

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 243**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/58 (2006.01)
C07F 7/22 (2006.01)
C09K 15/12 (2006.01)
C09K 15/32 (2006.01)
C08K 5/37 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.07.2014** **PCT/US2014/046743**
87 Fecha y número de publicación internacional: **12.02.2015** **WO15020762**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.07.2014** **E 14747246 (8)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2017** **EP 3030610**

54 Título: **Estabilizante térmico para polímeros que contienen halógeno**

30 Prioridad:

08.08.2013 US 201361863839 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.08.2017

73 Titular/es:

GALATA CHEMICALS LLC (100.0%)
464 Heritage Road, Suite A1
Southbury, CT 06488, US

72 Inventor/es:

FRENKEL, PETER;
DENOUX, MICHAEL;
MINEO, GARRETT y
DI MAIO, ANTHONY, JOSEPH

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 628 243 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

Estabilizante térmico para polímeros que contienen halógeno

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a composiciones de estabilizante térmico de organoestaño. Más particularmente, la presente invención se refiere a composiciones de estabilizante térmico para polímeros que contienen halógeno que tienen alta eficacia y baja toxicidad, que contienen compuestos de di, mono y trialquilestaño y un tioéster.

10

Antecedentes de la invención

Los polímeros que contienen halógeno, tales como poli(cloruro de vinilo) (PVC), son algunos de los plásticos más ampliamente usados a nivel mundial. En particular, el PVC se usa ampliamente en aplicaciones tales como tubos y accesorios para tubos, películas y láminas, pavimento, cables y perfiles de construcción. Sin embargo, el PVC se puede descomponer durante el procesamiento, tras calentamiento o por exposición prolongada a la luz solar debido a la pérdida de HCl del polímero, dando como resultado decoloración y fragilización. Se conoce que los estabilizantes de alquilestaño son particularmente eficaces en la prevención de la decoloración de polímeros que contienen halógeno a temperaturas elevadas, por ejemplo, "PVC Degradation and Stabilization", Wypich, George; ChemTec, Toronto 2008. "Handbook of Vinyl Formulating", 2ª edición; Grossman, Richard F.; Wiley & Sons, 2008. "PVC Handbook"; Wilkes, Charles E., *et al.*; Hanser, Cincinnati 2005. Sin embargo, también se conoce que los estabilizantes de alquilestaño tienen niveles variables de toxicidad, así como diferentes características de volatilidad y eficacia. Estas características son consideraciones importantes cuando se selecciona un estabilizante puesto que la toxicidad general está relacionada no solo con la cantidad específica del estabilizante y el estaño usada en los compuestos de PVC sino también con su volatilidad. Esto correlaciona directamente con el nivel de exposición del personal durante la manipulación y el procesamiento del estabilizante de alquilestaño del PVC estabilizado con esos materiales. Existe la necesidad de composiciones que contienen halógeno que contienen productos térmicos de alquilestaño que sean no solo estabilizantes eficaces, sino que tengan un impacto toxicológico reducido.

25

Se han usado varios enfoques en el esfuerzo de desarrollar estabilizantes térmicos de organoestaño adecuados para polímeros que contienen halógeno. Estos enfoques incluyen: A) preparación de estabilizantes de monoalquilestaño mientras se minimiza el contenido de compuestos tanto de dialquil como de trialquilestaño; B) preparación de mezclas de éster de mercaptoacetato de mono/dialquilestaño, donde el grupo alquilo contiene 12 átomos de carbono, y el ligando éster de mercaptoacetato se obtiene con n-alcoholes que contienen 8 átomos de carbono o menos; y C) preparación de mezclas de éster de mercaptoacetato de mono/dialquilestaño, donde el grupo alquilo contiene 12 átomos de carbono, y el ligando éster de mercaptoacetato se obtiene con n-alcoholes que contienen más de 8 átomos de carbono.

35

El documento de Patente EP 2123659 desvela compuestos de monoalquilestaño de alta pureza que contienen compuestos de monoalquilestaño de un 95-99,99 % de pureza, que tienen un 0,01-0,5 % de compuestos de dialquilestaño y un 0,01-0,5 % de compuestos de trialquilestaño, y un proceso para preparar los compuestos de monoalquilestaño de alta pureza. Los estabilizantes térmicos se usan en polímeros que contienen cloro, compuestos químicos de revestimiento de vidrio, catalizadores y artículos que comprenden al menos un polímero y el compuesto de monoalquilestaño de alta pureza.

