sorbacid 911 (fabricante SÜD-CHEMIE, DE). De manera muy especialmente preferente se usan hidrotalcitas deshidratadas.

10 *Carbonato-hidroxodialuminatos de calcio*

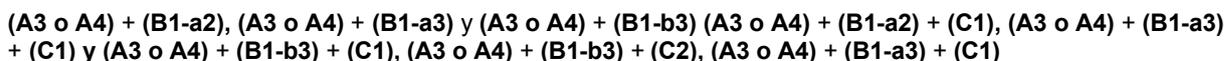
Los carbonato-hidroxodialuminatos de calcio (CAHC) son nuevos minerales sintéticos que en PVC presentan una función de co-estabilizador (ADDCON 2007 3/6.09.2007, Frankfurt/M). Pueden describirse mediante la siguiente fórmula idealizada:



15 Mediante la adición de dióxido de calcio-magnesio es posible en este caso al igual que en las hidrotalcitas un aumento sinérgico del rendimiento. El fabricante y suministrador es la empresa NABALTEC AG, DE. El producto se comercializa con el nombre ACTILOX CAHC.

20 Los compuestos (C) pueden estar contenidos en el polímero hasta de 0,005 a 9 partes en peso en 100 partes en peso de polímero. Se prefieren de 0,05 a 5 partes en peso, de manera muy especialmente preferente de 0,5 a 3 partes en peso.

Se prefieren especialmente las siguientes combinaciones con (D):



así como (A3 o A4) + (C1) y (A3 o A4) + (C2), que contienen adicionalmente trishidroxietilsocianurato (THEIC).

25 Se prefieren muy especialmente las combinaciones (A3 o A4) + trialcanolamina o trishidroxietilsocianurato.

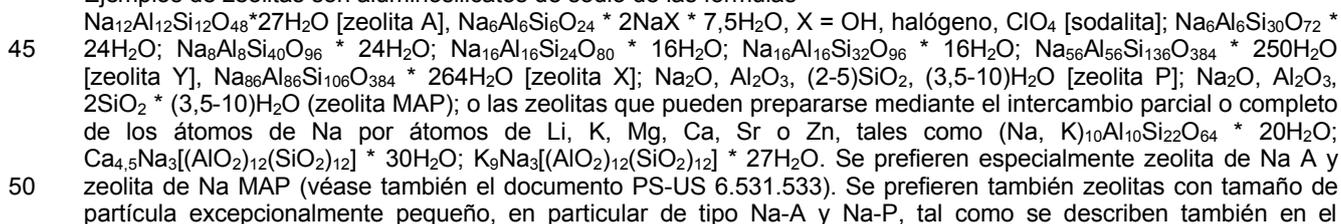
Eventualmente, el sistema de estabilizador de acuerdo con la invención puede presentar aún otros aditivos, tales como:

- zeolitas, dawsonitas y compuestos de red estratificada
- sales de calcio o de cinc de ácidos grasos (jabones de calcio o de cinc)
- 30 • polioles y alcoholes de azúcar y/o derivados de 1,4-dihidropiridina (DHP)
- β-dicetonas o β-cetoésteres lineales o cíclicos y sus sales de calcio, de magnesio o de cinc
- ésteres de ácido fosforoso (fosfitos) y aminas estéricamente impedidas
- compuestos de glicidilo y ésteres de ácidos grasos epoxidados
- antioxidantes, absorbedores UV y blanqueadores ópticos
- 35 • pigmentos y biocidas
- cargas y agentes expansores
- lubricantes y plastificantes
- agentes ignífugos y agentes reductores de humo

Zeolitas

40 Pueden describirse mediante la fórmula $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot wH_2O$ en la que n es la carga del catión M; M es un elemento del primer o segundo grupo principal, tal como por ejemplo Li, Na, K o NH_4 así como Mg, Ca, Sr o Ba; y: x es un número de 0,8 a 15, preferentemente de 0,8 a 1,2; y w es un número de 0 a 300, preferentemente de 0,5 a 30.

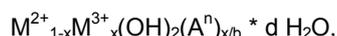
Ejemplos de zeolitas son aluminosilicatos de sodio de las fórmulas



documento PS-US 6.096.820.

Compuestos de red estratificada

5 A estos pertenecen hidrotalcitas que contienen titanio (que contienen Al/Mg/Ti/carbonato), hidrotalcitas que contienen litio (a base de Li/Al/carbonato o Li/Mg/Al/carbonato) e hidroxido-hidrogenofosfitos de calcio-aluminio, tales como se describen en los documentos PS-DE 44.25266 A1 (empresa Metallgesellschaft), PS-EP 0.549.340 A1 (empresa Mizusawa Ind. Chem.) y PS-JP 0.761.756 A1 (Fuji Chem.Ind.). Pueden describirse mediante la siguiente fórmula general:



en la que

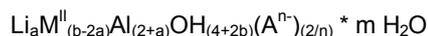
10 M^{2+} = es como catión de uno o varios de los metales del grupo Mg, Ca, Sr, Zn o Sn, M^{3+} = es como catión A1 o B, A^n representa un anión con la valencia -n, $b = n$ es un número de 1-2, es $0 < x < 0,5$, d es un número de 0-20. Se prefieren compuestos con $A^n = OH^-$, ClO_4^- , HCO_3^- , CH_3COO^- , $C_6H_5COO^-$, CO_3^{2-} , $(CHOHCOO)_2^{2-}$, $(CH_2COO)_2^{2-}$, $CH_3CHOHCOO^-$, HPO_3^{2-} o HPO_4^{2-} .

15 **Hidrotalcitas que contienen titanio**

Las hidrotalcitas que contienen titanio se describen en el documento PS-WO 95/21127. Igualmente pueden usarse compuestos de este tipo con la fórmula general $Al_aMg_bTi_c(OH)_d(CO_3)_e \cdot mH_2O$ en la que $a:b = 1:1$ a $1:10$; $2 \leq b \leq 10$; $0 < c < 5$; $0 \leq m < 5$, y d y e se seleccionan de modo que se produce una molécula básica, libre de carga.

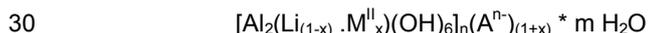
Hidrotalcitas que contiene litio

20 Los compuestos de red estratificada de litio-aluminio tienen la fórmula general:



en la que

25 M^{II} es Mg, Ca o Zn y A^n es un anión seleccionado de valencia n o una mezcla de aniones y los índices se encuentran en el intervalo de $0 < a < (b-2)/2$, $1 < b < 6$ y $m = 0$ a 30 con la limitación de que sea $(b-2a) > 2$ o la fórmula general:



en la que

M^{II} , A , m y n tienen el significado anterior y x cumple la condición $0,01 \leq x < 1$

35 La preparación de los compuestos de red estratificada mencionados está **caracterizada porque** se hacen reaccionar entre sí en medio acuoso hidróxido de litio, óxido de litio y/o compuestos de los mismos que pueden convertirse en hidróxido, hidróxidos de metal (II), óxidos y/o sus compuestos de los metales mencionados que pueden convertirse en hidróxidos, e hidróxidos de aluminio y/o compuestos de los mismos que pueden convertirse en hidróxidos así como ácidos y/o sales de los mismos o mezclas de los mismos, a un valor de pH de 8 a 10 y a temperaturas de 20 °C a 250 °C, y se separa el producto de la reacción sólido resultante.

40 El tiempo de reacción asciende preferentemente a de 0,5 a 40 horas, en particular de 3 a 15 horas. El producto de la reacción obtenido directamente de la reacción descrita anteriormente puede separarse del medio de reacción acuoso según procedimientos conocidos, preferentemente por filtración. El procesamiento del producto de reacción separado se realiza también de manera en sí conocida, por ejemplo, mediante lavado de la torta de filtro con agua y secado del residuo lavado a temperaturas, por ejemplo, de 60 °C a 150 °C, preferentemente a de 90 °C a 120 °C.

45 Para la reacción con aluminio puede usarse tanto hidróxido de metal (III) activo finamente dividido en combinación con hidróxido de sodio como también un $NaAlO_2$. El litio o uno de los compuestos de metal (II) mencionados puede usarse en forma de óxido o hidróxido de litio finamente dividido o mezclas de los mismos, o en forma de óxido o hidróxido de metal (II) finamente dividido o mezclas de los mismos. Los aniones de ácido correspondientes pueden usarse en forma de concentración diferente, por ejemplo, directamente como ácido o sin embargo como sal.

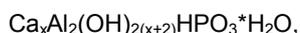
50 Las temperaturas de reacción se encuentran preferentemente entre aproximadamente 20 °C y 250 °C, más especialmente entre aproximadamente 60 °C y 180 °C. No son necesarios catalizadores o aceleradores. En las sustancias, el agua de cristalización puede eliminarse total o parcialmente mediante tratamiento. Cuando se usan como estabilizadores, los compuestos de red estratificada secados no disocian agua ni otro gas a las temperaturas

de procesamiento de 160 °C a 220 °C habituales para PVC, de modo que no se produce la formación problemática de burbujas en las piezas moldeadas.

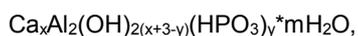
- Los aniones Aⁿ en la fórmula general anterior pueden ser sulfato, sulfito, sulfuro, tiosulfato, peroxosulfato, peroxodisulfato, hidrogenofosfato, hidrogenofosfito, carbonato, haluros, nitrato, nitrito, hidrogenosulfato, hidrogenocarbonato, hidrogenosulfito, hidrogenosulfuro, dihidrogenofosfato, dihidrogenofosfito, aniones de ácido monocarboxílico tales como acetato y benzoato, amida, azida, hidróxido, hidroxilamina, hidroazida, acetilacetato, fenolato, pseudohaluros, halogenitos, halogenatos, perhalogenatos, I₃⁻, permanganato, dianiones de ácidos dicarboxílicos tales como ftalato, oxalato, maleato o fumarato, bisfenolatos, fosfato, pirofosfato, fosfito, pirofosfito, trianiones de ácidos tricarboxílicos tales como citrato, trisfenolatos y muchos otros, así como mezclas de los mismos.
- Entre estos se prefieren hidróxido, carbonato, fosfito y maleato. Para mejorar la dispersabilidad de las sustancias en materiales poliméricos termoplásticos que contienen halógeno, pueden tratarse éstas mismas superficialmente con ácido graso superior, por ejemplo, ácido esteárico, un agente tensioactivo aniónico, un acoplador de silano, un acoplador de titanato o un éster de ácido glicerolgraso.

Hidroxo-hidrogenofosfitos de calcio-aluminio

- Pueden prepararse compuestos adecuados para las combinaciones de estabilizador de acuerdo con la invención del grupo de los hidroxi-hidrogenofosfitos de calcio-aluminio básicos de fórmula general



en la que significa x = 2 - 8 y



- en la que significa x = 2 - 12,

$$\frac{2x + 5}{2} > y > 0$$

y significa m = 0 - 12, excluyendo y = 1 cuando es x = 2 - 8,

- por ejemplo por medio de un procedimiento en el que se hacen reaccionar en medio acuoso mezclas de hidróxido de calcio y/u óxido de calcio, hidróxido de aluminio y/u óxido de sodio o de hidróxido de calcio y/u óxido de calcio y aluminato de sodio con ácido fosforoso en cantidades correspondiente a la preparación de los hidroxihidrogenofosfitos de calcio-aluminio deseados, y el producto de la reacción se separa y se obtiene de manera en sí conocida. El producto de la reacción obtenido directamente a partir de la reacción descrita anteriormente puede separarse del medio de reacción acuoso según procedimientos conocidos, preferentemente, por ejemplo, mediante lavado de la torta de filtro con agua y secado del residuo lavado a temperaturas, por ejemplo, de 60 °C a 130 °C, preferentemente de 90 °C a 120 °C.

- Para la reacción puede usarse tanto hidróxido de aluminio activo finamente dividido en combinación con hidróxido de sodio, como también un aluminato de sodio. Puede usarse calcio en forma de óxido de calcio finamente dividido o hidróxido de calcio o mezclas de los mismos. El ácido fosforoso puede usarse en forma de concentración diferente. Las temperaturas de reacción se encuentran preferentemente entre 50 °C y 100 °C, más preferentemente entre aproximadamente 60 °C y 85 °C. No son necesarios catalizadores o aceleradores, pero no son perjudiciales. En los compuestos, el agua de cristalización puede separarse total o parcialmente mediante tratamiento térmico.

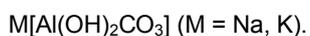
Cuando se usan como estabilizadores, los hidroxifosfitos de calcio-aluminio secados no disocian agua a las temperaturas de procesamiento de 160-200 °C habituales por ejemplo para PVC duro, de modo que no se produce ninguna formación problemática de burbujas en las piezas moldeadas.

- Para mejorar su dispersabilidad en resinas termoplásticas que contienen halógeno, los compuestos pueden revestirse con tensioactivos de manera conocida. La clase de compuesto, también denominada compuestos CHAP o compuestos CAP, se describe en el documento EP 0.506.831 A1.

Los hidroxo-hidrogenofosfitos de calcio-aluminio descritos anteriormente y las hidrotalcitas que contienen titanio pueden encontrarse, aparte de forma cristalina, también en forma parcialmente cristalina y/o en forma amorfa.

- Dawsonitas (aluminocarbonatos alcalinos)**

Éstas se describen mediante la fórmula general



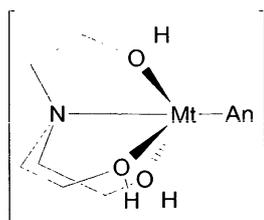
La preparación de dawsonita de Na (DASC o SAC) y dawsonitas de k (DAPC o PAC)) se ha publicado en los documentos PS-US 3.501.264 y US 4.221.771 así como en el documento PS-EP 0394.670 A1. La síntesis puede

efectuarse hidrotérmica o no hidrotérmicamente. Los productos pueden estar presentes en forma cristalina o amorfa. Se incluyen también en la clase de sustancias aluminocarbonatos de sodio-magnesio (SMAC); su preparación se describe en el documento PS-US 455.055.284.

- 5 Los hidroxio-hidrogenofosfitos de calcio-aluminio y/o las zeolitas y/o las dawsonitas y/o los compuestos de red estratificada pueden usarse en cantidades, por ejemplo, de 0,1 a 20 partes en peso, de manera conveniente de 0,1 a 10 partes en peso y en particular de 0,1 a 5 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de polímero que contiene halógeno.

Catena- μ -2,2',2''-nitrotrisetanol-perclorato(triflato) de sodio o de litio

Estos cuatro complejos internos son polímeros de coordinación con la siguiente unidad monomérica:



10

en la que

Mt = Li o Na

An = OClO₃ o OS(O₂)CF₃.

15

Se prefiere An = OClO₃, prefiriéndose especialmente Mt = Na (TEAP). Su uso como estabilizadores se ha descrito en el documento WO 2006/136191. Se prefiere muy especialmente una flematización de soluciones acuosas concentradas de TEAP en PVC. Este procedimiento de preparación se ha descrito en la solicitud de patente alemana con el número de solicitud DE 10 2007 050 428.6.

Perclorato(triflato) de sodio (litio) en forma disuelta o soportada

20

Estas sales de litio o de sodio pueden usarse como soluciones, prefiriéndose los siguientes disolventes: agua, glicoles, glicoléteres, (poli)gliceroles y poliglicoléteres.

Sin embargo se prefieren especialmente formulaciones soportadas de las sales, absorbiéndose (adsorbiéndose) la sal en forma disuelta (en la mayoría de los casos acuosa) en un soporte sólido en distribución homogénea. Como sustancias de soporte han de mencionarse:

25

dióxido de silicio (tierra de diatomea), silicato de calcio, carbonato de calcio, óxido de calcio, hidróxido de calcio, zeolita A de Na, hidrotalcita y dolomita calcinada, prefiriéndose esta última.

Estos compuestos de sodio o de litio muestran en PVC, preferentemente formulaciones libres de cinc, un efecto de refuerzo. Éstos se usan preferentemente en el sustrato de manera conveniente de 0,001 a 5 phr, preferentemente de 0,01 a 3 phr y de manera muy especialmente preferente de 0,01 a 2 phr.

30

Los compuestos de esta categoría se combinan preferentemente con sistemas que están libres de carboxilatos de cinc, sin embargo contienen **(B1)** o/y **(B2)**.

Jabones de metal

35

Los jabones de calcio son principalmente carboxilatos de calcio, preferentemente ácidos carboxílicos de cadena más larga. Los ejemplos habituales son estearatos y lauratos, también oleatos y sales de ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos de cadena corta, tales como por ejemplo ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido hexanoico, ácido sórbico; ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido fumárico, ácido cítrico, ácido benzoico, ácido salicílico, ácido ftálico, ácido hemimelítico, ácido trimelítico, ácido piromelítico, así como además los denominados carboxilatos de calcio sobre-basificados (*overbased*).

Se prefieren laurato de calcio, estearato de calcio, behenato de calcio, versatato de calcio y abietato de calcio.

Jabones de cinc

40

En el caso de los jabones de cinc se trata sobre todo de carboxilatos de cinc. Éstos son compuestos de la serie de los carboxilatos C₁₋₂₂ alifáticos saturados e insaturados, de los carboxilatos C₂₋₂₂ alifáticos saturados o insaturados, que están sustituidos con al menos un grupo OH o su cadena está interrumpida al menos por uno o varios átomos de O (oxaácidos), de los carboxilatos cíclicos y bicíclicos con 5-22 átomos de C, de los fenilcarboxilatos no

sustituídos, sustituidos con al menos un grupo OH y/o sustituidos con alquilo C₁₋₁₆, de los fenil-alquil(C₁₋₁₆)carboxilatos, o de los fenolatos eventualmente sustituidos con alquilo C₁₋₁₂, o del ácido abiético. Los compuestos de Zn-S son por ejemplo mercapturos de Zn, mercaptocarboxilatos de Zn y ésteres de ácidos mercaptocarboxílicos de Zn.

- 5 Concretamente han de mencionarse, como ejemplos, las sales de cinc de los ácidos carboxílicos monovalentes tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido hexanoico, ácido enántico, ácido octanoico, ácido neodecanóico, ácido 2-etilhexanoico, ácido pelargónico, ácido decanoico, ácido undecanoico, ácido dodecanoico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido láurico, ácido isoesteárico, ácido esteárico, ácido 12-hidroxiesteárico, ácido 9,10-dihidroxiesteárico, ácido oleico, ácido ricinoleico, ácido 3,6-dioxaheptanoico, ácido 3,6,9-trioxadecanoico, ácido behénico, ácido benzoico, ácido p-terc-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, y ácido sórbico, ácido cinámico, ácido mandélico, ácido glicólico; sales de cinc de los ácidos carboxílicos divalentes o monoésteres de los mismos, tales como por ejemplo, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido fumárico, ácido pentano-1,5-dicarboxílico, ácido hexano-1,6-dicarboxílico, ácido heptano-1,7-dicarboxílico, ácido octano-1,8-dicarboxílico, ácido 3,6,9-trioxadecano-1,10-dicarboxílico, ácido láctico, ácido malónico, ácido maleico, ácido tartárico, ácido málico, ácido salicílico, ácido poliglicoldicarboxílico (n = 10-12), ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y ácido hidroxiftálico; y los di- o triésteres de ácidos carboxílicos trivalentes o tetravalentes, tales como ácido hemimelítico, ácido trimelítico, ácido piromelítico, ácido cítrico así como además los denominados carboxilatos de cinc sobre-basificados (*overbased*) o laurilmercaptopuro de cinc, tioglicolato de cinc, tiosalicilato de cinc, bis-i-octiltioglicolato de cinc, mercaptopropionato de cinc, tiolactato de cinc, tiomalato de cinc, bis-octilmercaptopropionato de cinc, bis-isooctiltiolactato de cinc y bis-lauriltiomalato de cinc.

Además, pueden usarse también compuestos de cinc inorgánicos tales como óxido de cinc, hidróxido de cinc, carbonato de cinc o carbonato de cinc básico.