45

El documento de Patente de Estados Unidos 8.198.352 es una versión modificada del documento de Patente EP 2123659, donde la pureza de los compuestos de monoalquilestaño varía de un 85 a un 99,999 %, y los compuestos de di y trialquilestaño están presentes en un 0,001-10 % y un 0,001-5 %, respectivamente.

50

El documento de Patente de Estados Unidos 4.496.490 desvela la preparación de estabilizantes térmicos de mercaptoacetato de monoocilestaño de alta pureza partiendo de cloruro de monoocilestaño de un 99,2 % de pureza. Aunque el producto contenía hasta un 5 % de iso-octilmercaptoacetato de triocilestaño, no se informó la presencia de compuestos de dioctilestaño en el producto final.

55

El documento de Patente de Estados Unidos 4.193.913 desvela estabilizantes de monoalquilestaño de alta pureza preparados usando cloruros de monometil, monobutil o monoocilestaño como materiales de partida, y haciéndolos reaccionar con ésteres de mercaptoacetato. No se especificó la pureza de los cloruros.

60

El documento de Patente EP 1743898 desvela la preparación de cloruros de mono y dialquilestaño. Aunque se abstuvo cloruro de dioctilestaño con una pureza de más de un 98 %, no se midió la pureza del cloruro de monoalquilestaño.

65

El documento de Patente EP 1225177 desvela la preparación de haluros de monoalquilestaño con un rendimiento de más de un 60 % usando una diversidad de catalizadores. Sin embargo, no se midió la pureza de los productos obtenidos.

El documento de Patente GB 1510973 desvela la preparación de estabilizantes de mercaptoacetato de mono-octilestaño usando cloruro de mono-octilestaño de un 99,2 % de pureza. La pureza del estabilizante de mono-octilestaño preparado no se midió o desveló.

Los documentos de Patente EP 2123659, US 8.198.352, US 4.496.490 y 4.193.913 también desvelan que los estabilizantes de mono-octilestaño son de baja toxicidad. Sin embargo, se debería observar que los estabilizantes de monoalquilestaño de alta pureza son de bajo contenido de estaño (véase la Tabla 1) y, por lo tanto, ineficaces en términos de proporcionar una estabilidad térmica adecuada a largo plazo al PVC en comparación con las mezclas sinérgicas que contienen mercaptoacetatos de mono y dialquilestaño.

Tabla 1.

Contenido de estaño calculado de mono y di-2-etilhexil mercaptoacetatos de seleccionados		
2-Etilhexil mercaptoacetatos de mono/dialquilestaño	Peso molecular	% de estaño
tris(2-Etilhexil mercaptoacetato) de monometilestaño	744	16,0
bis(2-Etilhexil mercaptoacetato) de dimetilestaño	555	21,4
tris(2-Etilhexil mercaptoacetato) de monobutilestaño	786	15,1
bis(2-Etilhexil mercaptoacetato) de dibutilestaño	640	18,6
tris(2-Etilhexil mercaptoacetato) de mono-octilestaño	842	14,1
bis(2-Etilhexil mercaptoacetato) de dioctilestaño	752	15,8

El documento de Patente de Estados Unidos 4.988.750 desvela la preparación de un estabilizante térmico que comprende una mezcla 60/40 de éster de mercaptoacetato de mono y didodecilestaño, donde los alcoholes usados para obtener el ligando de mercaptoacetato contenían 8 átomos de carbono.

El documento de Patente de Estados Unidos 3.769.263 desvela ésteres de mercaptoacetato y mercaptopropionato de dibutilestaño que se usan como coestabilizantes, donde los ligandos mercaptoéster se obtuvieron a partir de alcoholes que contenían 12 y 18 átomos de carbono.

No obstante, existe la continua necesidad de estabilizantes térmicos de organoestaño para polímeros que contienen halógeno que tengan buena eficacia y reducido impacto toxicológico durante la manipulación de los estabilizantes y el procesamiento del PVC estabilizado con esos materiales. Inesperadamente, se ha descubierto que las composiciones de estabilizante térmico que comprenden mezclas particulares de compuestos de di, mono y trimetilestaño y un tioéster proporcionan excelente estabilidad térmica para polímeros que contienen halógeno, mientras también poseen impacto toxicológico reducido que surge de la menor volatilidad de los estabilizantes.