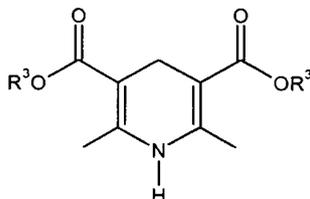
- 25 Se prefieren carboxilatos de cinc neutros o básicos de un ácido carboxílico que tiene de 1 a 22 átomos de carbono (jabones de cinc), tales como por ejemplo benzoatos o alcanosatos, preferentemente alcanosatos C₈, estearato, oleato, laurato, palmitato, behenato, versatato, hidroxiestearatos e hidroxioléatos, dihidroxiestearatos, p-terc-butilbenzoato o (iso)octanoato. Se prefieren especialmente estearato, laurato, oleato, versatato, behenato, benzoato, p-terc-butilbenzoato, 2-etilhexanoato y abietato.
- 30 Los jabones de metal o mezclas de los mismos pueden usarse en una cantidad de, por ejemplo, 0,001 a 10 partes en peso, de manera conveniente de 0,01 a 8 partes en peso, de manera especialmente preferente de 0,05 a 5 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de PVC.

Poliolios y alcoholes de azúcar

- 35 Como compuestos de este tipo se tienen en cuenta, por ejemplo: pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, trimetiloletano, bistrimetilolpropano, inositol, poli (alcohol vinílico), bistrimetiloletano, trimetilolpropano, sorbitol, maltitol, isomaltitol, licasina, manitol, lactosa, leucrosa, alcoholes de disacárido tales como lactitol, maltitol y palatinitol, tetrametilciclohexanol, tetrametilolciclopentanol, tetrametilolpiranol, glicerol, diglicerol, poliglicerol, tioglicerol o dihidrato de 1-O- α -D-glicopiranosil-D-manitol. Se prefieren alcoholes de disacárido. Se usan también jarabes de polioliol tales como jarabe de sorbitol, jarabe de manitol y jarabe de maltitol.

40 *Derivados de dihidropiridina (DHP)*

Éstos se describen mediante la siguiente fórmula general:



o poli-1,4-dihidropiridina *

- 45 * = la estructura de las poli-1,4-dihidropiridinas sustituidas se describen en el documento WO2006/0136191, en la que
R³ = alquilo C₁-C₂₀, alqueno C₃-C₆, fenilalquilo C₇-C₉, fenilo no sustituido o sustituido con 1 a 3 grupos alquilo C₁-C₄, alcóxilo C₁-C₄ o hidroxilo.

Los polioles y dihidropiridinas pueden usarse en una cantidad de por ejemplo 0,01 a 20, de manera conveniente de 0,1 a 20 y en particular de 0,1 a 10 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de PVC.

β -Dicetonas y β -cetoésteres lineales o cíclicos así como sus sales metálicas

5 Los compuestos 1,3-dicarbonílicos que pueden usarse son compuestos de dicarbonilo lineales o cíclicos. Preferentemente se usan compuestos de dicarbonilo de fórmula $R'_1COCHR_2COR'_3$ en la que R'_1 significa alquilo C_1-C_{22} , hidroxialquilo C_5-C_{10} , alqueno C_2-C_{18} , fenilo, fenilo sustituido con OH, alquilo C_1-C_4 , alcoxilo C_1-C_4 o halógeno, fenilalquilo C_7-C_{10} , cicloalquilo C_5-C_{12} , cicloalquilo C_5-C_{12} sustituido con alquilo C_1-C_4 , o un grupo $-R'_5-S-R'_6$ o $-R'_5-O-R'_6$; R'_2 significa hidrógeno, alquilo C_1-C_8 , alqueno C_2-C_{12} , fenilo, alquilfenilo C_7-C_{12} , fenilalquilo C_7-C_{10} , o un grupo $-CO-R'_4$; R'_3 tiene una de las definiciones dadas para R'_1 o significa alcoxilo C_1-C_{18} , R'_4 significa alquilo C_1-C_4 o fenilo; R'_5 significa alqueno C_1-C_{10} , y R'_6 significa alquilo C_1-C_{12} , fenilo, alquilfenilo C_7-C_{18} , o fenilalquilo C_7-C_{10} .

A esto pertenecen las dicetonas que contienen grupos hidroxilos en el documento PS-EP 0.346.279 A1 y las oxa- y tiadicetonas en el documento PS-EP 0.307.358 A1, al igual que los cetoésteres basados en ácido isocianúrico en el documento PS-US 4.339.383 (éster de THEIC).

15 R'_1 y R'_3 como alquilo pueden ser especialmente alquilo C_1-C_{18} , por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, decilo, dodecilo u octadecilo. R'_1 y R'_3 como hidroxialquilo representan en particular un grupo $-(CH_2)_n-OH$ en el que n es 5, 6 o 7.

R'_1 y R'_2 como alqueno pueden significar, por ejemplo, vinilo, alilo, metalilo, 1-butenilo, 1-hexenilo u oleilo, preferentemente alilo.

20 R'_1 y R'_3 como fenilo sustituido con OH, alquilo, alcoxilo o halógeno pueden ser, por ejemplo, tolilo, xililo, terc-butilfenilo, metoxifenilo, etoxifenilo, hidroxifenilo, clorofenilo o diclorofenilo.

R'_1 y R'_3 como fenilalquilo son en particular bencilo. R'_2 y R'_3 como cicloalquilo o alquilocicloalquilo son en particular ciclohexilo o metilciclohexilo.

25 R'_2 como alquilo puede ser en particular alquilo C_1-C_4 . R'_2 como alqueno C_2-C_{12} puede ser en particular alilo. R'_2 como alquilfenilo puede ser en particular tolilo. R'_2 como fenilalquilo puede ser en particular bencilo. R'_2 es preferentemente hidrógeno. R'_3 como alcoxilo puede ser, por ejemplo, metoxilo, etoxilo, butoxilo, hexiloxilo, octiloxilo, dodeciloxilo, trideciloxilo, tetradeciloxilo u octadeciloxilo. R'_5 como alqueno C_1-C_{10} es en particular alqueno C_2-C_4 . R'_6 como alquilo es en particular alquilo C_4-C_{12} , por ejemplo butilo, hexilo, octilo, decilo o dodecilo.

R'_6 como alquilfenilo es en particular tolilo. R'_6 como fenilalquilo es en particular bencilo.

30 Los ejemplos de compuestos 1,3-dicarbonílicos de la fórmula general citada anteriormente así como sus quelatos alcalinos, alcalinotérreos y de cinc son acetilacetona, butanoilacetona, heptanoilacetona, estearoilacetona, palmitoilacetona, lauroilacetona, 7-terc-nonilioheptanodiona-2,4, benzoilacetona, dibenzoilmetano, lauroilbenzoilmetano, palmitoilbenzoilmetano, estearoilbenzoilmetano, isoocilbenzoilmetano, 5-hidroxicapronilbenzoilmetano, tribenzoilmetano, bis(4-metil-benzoil)metano, benzoil-p-clorobenzoilmetano, bis(2-hidroxibenzoil)metano, 4-metoxibenzoilbenzoilmetano, bis(4-metoxibenzoil)metano, 1-benzoil-1-acetilnonano, benzoilacetilfenilmetano, estearoil-4-metoxibenzoilmetano, bis(4-terc-butilbenzoil)metano, benzoilformilmetano, benzoil-fenilacetilmetano, biciclohexanoilmetano, di-pivaloilmetano, 2-acetil-ciclo-pentanona, 2-benzoilciclopentanona, diacetoacetato de metilo, etilo y alilo, benzoilacetoacetato de metilo y etilo, propionilacetoacetato de metilo y etilo y butirilacetoacetato de metilo y etilo, triacetilmetano, acetoacetato de metilo, etilo, hexilo, octilo, dodecilo u octadecilo, benzoilacetato de metilo, etilo, butilo, 2-etilhexilo, dodecilo u octadecilo, y propionil- y butirilacetatos de alquilo C_1-C_{18} . Estearoilacetatos de etilo, propilo, butilo, hexilo u octilo así como β -cetoésteres policíclicos, tal como se describen en el documento PS-EP-A 0 433 230 y ácido deshidroacético así como sus sales de cinc, magnesio o alcalinas. Se prefieren sales de Ca, Mg y Zn de la acetilacetona y de ácido deshidroacético. Se prefieren especialmente compuestos 1,3-dicetonílicos de la fórmula anterior en la que R'_1 es alquilo C_1-C_{18} , fenilo, fenilo sustituido con OH, metilo o metoxilo, fenilalquilo C_7-C_{10} o ciclohexilo, R'_2 es hidrógeno y R'_3 tiene una de las definiciones dadas para R'_1 . Igualmente pertenecen a éstos 2,4-dionas heterocíclicas tales como N-fenil-3-acetilpirrolidin-2,4-diona. Otros representantes de esta categoría se describen en el documento PS-EP 0.734.414 A1. Los compuestos 1,3-dicetonílicos pueden usarse en una cantidad, por ejemplo, de 0,01 a 10 partes, de manera conveniente de 0,01 a 3 partes y en particular de 0,01 a 2 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de PVC.

50 *Ésteres de ácido fosforoso (fosfitos)*

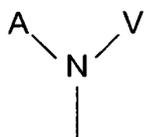
Los ejemplos de esto son fosfito de trioctilo, fosfito de tridecilo, fosfito de tridodecilo, fosfito de tritridecilo, fosfito de tripentadecilo, fosfito de trioleilo, fosfito de triestearilo, fosfito de trifenilo, fosfito de trilaurilo, fosfito de tricresilo, fosfito de tris(nonilfenilo), fosfito de tris-2,4-t-butilfenilo o fosfito de triciclohexilo. Otros fosfitos adecuados son varios fosfitos de arildialquilo o fosfitos de alquil-diarilo mixtos, tales como fosfito de fenildiocilo, fosfito de fenildidecilo, fosfito de fenildidodecilo, fosfito de fenilditridecilo, fosfito de fenilditradecilo, fosfito de fenildipentadecilo, fosfito de octildifenilo, fosfito de decildi-fenilo, fosfito de undecildifenilo, fosfito de dodecildifenilo, fosfito de tridecildifenilo,

fosfito de tetradecildifenilo, fosfito de pentadecildifenilo, fosfito de oleildifenilo, fosfito de estearildifenilo y fosfito de dodecil-bis-(2,4-di-terc-butilfenilo). Además pueden usarse ventajosamente también fosfitos de distintos dioles o polioles, por ejemplo difosfito de tetrafenildipropilenglicol, fosfito de poli(dipropilenglicol)fenilo, difosfito de tetra-
 5 isodecil-dipropilenglicol, fosfito de tris-dipropilenglicol, difosfito de tetrametilciclohexanol-decilo, difosfito de tetrametilciclohexanolbutoxi-
 etoxi-etilo, difosfito de tetrametilciclohexanol-nonilfenilo, difosfito de bis-nonilfenil-di-
 trimetilolpropano, difosfito de bis-2-butoxi-
 10 etil-di-trimetilolpropano, trifosfato de trishidroxietilisocianurato-hexadecilo, difosfito de didecilpentaeritritol, difosfito de diestearilpentaeritritol, difosfito de bis-2,4-di-t-butilfenilpentaeritritol así
 como mezclas de estos fosfitos y mezclas de aril/alquilfosfitos de la composición estadística $(H_{19}C_9-C_6H_4)O_{1,5}P(OC_{12,13}H_{25,27})_{1,5}$ o $(C_8H_{17}-C_6H_4-O)_2P(i-C_8H_{17}O)$, $(H_{19}C_9-C_6H_4)O_{1,5}P(OC_{9,11}H_{19,23})_{1,5}$. Los ejemplos
 industriales son Naugard P, Mark CH300, Mark CH301, Mark CH302 y Mark CH55 (fabricante: Chemtura Corp.
 15 USA). Los fosfitos orgánicos pueden usarse en una cantidad de, por ejemplo, 0,01 a 10 partes en peso, de manera
 conveniente de 0,05 a 5 partes en peso y en particular de 0,1 a 3 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso
 de PVC.

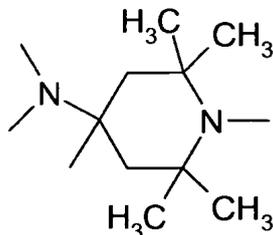
Un sistema de estabilizador de acuerdo con la invención puede contener los compuestos de fosfito descritos en una
 15 cantidad de hasta aproximadamente el 30 % en peso, en particular de hasta aproximadamente el 10 % en peso.

Aminas estéricamente impedidas (HALS)

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



en el que A y V independientemente entre sí son alquilo C_{1-8} , alquenilo C_{3-8} , cicloalquilo C_{5-8} o fenilalquilo C_{7-9} o
 20 conjuntamente forman alquileno C_{2-5} , opcionalmente interrumpido por O, NH, o CH_3-N , o se trata de una amina
 cíclica estéricamente impedida, en particular un compuesto de la serie de las alquil- o polialquilpiperidinas, en
 particular de las tetrametilpiperidinas que contienen el grupo

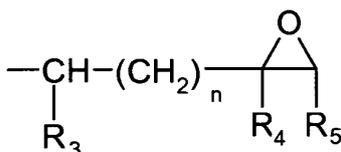


Ejemplos de tales compuestos de polialquilpiperidina son los siguientes (en los compuestos oligoméricos o
 25 poliméricos, n y r se encuentran en el intervalo de 2-200, preferentemente en el intervalo de 2-10, en particular de 3-
 7). Una lista extensa de tales compuestos se encuentra en el documento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

El contenido de un sistema de estabilizador de acuerdo con la invención en aminas estéricamente impedidas,
 asciende por ejemplo a de aproximadamente el 0,01 % a aproximadamente el 10 % en peso.

Compuestos de glicidilo

30 Los ejemplos de compuestos de glicidilo son compuestos con el grupo glicidilo:



estando unido éste directamente a un átomo de carbono, oxígeno, nitrógeno o azufre, y en el que o bien R_3 y R_5 son
 ambos hidrógeno, R_4 es hidrógeno o metilo y $n = 0$, o en el que R_3 y R_5 juntos significan $-CH_2-CH_2-$ o $-CH_2-CH_2-CH_2-$
 , R_4 es entonces hidrógeno y $n = 0$ o 1.

I) Ésteres glicídicos y β -metilglicídicos que pueden obtenerse por reacción de un compuesto con al menos un grupo carboxilo en la molécula y epiclorhidrina o gliceroldiclorhidrina o β -metil-epiclorhidrina. La reacción se realiza apropiadamente en presencia de bases.

5 Como compuestos con al menos un grupo carboxilo en la molécula pueden usarse ácidos carboxílicos alifáticos. Los ejemplos de estos ácidos carboxílicos son ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico o ácido linoleico dimerizado o trimerizado, ácido acrílico y metacrílico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido perlagónico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico y ácido esteárico.

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

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

15 Igualmente pueden usarse también aductos terminados en carboxilo, por ejemplo de ácido trimelítico y polioles, tales como por ejemplo glicerol o 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano. Otros compuestos de epóxido que pueden usarse en el contexto de esta invención se encuentran en el documento EP 0 506617.

II) Glicidil- o β -metilglicidiléteres que pueden obtenerse por reacción de un compuesto con al menos un grupo hidroxilo alcohólico libre y/o un grupo hidroxilo fenólico libre y una epiclorhidrina apropiadamente sustituida en condiciones alcalinas o en presencia de un catalizador ácido y tratamiento alcalino posterior.

20 Los éteres de este tipo se derivan, por ejemplo, de alcoholes acíclicos tales como etilenglicol, dietilenglicol y poli-(oxietilen)-glicoles superiores, propano-1,2-diol, o poli-(oxipropilen)-glicoles, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, poli-(oxitetrametilen)-glicoles, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, hexano-2,4,6-triol, glicerol, 1,1,1-trimetilolpropano, bistrimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol, así como de poliepiclorhidrinas, butanol, alcohol amílico, pentanol, así como de alcoholes monofuncionales tales como isooctanol, 2-etilhexanol, isodecanol así como mezclas de alanol C₇-C₉ y alanol C₉-C₁₁.

25 Sin embargo, se derivan también, por ejemplo, de alcoholes cicloalifáticos tales como 1,3- o 1,4-dihidroxiciclohexano, bis-(4-hidroxiciclohexil)-metano, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano o 1,1-bis-(hidroximetil)-ciclohex-3-eno, o tienen anillos aromáticos tales como por ejemplo N,N-bis-(2-hidroxietil)-anilina o p,p'-bis-(2-hidroxietilamino)-difenilmetano.

30 Los compuestos de epóxido pueden derivarse también de fenoles monocíclicos, tales como por ejemplo de fenol, resorcinol o hidroquinona; o se basan en fenoles policíclicos, tales 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, obtenidos en condiciones ácidas, de fenoles con formaldehído, tal como fenol-novolaca.

Otros epóxidos terminales posibles son, por ejemplo: glicidil-1-naftiléter, glicidil-2-fenilfeniléter, 2-bifenilglicidiléter, N-(2,3-epoxipropil)-ftalimida y 2,3-epoxipropil-4-metoxifeniléter.

35 III) Compuestos de N-glicidilo que pueden obtenerse mediante deshidrocloración de los productos de la reacción de epiclorhidrina con aminas que contienen al menos un átomo de hidrógeno de amino. En caso de estas aminas se trata, por ejemplo, de anilina, N-metil-anilina, toluidina, N-butilamina, bis-(4-aminofenil)-metano, m-xilendiamina o bis-(metilaminofenil)-metano, sin embargo también N,N,O-triglicidil-m-aminofenol o N,N,O-triglicidil-p-aminofenol.

40 A los compuestos de N-glicidilo pertenecen sin embargo también Sin embargo, los compuestos de N-glicidilo incluyen también derivados de N,N'-di-, N,N',N"-tri-, y N,N',N",N"'-tetraglicidilo de cicloalquilenureas, tales como por ejemplo etilenurea o 1,3-propilenurea, y derivados de N,N'-diglicidilo de hidantoínas, tales como por ejemplo 5,5-dimetilhidantoína o isocianurato de glicolurilo y triglicidilo.

IV) Compuestos de S-glicidilo, tal como por ejemplo derivados de di-S-glicidilo que se derivan de ditioles, tales como por ejemplo etano-1,2-ditioil o bis-(4-mercaptometilfenil)-éter.

45 V) Compuestos de epóxido con un resto de fórmula anterior en la que R₁ y R₃ conjuntamente significan -CH₂-CH₂- y n es 0, son bis-(2,3-epoxiciclopentil)éter, 2,3-epoxiciclopentilglicidiléter o 1,2-bis-(2,3-epoxiciclopentiloxi)-etano. Una resina epoxídica con un resto de fórmula anterior en la que R₁ y R₃ conjuntamente son -CH₂-CH₂- y n significa 1, es por ejemplo 3,4-epoxi-6-metil-ciclohexanocarboxilato de (3',4'-epoxi-6'-metil-ciclohexil)-metilo.

Los epóxidos terminales adecuados son por ejemplo:

50 a) bisfenol A-diglicidiléteres líquidos tales como Araldit®GY 240, Araldit®GY 250, Araldit®GY 260, Araldit®GY 266, Araldit®GY 2600, Araldit®MY 790 y Epicote® 828 (BADGE);
b) bisfenol A-diglicidiléteres sólidos tales como Araldit®GT 6071, Araldit®GT 7071, Araldit®GT 7072, Araldit®GT 6063, Araldit®GT 7203, Araldit®GT 6064, Araldit®GT 7304, Araldit®GT 7004, Araldit®GT 6084, Araldit®GT

1999, Araldit®GT 7077, Araldit®GT 6097, Araldit®GT 7097, Araldit®GT 7008, Araldit®GT 6099, Araldit®GT 6608, Araldit®GT 6609, Araldit®GT 6610 y Epikote® 1002;

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

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

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

f) poliglicidiléteres sólidos y líquidos de o-cresol-formaldehído novolaca, tales como ECN 1235, ECN 1273, ECN 1280, ECN 1299 (NODGE);

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

10 h) ésteres glicidílicos líquidos y sólidos de ácidos carboxílicos, tales como Shell Cardura® E, ésteres tereftálicos, ésteres trimelíticos así como mezclas de los mismos, Araldit®PY 284 y Araldit® P811;

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

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

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

15 l) tetraglicidil-4,4'-metilenbenzamina o N,N,N',N'-tetraglicidildiamino-fenilmetano tales como Araldit®MY 720, Araldit®MY 721.