Sumario de la invención

En una realización, la invención se refiere a una composición de estabilizante que comprende: (i) de un 44,500 % a un 93,990 % en peso de al menos un compuesto de dimetilestaño de fórmula $(CH_3)_2Sn(S(CH_2)_mCOOR_1)_2$ en la que R_1 es un grupo alquilo C_{10} - C_{20} lineal, ramificado o cíclico y m es 1 o 2, que contiene opcionalmente insaturaciones en forma de dobles o triples enlaces; (ii) de un 3,000 % a un 40,000 % en peso de al menos un compuesto de monometilestaño de fórmula $CH_3Sn(S(CH_2)_nCOOR_2)_3$ en la que R_2 es un grupo alquilo C_{10} - C_{20} lineal, ramificado o cíclico y n es 1 o 2, que contiene opcionalmente insaturaciones en forma de dobles o triples enlaces; (iii) de un 0,010 % a un 0,500 % en peso de al menos un compuesto de trimetilestaño de fórmula $(CH_3)_3Sn(S(CH_2)_pCOOR_3)_3$ en la que R_3 es un grupo alquilo C_{10} - C_{20} lineal, ramificado o cíclico y p es 1 o 2, que contiene opcionalmente insaturaciones en forma de dobles o triples enlaces; y (iv) de un 3,000 % a un 15,000 % en peso de al menos un tioéster de fórmula $HS(CH_2)_qCOOR_4$ en la que R_4 es un grupo alquilo C_{10} - C_{20} lineal, ramificado o cíclico y q es 1 o 2, que contiene opcionalmente insaturaciones en forma de dobles o triples enlaces.

En otra realización, la invención se refiere a una composición estabilizada que comprende una composición de estabilizante y un polímero que contiene halógeno. La composición de estabilizante comprende: (i) de un 44,500 % a un 93,990 % en peso de al menos un compuesto de dimetilestaño de fórmula $(CH_3)_2Sn(S(CH_2)_mCOOR_1)_2$ en la que R_1 es un grupo alquilo C_{10} - C_{20} lineal, ramificado o cíclico y m es 1 o 2, que contiene opcionalmente insaturaciones en forma de dobles o triples enlaces; (ii) de un 3,000 % a un 40,000 % en peso de al menos un compuesto de monometilestaño de fórmula $CH_3Sn(S(CH_2)_nCOOR_2)_3$ en la que R_2 es un grupo alquilo C_{10} - C_{20} lineal, ramificado o cíclico y n es 1 o 2, que contiene opcionalmente insaturaciones en forma de dobles o triples enlaces; (iii) de un 0,010 % a un 5,000 % en peso de al menos un compuesto de trimetilestaño de fórmula $(CH_3)_3Sn(S(CH_2)_pCOOR_3)_3$ en la que R_3 es un grupo alquilo C_{10} - C_{20} lineal, ramificado o cíclico y p es 1 o 2, que contiene opcionalmente insaturaciones en forma de dobles o triples enlaces; y (iv) de un 3,000 % a un 15,000 % en peso de al menos un tioéster de fórmula $HS(CH_2)_qCOOR_4$ en la que R_4 es un grupo alquilo C_{10} - C_{20} lineal, ramificado o cíclico y q es 1 o 2, que contiene opcionalmente insaturaciones en forma de dobles o triples enlaces, estando presente la composición de estabilizante en una cantidad de 0,01 a 10 partes en peso por 100 partes en peso del polímero que contiene halógeno.

En aún otra realización, la invención se refiere a un proceso que comprende combinar una composición de estabilizante con un polímero que contiene halógeno. La composición de estabilizante comprende (i) de un 44,500 % a un 93,990 % en peso de al menos un compuesto de dimetilestaño de fórmula $(CH_3)_2Sn(S(CH_2)_mCOOR_1)_2$ en la que R_1 es un grupo alquilo C_{10} - C_{20} lineal, ramificado o cíclico y m es 1 o 2, que contiene opcionalmente insaturaciones en forma de dobles o triples enlaces; (ii) de un 3,000 % a un 40,000 % en peso de al menos un compuesto de monometilestaño de fórmula $CH_3Sn(S(CH_2)_nCOOR_2)_3$ en la que R_2 es un grupo alquilo C_{10} - C_{20} lineal, ramificado o cíclico y n es 1 o 2, que contiene opcionalmente insaturaciones en forma de dobles o triples enlaces; (iii) de un 0,010 % a un 0,500 % en peso de al menos un compuesto de trimetilestaño de fórmula $(CH_3)_3Sn(S(CH_2)_pCOOR_3)$ en la que R_3 es un grupo alquilo C_{10} - C_{20} lineal, ramificado o cíclico y p es 1 o 2, que contiene opcionalmente insaturaciones en forma de dobles o triples enlaces; y (iv) de un 3,000 % a un 15,000 % en peso de al menos un tioéster de fórmula $HS(CH_2)_qCOOR_4$ en la que R_4 es un grupo alquilo C_{10} - C_{20} lineal, ramificado o cíclico y q es 1 o 2, que contiene opcionalmente insaturaciones en forma de dobles o triples enlaces.