Predominantemente se prefieren compuestos diglicidílicos a base de éteres o ésteres. Se prefieren muy especialmente ésteres glicidílicos sólidos del ácido tereftálico y ácido trimelítico.

Eventualmente puede usarse también una mezcla de distintos compuestos epoxídicos.

20 *Ésteres de ácidos grasos epoxidados*

Los ejemplos de estos compuestos epoxídicos son 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 semilla de algodón epoxidado, aceite de colza epoxidado, aceite de palma epoxidado, aceite de coco epoxidado así como oleato de butilo y octilo epoxidado o éster linoleico epoxidado o éster linoléico epoxidado.

25 El intervalo de concentración de compuestos epoxídicos se encuentra preferentemente en de 0,5 a 5,0 phr.

Antioxidantes

A estos pertenecen fenoles estéricamente impedidos, tales como monofenoles alquilados, por ejemplo, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, alquiltiometilfenoles, por ejemplo 2,4-di-octiltiometil-6-terc-butilfenol, hidroquinonas alquiladas, por ejemplo, 2,6-di-terc-butil-4-metoxifenol, tiodifeniléteres hidroxilados, por ejemplo 2,2'-tio-bis-(6-terc-butil-4-metilfenol), alquiliden-bisfenoles, por ejemplo 2,2'-metilen-bis-(6-terc-butil-4-metilfenol), compuestos de bencilo, por ejemplo 3,5,3',5'-tetra-terc-butil-4,4'-di-hidroxi-dibenciléter, malonatos hidroxibencilados, por ejemplo 2,2-bis-(3,5-di-terc-butil-2-hidroxibencil)-malonato de dioctadecilo, compuestos aromáticos de hidroxibencilo, por ejemplo 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno, compuestos de triazina, por ejemplo 2,4-bis-octil-mercapto-6-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, fosfonatos y fosfonitos, por ejemplo 2,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato de dimetilo, acilaminofenoles, por ejemplo 4-hidroxilauranilida, ésteres de ácido beta-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propiónico, de ácido beta-(5-terc-butil-4-hidroxifenil)-propiónico, de ácido beta-(3,5-dicidohexil-4-hidroxifenil)-propiónico, ésteres de ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilacético con alcoholes monohidroxilados o polihidroxilados, amidas del ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propiónico, por ejemplo N,N'-bis-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hexametildiamina, vitamina E (tocoferol) y derivados así como ácido D,L-ascórbico. Los antioxidantes pueden usarse en una cantidad, por ejemplo, de 0,01 a 10 partes en peso, de manera conveniente de 0,1 a 10 partes en peso y en particular de 0,1 a 5 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de PVC.

Absorbedores UV y agentes fotoprotectores

Los ejemplos de ello son 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazoles, por ejemplo 2-(2'-hidroxifenil-5'-metilfenil)-benzotriazol, 2-hidroxibenzofenonas, ésteres de ácidos benzoicos eventualmente sustituidos, por ejemplo salicilato de 4-terc-butilfenilo, salicilato de fenilo, acrilatos, compuestos de níquel, oxalamidas, por ejemplo, 4,4'-di-octiloxi-oxanilida, 2,2'-di-octiloxi-5,5'-di-terc-butil-oxanilida, 2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazinas, por ejemplo, 2,4,6-tris(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxifenil)-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 tales como 1,4-bis-(benzoxazinonil)-benceno.

Blanqueadores ópticos

Los ejemplos de los mismos son bis-benceno(1,4)-oxazoles, fenilcoumarinas y bis-estiril-bifenilos, tales como 4-metil-7-dietilaminocoumarina, 3-fenil-7-(4-metil-6-butoxibenzoxazol)-coumarina, 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.

Antiestáticos

- Los antiestáticos se dividen en clases no iónicas (a), aniónicas (b) catiónicas (c) y anfóteras (d). A (a) pertenecen etoxilatos de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, alquilaminas grasas etoxiladas, dietanolamidas de ácidos grasos y fenoles y alcoholes etoxilados así como ésteres de ácidos monograsos de poliglicol. A (b) pertenecen alcanosulfonatos grasos alcalinos y sales alcalinas de ésteres de bis-alcohol graso de ácido fosfórico. A (c) pertenecen sales de alquilamonio graso cuaternario y a (d) pertenecen alquilbetaínas grasas y alquilimidazolinbetaínas grasas. Los compuestos preferentes individuales son dietanolamida láurica, miristildietanolamina, octodecil-sulfonato de Na y bis-octadecilfosfato de Na.

Pigmentos

- Igualmente como parte constituyente del sistema de estabilizador de acuerdo con la invención son adecuados los pigmentos. Las sustancias adecuadas son conocidas por el experto. Los ejemplos de pigmentos inorgánicos son TiO₂, pigmentos basados en óxido de zirconio, BaSO₄, óxido de cinc (blanco de cinc) y litozona (sulfuro de cinc/sulfato de bario), negro de humo, mezclas de negro de humo-dióxido de titanio, pigmentos de óxido de hierro, Sb₂O₃, (Ti, Ba, Sb)O₂, Cr₂O₃, espinelas tales como azul cobalto y verde cobalto, Cd(S,Se), azul ultramar. Los pigmentos orgánicos son, por ejemplo, pigmentos azoicos, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de quinacridona, pigmentos de perileno, pigmentos de dicetopirrolpirrol y pigmentos de antraquinona. Se prefiere TiO₂, también en forma micronizada. Una definición y descripciones adicionales se encuentran en "Handbook of PVC Formulating", E. J. Wickson, John Wiley & Sons, New York, 1993.

Biocidas

- Como biocidas han de mencionarse: derivados de isotiazolin-3-ona, tales como, 2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona (OIT) y 4,5-dicloro-2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona (DCOIT), zeolita de Ag-Zn, N-triclorometiltio-4-ciclohexeno-1,2-dicarboximida, 2,3,5,6-tetracloro-4-(metil-sulfonyl)piridina, 10,10'-oxibisfenoxarsina (OBPA), sales de amonio cuaternario y sales de fosfonio, carbamato de 3-yodo-2-propinil-butilo (IPBC), bencimidazol-2-carbamato de metilo, 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifeniléter, bis-2-piridintiolato-N-óxido de cinc (piritona de cinc) y 1,2-benzoisotiazolin-3-ona, N-butylbenzoisotiazolin-3-ona así como 2-(4-tiazolil)-bencimidazol (tiabendazol).

Cargas

Como cargas pueden mencionarse: carbonato de calcio, dolomita, sulfato de calcio, talco, caolín, mica, feldespato, nefelina, sienita, wollastonita, sulfato de bario, barita, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, negro de humo y grafito.

- 30 *Agentes expansores*

Los agentes expansores son, por ejemplo, compuestos azoicos e hidrazoicos orgánicos, tetrazoles, oxazinas, anhídrido isático, anhídrido N-metilisático, así como carbonato de sodio y bicarbonato de sodio. Se prefieren azodicarbonamida y bicarbonato de sodio así como sus mezclas. Se prefieren muy especialmente anhídrido isático o anhídrido N-metilisático, especialmente en PVC blando o PVC semirrígido.

- 35 *Lubricantes*

Un sistema de estabilizador de acuerdo con la invención puede contener adicionalmente lubricantes. Como lubricantes se tienen en cuenta, por ejemplo: ceras montana, ésteres de ácidos grasos, ceras de PE y de PP, ceras de amida, cloroparafinas, ésteres de glicerol o jabones alcalinotérricos, además cetonas grasas así como combinaciones de los mismos, tal como expone en el documento PS-EP 0.259.783 A1.

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

Plastificantes

- Igualmente como aditivos para el sistema de estabilizador de acuerdo con la presente invención son adecuados los plastificantes orgánicos. Como plastificantes orgánicos se tienen en cuenta, por ejemplo, aquéllos de los grupos siguientes:

- (i) ésteres del ácido ftálico tales como preferentemente ftalato de di-2-etilhexilo, ftalato de di-iso-nonilo y ftalato de di-iso-decilo, que se conocen también por las abreviaturas comunes DOP (ftalato de dioctilo, ftalato de di-2-etilhexilo), DINP (ftalato de diisononilo), DIDP (ftalato de diisodecilo)
- (ii) ésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos, en particular ésteres de ácido adípico, ácido azelaico y ácido sebácico, preferentemente adipato de di-2-etilhexilo y adipato de di-iso-octilo
- (iii) ésteres de ácido trimelítico, por ejemplo, trimelitato de tri-2-etilhexilo, trimelitato de tri-iso-decilo (mezcla), trimelitato de tri-iso-tridecilo, trimelitato de tri-iso-octilo (mezcla) así como trimelitato de trialquilo C₆-C₈, de trialquilo C₆-C₁₀, de trialquilo C₇-C₉ y de trialquilo C₉-C₁₁; abreviaturas comunes son TOTM (trimelitato de trioctilo, trimelitato de tri-2-etilhexilo), TIDTM (trimelitato triisodecilo) y TITDTM (trimelitato de triisotridecilo)

(iv) plastificantes epoxídicos; estos son principalmente ácidos grasos insaturados epoxidados, por ejemplo aceite de soja epoxidado

(v) plastificantes poliméricos: los materiales iniciales más comunes para su preparación son ácidos dicarboxílicos tales como ácido adípico, ftálico, azelaico y sebáico; dioles tales como 1,2-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol y dietilenglicol, (véase tipos ADMEX[®] de Velsicol Corp. y PX-811 de Asahi Denka)

(vi) ésteres del ácido fosfórico: puede encontrarse una definición de estos ésteres en "TASCHENBUCH der Kunststoffadditive" anteriormente mencionado, capítulo 5.9.5, págs. 408 - 412. Los ejemplos de tales ésteres fosfóricos son fosfato de tributilo, fosfato de tri-2-etilbutilo, fosfato de tri-2-etilhexilo, fosfato de tricloroetilo, fosfato de 2-etil-hexil-di-fenilo, fosfato de cresildifenilo, fosfato de resorzina-bis-difenilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo y fosfato de trixilenilo; se prefiere fosfato de tri-2-etilhexilo así como Reofos[®] 50 y 95 (Ciba Spezialitätenchemie)

(vii) hidrocarburos clorados (parafinas)

(viii) hidrocarburos

(ix) monoésteres, por ejemplo oleato de butilo, oleato de fenoxietilo, oleato de tetrahydrofurfurilo y ésteres alquilsulfónicos

(x) ésteres de glicol, por ejemplo benzoatos de diglicol

(xi) ésteres del ácido cítrico, por ejemplo citrato de tributilo y citrato de acetiltributilo, tal como se describen en el documento PS-WO 02/05206

(xii) ésteres perhidroftálicos, perhidroisofálticos y perhidrotereftálicos así como benzoatos de perhidroglicol y perhidrodiglicol; se prefiere ftalato de perhidro-diisononilo (Hexamoll[®] DINCH - fabricante: BASF) tal como se describen en los documentos PS-DE 197.56.913 A1, DE 199.27.977A1, DE 199.27.978 A1 y DE 199.27.979 A1.

(xiii) plastificantes basados en aceite de ricino (Soft-N-Safe[®], fabricante empresa DANISCO)

(xiv) terpolímeros de cetona-etileno-éster Elvaloy[®] KEE, (Elvaloy[®] 741, Elvaloy[®] 742, fabricante empresa DuPont)

Una definición de estos plastificantes y ejemplos de los mismos se indica en "TASCHENBUCH der Kunststoffadditive", R. Gächter/H. Müller, Carl Hanser Verlag, 3ª edición, 1989, capítulo 5.9.6, páginas 412-415, así como en "PVC Technology", W.V. Titow, 4ª edición, Elsevier Publ., 1984, páginas 165-170. Pueden usarse también mezclas de diferentes plastificantes. Los plastificantes pueden usarse en una cantidad de por ejemplo hasta aproximadamente el 99,5 % en peso, en particular hasta aproximadamente el 30 % en peso, hasta aproximadamente el 20 % en peso o hasta aproximadamente el 10 % en peso. En el contexto de una forma de realización preferente de la presente invención asciende el límite inferior para los plastificantes descritos como parte constituyente de los sistemas de estabilizador de acuerdo con la invención a aproximadamente el 0,1 % en peso o más, por ejemplo a aproximadamente el 0,5 % en peso, el 1 % en peso, el 2 % en peso o el 5 % en peso.

Agentes ignífugos y agentes reductores de humo

Como agentes ignífugos se tienen en cuenta en particular en PVC blando preferentemente: hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio y ésteres fenólicos de ácidos fosfóricos oligoméricos o poliméricos. Se prefieren muy especialmente agentes ignífugos a base de nanoarcilla (arcilla organomodificada; véase Beyer, G. Journal of Fire Sciences, 2007, 25, 65-78). Como agentes reductores de humo se usa preferentemente sustancias inorgánicas a base de óxido cinc o de estaño o como (hidroxo)estannato de cinc, molibdato de amonio, molibdato de cinc y borato de cinc u óxidos complejos de magnesio-cinc de fórmula (Mg,Zn)O (documento WO 2008/023249).

Un sistema de estabilizador de acuerdo con la invención puede contener los agentes ignífugos descritos en una cantidad de hasta aproximadamente el 70 % en peso, en particular hasta aproximadamente el 50 % en peso.

Las definiciones y los ejemplos de otros aditivos tales como modificadores de la resistencia al impacto y coadyuvantes de procesamiento, gelificantes, biocidas, desactivadores de metal, agentes antiempañamiento así como compatibilizadores se describen en "Handbuch der Kunststoffadditive", R. Gächter/H. Müller, Carl Hanser Verlag, 3ª edición, 1989, así como 4ª edición 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 edición, 1998. Los modificadores de la resistencia al impacto se describen además con detalle en "Impact Modifiers for PVC", J. T. Lutz/D. L. Dunkelberger, John Wiley & Sons, 1992.

Otro objeto de la invención son composiciones que contienen un polímero que contiene halógeno y un sistema de estabilizador de acuerdo con la invención.

En estas composiciones pueden usarse los componentes **(A) + (B) + (D)**, **(A) + (C) + (D)** y **(A) + (B) + (C) + (D)** para la obtención de la estabilización en el polímero que contiene halógeno de manera conveniente en los siguientes intervalos de concentración:

preferentemente:	(A) de 0,011 a 30 partes en peso
	(B) de 0,001 a 10 partes en peso
	(C) de 0,01 a 10 partes en peso
de manera especialmente preferente:	(A) de 0,05 a 15 partes en peso
	(B) de 0,01 a 5,0 partes en peso
	(C) de 0,01 a 5,0 partes en peso
de manera muy especialmente preferente:	(A) de 0,1 a 10 partes en peso
	(B) de 0,01 a 3,0 partes en peso
	(C) de 0,01 a 3,0 partes en peso

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

5 Además se prefiere que los compuestos de fórmula (A) se encuentren en una cantidad de uso de 0,01 a 3,0 phr, preferentemente de 0,05 a 1,5 phr y de manera especialmente preferente de 0,1 a 1,0 phr.

Adicionalmente, la composición de acuerdo con la invención puede contener lógicamente otros compuestos, que se han mencionado anteriormente como partes constituyentes del sistema de estabilizador de acuerdo con la invención.

10 Otro objeto de la presente solicitud es por tanto una composición que presenta además al menos un compuesto de las clases de sustancias de las zeolitas, hidrotalcitas, dawsonitas y carbonato-hidroxodialuminatos de calcio; sales de calcio o de cinc de ácidos grasos (jabones de calcio o de cinc); polioles y alcoholes de azúcar y/o derivados de 1,4-dihidropiridina (DHP); β-dicetonas o β-cetoésteres lineales o cíclicos y sus sales de calcio, de magnesio o de cinc; ésteres de ácido fosforoso (fosfitos) y aminas estéricamente impedidas; compuestos de glicidilo y ésteres de ácidos grasos epoxidados; antioxidantes, absorbedores UV y blanqueadores ópticos; pigmentos y biocidas; cargas y agentes expansores; lubricantes y plastificantes; agentes ignífugos y agentes reductores de humo; agentes modificadores de la resistencia al impacto y coadyuvantes de procesamiento.

15 Los ejemplos de los polímeros que contienen halógeno estabilizadores son polímeros que contienen cloro, en particular aquéllos de cloruro de vinilo, lo que se prefiere muy especialmente, así como de cloruro de vinilideno, resinas vinílicas que contienen unidades de cloruro de vinilo en su estructura, tales como por ejemplo copolímeros de cloruro de vinilo y ésteres vinílicos de ácidos alifáticos, en particular acetato de vinilo, copolímeros de cloruro de vinilo con ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico y con acrilonitrilo, copolímeros de cloruro de vinilo con compuestos de dieno y ácidos dicarboxílicos insaturados o sus anhídridos, tales como copolímeros de cloruro de vinilo con maleato de dietilo, fumarato de dietilo o anhídrido maleico, polímeros y copolímeros clorados posteriormente de cloruro de vinilo, copolímeros de cloruro de vinilo y de cloruro de vinilideno con aldehídos insaturados, cetonas y otros, tales como acroleína, crotonaldeído, 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 de diclorodiviniléter; polímeros clorados de acetato de vinilo, ésteres poliméricos clorados de ácido acrílico y de ácido acrílico sustituido en posición alfa; polímeros de estirenos clorados, por ejemplo dicloroestireno; cauchos de cloro; polímeros clorados de etileno; polímeros y polímeros clorados posteriormente de clorobutadieno y los copolímeros de los mismos con cloruro de vinilo, cauchos sintéticos y naturales clorados así como mezclas de los polímeros mencionados entre ellos o con otros compuestos polimerizables. En el contexto de esta invención ha de entenderse por PVC también copolímeros de cloruro de vinilo con compuestos polimerizables tales como acrilonitrilo, acetato de vinilo o ABS, pudiéndose tratar de polímeros en suspensión, en masa o en emulsión.

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

35 Además se tienen en cuenta también polímeros de injerto de PVC con EVA, ABS y MBS, así como polímeros de injerto de PVC con PMMA. Los sustratos preferentes son también mezclas de los homopolímeros y copolímeros mencionados anteriormente, en particular homopolímeros de cloruro de vinilo con otros polímeros termoplásticos y/o elastoméricos, en particular mezclas con ABS, MBS, NBR, SAN, EVA, CPE, MBAS, PMA, PMMA, EPDM y polilactonas, en particular del grupo de ABS, NBR, NAR, SAN y EVA. Las abreviaturas usadas para los copolímeros son familiares para el experto y significan lo siguiente: ABS acrilonitrilo-butadieno-estireno; SAN estireno-acrilonitrilo; NBR acrilonitrilo-butadieno; NAR acrilonitrilo-acrilato; EVA etileno-acetato de vinilo. En particular se tienen en cuenta también los copolímeros de estireno-acrilonitrilo basados en acrilato (ASA). Se prefieren como componente en este contexto composiciones poliméricas que contienen como componentes (i) y (ii) una mezcla del 25-75 % en peso de PVC y del 75-25 % en peso de los copolímeros mencionados. Son especialmente importantes como componente 40 composiciones de (i) 100 partes en peso de PVC y (ii) 0-300 partes en peso de ABS y/o ABS modificado con SAN y de 0-80 partes en de los copolímeros NBR, NAR y/o EVA, en particular sin embargo EVA.

Además, se consideran también para la estabilización en el contexto de esta invención en particular materiales reciclados de polímeros que contienen cloro, tratándose en este caso de los polímeros descritos en más detalle anteriormente que han sufrido un daño en el procesamiento, uso o almacenamiento. Se prefiere especialmente material reciclado de PVC. Un uso adicional de las combinaciones de estabilizadores de acuerdo con la invención se basa en que pueden conferir propiedades antiestáticas al artículo acabado de PVC rígido o blando. De esta manera es posible reducir el uso de antiestáticos costosos. Para esta aplicación se prefiere PVC blando o PVC semirrígido.

Otro objeto de la invención son artículos tales como artículos de uso (artículos útiles) que contienen una composición de acuerdo con la invención y el polímero que contiene halógeno.