Descripción detallada de la invención

En una realización, la invención se refiere a una composición de estabilizante que comprende:

- i. de un 44,500 % a un 93,990 % en peso de al menos un compuesto de dimetilestaño de fórmula $(CH_3)_2Sn(S(CH_2)_mCOOR_1)_2$ en la que R_1 es un grupo alquilo C_{10} - C_{20} lineal, ramificado o cíclico y m es 1 o 2, que contiene opcionalmente insaturaciones en forma de dobles o triples enlaces;
- ii. de un 3,000 % a un 40,000 % en peso de al menos un compuesto de monometilestaño de fórmula $CH_3Sn(S(CH_2)_nCOOR_2)_3$ en la que R_2 es un grupo alquilo C_{10} - C_{20} lineal, ramificado o cíclico y n es 1 o 2, que contiene opcionalmente insaturaciones en forma de dobles o triples enlaces;
- iii. de un 0,010 % a un 0,500 % en peso de al menos un compuesto de trimetilestaño de fórmula $(CH_3)_3Sn(S(CH_2)_pCOOR_3)$ en la que R_3 es un grupo alquilo C_{10} - C_{20} lineal, ramificado o cíclico y p es 1 o 2, que contiene opcionalmente insaturaciones en forma de dobles o triples enlaces; y
- iv. de un 3,000 % a un 15,000 % en peso de al menos un tioéster de fórmula $HS(CH_2)_qCOOR_4$ en la que R_4 es un grupo alquilo C_{10} - C_{20} lineal, ramificado o cíclico y q es 1 o 2, que contiene opcionalmente insaturaciones en forma de dobles o triples enlaces.

En la composición de estabilizante, R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son preferentemente grupos alquilo saturados. Preferentemente, R_1 , R_2 , R_3 y R_4 se seleccionan independientemente entre decilo, dodecilo, tetradecilo u octadecilo. Más preferentemente, R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son iguales. Lo más preferentemente, R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son tetradecilo.

Las composiciones de estabilizante de la presente materia objeto proporcionan una excelente volatilidad. Por lo general, la volatilidad de la composición de estabilizante no es mayor de un 1,0 % en peso. Preferentemente, la volatilidad de la composición de estabilizante no es mayor de un 0,5 % en peso.

La composición de estabilizante de la presente materia objeto también demuestra una alta eficacia de estabilización con respecto al contenido de estaño. Por lo general, la composición de estabilizante tiene un comienzo de temperatura de descomposición de al menos 240 °C con un contenido total de estaño no mayor de un 15,0 % en peso.

En otra realización, la presente invención se refiere a una composición estabilizada que comprende:

(A) una composición de estabilizante que comprende:

- i. de un 44,500 % a un 93,990 % en peso de al menos un compuesto de dimetilestaño de fórmula $(CH_3)_2Sn(S(CH_2)_mCOOR_1)_2$ en la que R_1 es un grupo alquilo C_{10} - C_{20} lineal, ramificado o cíclico y m es 1 o 2, que contiene opcionalmente insaturaciones en forma de dobles o triples enlaces;
- ii. de un 3,000 % a un 40,000 % en peso de al menos un compuesto de monometilestaño de fórmula $CH_3Sn(S(CH_2)_nCOOR_2)_3$ en la que R_2 es un grupo alquilo C_{10} - C_{20} lineal, ramificado o cíclico y n es 1 o 2, que contiene opcionalmente insaturaciones en forma de dobles o triples enlaces;
- iii. de un 0,010 % a un 0,500 % en peso de al menos un compuesto de trimetilestaño de fórmula $(CH_3)_3Sn(S(CH_2)_pCOOR_3)$ en la que R_3 es un grupo alquilo C_{10} - C_{20} lineal, ramificado o cíclico y p es 1 o 2, que contiene opcionalmente insaturaciones en forma de dobles o triples enlaces; y
- iv. de un 3,000 % a un 15,000 % en peso de al menos un tioéster de fórmula $HS(CH_2)_qCOOR_4$ en la que R_4 es un grupo alquilo C_{10} - C_{20} lineal, ramificado o cíclico y q es 1 o 2, que contiene opcionalmente insaturaciones en forma de dobles o triples enlaces; y

(B) un polímero que contiene halógeno, estando presente la composición de estabilizante en una cantidad de 0,01 a 10 partes en peso por 100 partes en peso del polímero que contiene halógeno.