Se prefiere también el uso de artículos de uso que se caracterizan por una estructura de espuma especialmente fina. Es el caso de PVC rígido, PVC blando y PVC semirrígido. Este aspecto es especialmente importante en el caso de papel tapiz y suelos de PVC blando. Normalmente se requieren compuestos de metales pesados tales como estabilizadores de Zn o Sn como aceleradores para lograr una espuma fina. Se ha encontrado de manera sorprendente que complejos internos de TEA ejercen una acción aceleradora sobre el anhídrido isático o el anhídrido N-metilisático, lo que garantiza la obtención de una estructura de espuma fina.

Es también sorprendente que las propiedades de resistencia eléctrica de un artículo de uso que contiene complejos internos de TEA como un componente se mejoran drásticamente, lo que resulta favorable en particular en el caso de la fabricación de cables y aislantes y en aplicaciones en el sector de los semiconductores.

Además, estos artículos (principalmente cables) se cortan mejor, siempre que estén estabilizados de manera libre de cinc, en el almacenamiento en agua puesto que las formulaciones no contienen jabones de cinc y por consiguiente no se produce cloruro de cinc durante el procesamiento que, después de migración hacia la superficie de plástico, empeora los valores eléctricos.

Además, en el caso de aplicaciones sensibles al cinc, principalmente en el ámbito de PVC blando (por ejemplo películas, revestimiento para techos) que requieren absolutamente de una dotación biocida, pueden añadirse fungicidas que contienen cinc, lo que de lo contrario está muy limitado mediante el uso de estabilizadores de calcio-cinc.

Los compuestos que pueden usarse conjuntamente así como los polímeros que contienen halógeno son conocidos en términos generales por el experto y se describen con detalle en "HANDBUCH DER KUNSTSTOFFADDITIVE", R. Gächter/H. Müller, Carl Hanser Verlag, 3ª edición, 1989 y 4ª edición, 2001, en los documentos DE 197.41.778 A1 y EP 0.967.245 A1, a los que se hace referencia de manera explícita por el presente documento.

La estabilización de acuerdo con la invención es adecuada en particular tanto para composiciones de polímeros que contienen halógeno, que representan composiciones no plastificadas o libres de plastificantes o esencialmente libres de plastificantes, como para composiciones plastificadas. Se prefieren especialmente aplicaciones en PVC rígido o PVC semirrígido.

Las composiciones de acuerdo con la invención son adecuadas en particular en forma de formulaciones duras, para cuerpos huecos (botellas), láminas de envasado (láminas de embutición profunda), láminas sopladas, láminas "Crash Pad" (automóviles), tubos, espumas, perfiles pesados (marcos de ventana), perfiles de pared ligeros, perfiles para la construcción, láminas, envases tipo blíster (también fabricados según el procedimiento Luvitherm), perfiles, zócalos, herrajes, láminas para oficina, tubos de margarina, envases para chocolates y carcasas para aparatos, aislantes, carcasas para ordenadores y componentes de electrodomésticos así como para aplicaciones electrónicas, en particular en el sector de los semiconductores. Éstas son muy especialmente adecuadas para la fabricación de perfiles para ventanas con alto nivel de blancura y brillo superficial.

Otras composiciones preferentes en forma de formulaciones semirrígidas y blandas son adecuadas para la envoltura de cables, el aislamiento de cables, láminas decorativas, láminas para techo, espumas, láminas agroquímicas, tuberías, perfiles de obturación, suelos, papel tapiz, piezas de automóviles, láminas flexibles, piezas de moldeo por inyección (moldeo por soplado), láminas para oficina y láminas para marquesinas infladas con aire. Los ejemplos para el uso de composiciones de acuerdo con la invención como plastisoles son juguetes (moldeo rotacional), cuero sintético, suelos, revestimientos textiles, papel tapiz, revestimientos de bobinas y protección anticorrosiva de los bajos de vehículos. Los ejemplos de aplicaciones de PVC sinterizado de las composiciones de acuerdo con la invención son acabados blandos, moldeo rotacional y revestimientos de bobinas así como en E-PVC para láminas fabricadas según el procedimiento Luvitherm. Para detalles con respecto a esto véase "KUNSTSTOFFHANDBUCH PVC", tomo 2/2, W. Becker/H. Braun, 2ª edición. 1985, Carl Hanser Verlag, pág. 1236-1277.

Otro objeto de la presente invención es el uso de un sistema de estabilizador de acuerdo con la invención para la estabilización de un polímero que contiene halógeno así como el uso de una composición de acuerdo con la invención para la fabricación de un artículo de acuerdo con la invención.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la estabilización de un polímero que contiene halógeno, que contiene la etapa

- añadir un sistema de estabilizador de acuerdo con la invención al polímero que contiene halógeno.

Parte experimental

I. Fabricación de las hojas de caucho homogenizado:

5 Las mezclas secas preparadas según la tabla 1.1 (R-1 y R-2) así como 2.1 (R-3, R-4, R-5 y R-6) se plastifican en una laminadora medidora de laboratorio Collin (modelo: W100E, BJ: 2005, empresa COLLIN) respectivamente durante 5 minutos (diámetro del cilindro: 110 mm, 10 rpm, rozamiento: -10 %) a la temperatura indicada. Las láminas así obtenidas (espesor de 0,3 mm) se alimentan a otras mediciones.

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

10 La DHC es una medida de la separación de HCl de PVC, que tiene lugar con carga térmica. El ácido clorhídrico separado se lava con gas nitrógeno en un recipiente con agua destilada y allí se mide el aumento de la conductividad en microsiemens por centímetro ($\mu\text{S}/\text{cm}$). Como números característicos sirven los correspondientes valores de minutos [min], que se resumen a modo de tabla. Cuanto más largo sea el intervalo de tiempo a determinadas temperaturas para conseguir una determinada conductividad, más termoestable es la muestra de PVC.

15 Tipo de aparato: PVC Thermomat 763 (empresa Metrohm)

Las mediciones se realizan según la norma DIN 53381 parte 1, procedimiento B: medición de la conductividad.

Parámetro:	Peso inicial de la muestra:	500 6 0,5 mg (recorte de la hoja de caucho homogeneizado)
	Temperatura:	$^{\circ}\text{C}$ (tal como se indica en los ejemplos)
	Flujo:	7 l/h (nitrógeno 5.0)
	Volumen de absorción:	60 ml (agua completamente desalinizada)
	Evaluación:	t_{10} , t_{50} y t_{200} (conductividad de 10, 50 y 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ - indicación en valores de minutos)

III. Realización de la prueba de calor estático (SHT):

20 De las hojas de caucho homogeneizado fabricadas según I se cortan tiras de prueba (15 mm x 15 mm). Éstas se cargan en un horno de prueba METRASTAT IR 700 (DR. STAPFER GmbH, Düsseldorf) a la temperatura indicada hasta obtener la decoloración significativa. A continuación se determina el valor YI (*Yellowness-Index*, índice de amarilleado) según la norma DIN 53381 con un aparato medidor del color Spectro-Guide (empresa BYK-GARDNER) y se compara con el valor YI de la hoja de caucho homogeneizada no cargada (valor de minutos cero). Los resultados se resumen a modo de tabla. Cuanto más pequeño sea el valor YI en un momento indicado, mejor es el comportamiento de color.

25 **Ejemplo 1: (PVC blando, formulación para cables):**

Se prepararon las siguientes mezclas secas (tabla 1.1) (peso inicial en partes en peso):

Tabla 1.1: Formulaciones

Componentes	(R-1)	(R-2)
PVC (Vinnolit S4170), valor K = 70	100	100
Plastificante ¹⁾ (DINP)	50	50
Creta ²⁾ (Polcarb 50 SV)	50	50
Antioxidante ³⁾ (BPA)	0,43	0,43
estearato de cinc ⁴⁾	-	1,0
DMAU ⁵⁾ (B2)	0,4	-
TEAP 50 ⁶⁾	0,32	-
dióxido de calcio-magnesio ⁷⁾ (A3)	2,57	-
Sorbacid 911 ⁸⁾	-	2,57
Total de cantidad de estabilizador	3,72	4,0

(continuación)

Componentes	(R-1)	(R-2)
1) ftalato de diisononilo, de BASF 2) de IMERYS 3) bisfenol A, de ALDRICH 4) de ALDRICH 5) 6-amino-1,3-dimetiluracilo, de ALDRICH 6) Catena- μ -2,2',2''-nitrilotrisetanol-perclorato de sodio (50 % de sustancia activa, producto propio) 7) CeM-iX_115, de BENE_FIT Systems GmbH & Co. KG, Hirschau, DE 8) de SÜD-CHEMIE (correspondiente a Alcamizer 1)		

La formulación (R-1) es de acuerdo con la invención (libre de cinc), dado que contiene **(A3)** + **(B2)**, la comparación (R-2) es un estabilizador a base de cinc no de acuerdo con la invención.

Las formulaciones (R-1) y (R-2) presentan los siguientes valores de DHC (tabla 1.2):

5 **Tabla 1.2: valores de DHC (200 °C) según II, hoja de caucho homogeneizado: 190 °C según I**

Conductividad [μ S/cm]	(R-1) [Min]	(R-2) [Min]
10	148	97
50	176	116
200	244	147

Si se compara (R-1) con (R-2), entonces puede determinarse una mejora significativa con respecto a la formulación que contiene cinc no de acuerdo con la invención (R-2) (paso a valores de minutos más altos), es decir la estabilidad térmica se ha mejorado claramente.

La comprobación de las formulaciones (R-1) y (R-2) mostró en **SHT** el siguiente resultado (tabla 1.3):

10 **Tabla 1.3: SHT (190 °C) según III**

Tiempo [min]	(R-1) [YI]	(R-2) [YI]
3	23,5	25,0
6	23,4	26,5
9	23,5	27,0
12	23,7	27,6
15	24,0	28,1
18	24,1	28,2
21	24,4	28,7
24	24,7	29,7
27	25,1	30,1
30	25,2	30,6
33	25,5	31,4
36	26,0	32,1
39	26,4	33,1
42	26,9	33,6
45	27,6	34,9
48	28,3	36,0
51	29,0	36,4
54	30,0	37,2
57	31,1	37,5
60	31,7	39,6

5 Tal como es evidente, la combinación de acuerdo con la invención (R-1) muestra valores de color mejorados en comparación con la formulación que contiene cinc no de acuerdo con la invención (R-2), en relación al color inicial AF (hasta 20 min), comportamiento del color FH (hasta 40 min) y estabilidad a largo plazo LZ (hasta 60 min). Esto significa que la formulación de acuerdo con la invención (R-1) es superior en la actividad de manera unívoca a la formulación que contiene cinc no de acuerdo con la invención (R-2), aunque la cantidad de estabilizador en (R-1) con 3,72 partes es claramente más baja que en (R-2) con 4,0 partes.

Ejemplo 2: (PVC duro, formulación para ventanas):

Se prepararon las siguientes mezclas secas (tabla 2.1):

Tabla 2.1: Formulaciones

Componentes	(R-3)	(R-4)	(R-5)	(R-6)
PVC (Vinnolit S3268) valor K = 68	94	94	94	94
PVC ⁹⁾ (Vinnolit K 707)	12	12	12	12
Creta (Omyalite 95T)	6	6	6	6
Dióxido de titanio (Kronos 2220)	4	4	4	4
Lubricante ¹⁰⁾ (LOXIOL G60)	0,6	0,6	0,6	0,6
Lubricante ¹¹⁾ (LOXIOL G22)	0,1	0,1	0,1	0,1
Lubricante ¹²⁾ (Licowax WE 4 P)	0,2	0,2	0,2	0,2
Lubricante ¹³⁾ (Licowax PE 520)	0,2	0,2	0,2	0,2
Irganox 1010 ¹⁴⁾	0,15	0,15	0,15	0,15
DMAU ⁵⁾ (B2)	0,4	-	-	-
TEAP 50 ⁶⁾	0,32	-	-	-
THEIC ¹⁵⁾ (B1)	0,3	0,31	0,31	0,31
dióxido de calcio-magnesio ⁷⁾ (A3)	1,6	-	0,82	0,62
Alcamizer 1 ¹⁶⁾ (C)	-	0,82	-	0,20
acetilacetato de calcio ¹⁷⁾	-	0,3	0,3	0,3
laurato de cinc ¹⁸⁾	-	0,75	0,75	0,75
estearato de calcio ¹⁹⁾	0,6	0,68	0,68	0,68
⁹⁾ modificado a resistencia elevada a los choques a base de poliacrilato (PA) (PVC:PA = 1:1) ^{10), 11)} de COGNIS-OLEOCHEMICALS ^{12), 13)} de CLARIANT ¹⁴⁾ de CIBA SPEZIALITÄTENCHEMIE ¹⁵⁾ trishidroxietilisocianurato, de ALDRICH ¹⁶⁾ de KYOWA CHEMICAL ¹⁷⁾ de MCC Chemiehandel, Hamburgo ^{18), 19)} de PETER GREVEN Fettchemie				

10 La formulación (R-3) es de acuerdo con la invención y libre de cinc, dado que contiene **(A3) + (B1) + (B2)**. Las formulaciones (R-5) y (R-6) son igualmente de acuerdo con la invención pero contienen cinc, dado que contienen **(A3) + (B1)** o **(A3) + (B1) + (C)**. La comparación no de acuerdo con la invención (R-4) igualmente contiene cinc. (R-4) corresponde en su composición a un estabilizador de calcio-cinc habitual en el comercio.

15 Las formulaciones (R-3) a (R-6) muestran los siguientes valores de DHC (tabla 2.2):

Tabla 2.2: valores de DHC (200 °C) según II, hoja de caucho homogeneizado: 195 °C según 1

Conductividad [μS/cm]	(R-3) [min]	(R-4) [min]	(R-5) [min]	(R-6) [min]
10	75	36	47	49
50	97	40	66	62
200	119	50	80	74

ES 2 554 180 T3

Tal como es evidente, las formulaciones que contienen cinc de acuerdo con la invención (R-5) y (R-6) muestran una mejora significativa con respecto a la comparación (R-4), que igualmente contiene cinc, en relación a los valores de 10, 50 y 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$. La actividad de la formulación de acuerdo con la invención libre de cinc (R-3) debe calificarse como excelente.

- 5 La comprobación de las formulaciones (R-3) a (R-6) mostró en SHT el siguiente resultado (tabla 2.3):

Tabla 2.3: SHT (190 °C) según III

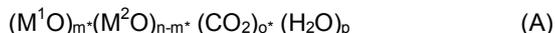
Tiempo [min]	(R-3) [YI]	(R-4) [YI]	(R-5) [YI]	(R-6) [YI]
0	0,5	2,4	1,6	1,1
3	0,5	3,6	1,6	1,5
6	0,5	4,0	2,1	1,6
9	0,5	4,3	1,9	2,1
12	0,4	4,6	1,8	1,9
15	0,8	5,2	2,5	2,5
18	0,9	6,4	2,7	2,7
21	1,1	7,3	3,8	3,4
24	1,5	9,1	4,0	3,7
27	1,9	10,4	4,9	4,3
30	2,4	12,1	6,5	5,1
33	3,3	13,7	8,7	5,8
36	4,3	16,8	11,6	6,9
39	5,3	18,3	14,8	7,9
42	6,4	20,2	18,3	9,3
45	7,7	22,7	23,2	10,9
48	8,8	24,7	26,7	13,6
51	10	27,4	29,1	16,8
54	11,2	31,2	32,1	20,5
57	12,6	33,0	34,0	23,5
60	13,9	32,9	35,3	27,5

- 10 Tal como puede deducirse, las formulaciones que contienen cinc de acuerdo con la invención (R-5) y (R-6) muestran una mejora significativa, con respecto a la comparación que contiene igualmente cinc (R-4), en AF, FH y LZ (valores YI más bajos), lo que pudo realizarse mediante el intercambio completo o parcial de Alcamizer 1 por dióxido de calcio-magnesio (con equiponderancia).

La actividad de la formulación libre de cinc de acuerdo con la invención (R-3) es excelente al igual que en el ejemplo 1.

REIVINDICACIONES

1. Sistema de estabilizador para polímeros que contienen halógeno, que contiene una cal de doble carbonato alcalinotérreo de fórmula (A)



5 con

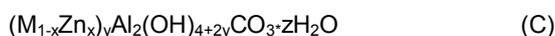
M^1 y M^2 = distintos metales alcalinotérreos;
 $m = 0,9$ a $1,1$;
 $n = 1,9$ a $2,1$ y $p = 0$ a $2,1$ o
 $n = 3,9$ a $4,1$ y $p = 0$ a $4,1$;
 $o = 0$ a $1,1$

10

y al menos uno de los compuestos seleccionados del grupo que está constituido por (B) y (C) en el que

(B) es al menos un compuesto orgánico que contiene nitrógeno seleccionado del grupo que está constituido por (B1) y (B2), siendo (B1) una alcanolamina terciaria y (B2) una enamina o una urea y (C) es un aluminohidroxocarbonato alcalinotérreo de fórmula (C)

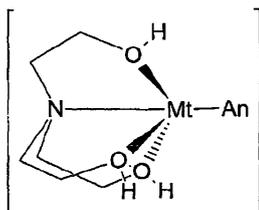
15



con M = magnesio o/y calcio; $x = 0$ a $0,5$; $y = 2$ a 8 y $z = 0$ a 12 ,

así como además

catena- μ -2,2',2''-nitrilotrisetanol-perclorato(triflato) de sodio o de litio con la siguiente unidad monomérica:



20

en la que $Mt = Li$ o Na ; $An = OClO_3$ o $OS(O_2)CF_3$ o percloratos (triflatos) de litio o de sodio en forma disuelta o soportada.

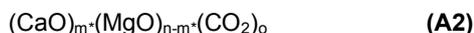
2. Sistema de estabilizador según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la cal de doble carbonato alcalinotérreo (A) es una cal viva de huntita de fórmula (A1)



25

con $m = 0,9$ a $1,1$; $n = 3,9$ a $4,1$ y $o = 0$ a $1,1$.

3. Sistema de estabilizador según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la cal de doble carbonato alcalinotérreo (A) es una cal viva de dolomita de fórmula (A2)



con $m = 0,9$ a $1,1$; $n = 1,9$ a $2,1$ y $o = 0$ a $1,1$.

30

4. Sistema de estabilizador según la reivindicación 3, **caracterizado porque** la cal viva de dolomita es un dióxido de calcio-magnesio de fórmula $CaMgO_2$ (A3) o un óxido-carbonato de calcio-magnesio de fórmula $MgO \cdot CaCO_3$ (A4).

5. Sistema de estabilizador según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque (B1)** es al menos una trialcanolamina, una amina de ácido graso-bis-alcohol o un trisalcohol-isocianurato.

35

6. Sistema de estabilizador según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque (B2)** es al menos un aminouracilo sustituido, un éster de ácido aminocrotónico o una urea sustituida.

7. Sistema de estabilizador según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque (C)** es al menos un aluminohidroxocarbonato de magnesio o un aluminohidroxocarbonato de magnesio-cinc (C1) o un carbonato-hidroxodialuminato de calcio (C2).

40

8. Sistema de estabilizador según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** al menos un compuesto (A), (A1), (A2), (A3) y (A4) se encuentra en forma revestida.

9. Composición que contiene un polímero que contiene halógeno y un sistema de estabilizador según una de las reivindicaciones 1 a 8.

5 10. Composición según la reivindicación 9, **caracterizada porque** con respecto a 100 partes en peso de polímero que contiene halógeno están contenidas de 0,05 a 10 partes en peso del compuesto **(A)** y de 0,05 a 10 partes en peso de los compuestos **(B1)** o/y **(B2)** y/o de 0,005 a 9 partes en peso del compuesto **(C)**.

11. Procedimiento para la estabilización de un polímero que contiene halógeno, que comprende la etapa

- añadir un sistema de estabilizador según una de las reivindicaciones 1 a 8 al polímero que contiene halógeno.

12. Artículo de uso que contiene un polímero que contiene halógeno, que está estabilizado mediante un sistema de estabilizador según una de las reivindicaciones 1 a 8.