Los componentes de la composición de estabilizante se pueden mezclar mediante una diversidad de procesos bien conocidos por los expertos en la materia; por ejemplo, mediante mezcla en estado fundido, mezcla en seco, extrusión, calandrado, moldeado y combinaciones de los mismos. El polímero que contiene halógeno y la

composición de estabilizante se pueden mezclar a través de combinación mediante procesos bien conocidos tales como extrusión, calandrado, moldeado y combinaciones de los mismos. La combinación del polímero que contiene halógeno y la composición de estabilizante también puede incluir mezclar en primer lugar los componentes como se ha descrito anteriormente seguido de combinación.

5

Polímeros que contienen halógeno

Los polímeros que contienen halógeno incluyen homopolímeros y copolímeros de vinil halógenos, polímeros y copolímeros posthalogenados de vinil halógenos, y polímeros halogenados de olefinas, tales como etileno, propileno, y 1-buteno. El halógeno de tales polímeros puede ser flúor, cloro, bromo, yodo, o mezclas de los mismos.

10

Preferentemente, el polímero que contiene halógeno se selecciona entre poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), poli(cloruro de vinilo) clorado ("CPVC") o mezclas de los mismos. Más preferentemente, el polímero que contiene halógeno es poli(cloruro de vinilo). El PVC se puede obtener a través de polimerización en masa o en suspensión, en emulsión, en micro suspensión, o en emulsión suspendida.

15

Como se emplea en el presente documento, se pretende que el término PVC incluya tanto homopolímeros como copolímeros de cloruro de vinilo, es decir, resinas de vinilo que contienen unidades de cloruro de vinilo en su estructura, por ejemplo, copolímeros de cloruro de vinilo y ésteres de vinilo de ácidos alifáticos, en particular acetato de vinilo; copolímeros de cloruro de vinilo con ésteres de ácido acrílico y metacrílico y con acrilonitrilo; copolímeros de cloruro de vinilo con compuestos de dieno y ácidos dicarboxílicos insaturados o anhídridos de los mismos, tales como copolímeros de cloruro de vinilo con maleato de dietilo, fumarato de dietilo o anhídrido maleico; polímeros y copolímeros postclorados de cloruro de vinilo; copolímeros de cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno con aldehídos, cetonas y otros insaturados, tales como acroleína, crotonaldehído, vinil metil cetona, vinil metil éter, vinil isobutil éter, y similares.

20

El término PVC como se emplea en el presente documento también pretende incluir copolímeros de injerto de PVC con etil-acetato de vinilo ("EVA"), acrilonitrilo/butadieno-estireno ("ABS"), y metacrilato-butadieno ("MBS"). Los sustratos preferentes también son mezclas de los homopolímeros y copolímeros mencionados anteriormente, preferentemente homopolímeros de cloruro de vinilo, con otros polímeros termoplásticos y/o elastoméricos, más preferentemente mezclas con ABS, MBS, acrilonitrilo butadieno ("NBR"), estireno-acrilonitrilo ("SAN"), EVA, polietileno clorado ("CPE"), poli(metacrilato de metilo), monómero de etileno propileno dieno ("EPDM"), y polilactonas. Preferentemente, acetato de vinilo, dicloruro de vinilideno, acrilonitrilo, clorofluoroetileno y/o los ésteres de los ácidos acrílico, fumárico, maleico y/o itacónico son monómeros que son copolimerizables con cloruro de vinilo.

30

El contenido de la composición de estabilizante objeto dentro de la composición de polímero estabilizada está por lo general entre 0,01 partes y 10 partes en peso, preferentemente entre aproximadamente 0,1 y 7,0, y más preferentemente entre 0,25 y 5,0 partes en peso por 100 partes en peso del polímero que contiene halógeno.

En aún otra realización, la presente invención se refiere a un proceso que comprende combinar:

40

(A) una composición de estabilizante que comprende:

- i. de un 44,500 % a un 93,990 % en peso de al menos un compuesto de dimetilestaño de fórmula $(CH_3)_2Sn(S(CH_2)_mCOOR_1)_2$ en la que R_1 es un grupo alquilo C_{10} - C_{20} lineal, ramificado o cíclico y m es 1 o 2, que contiene opcionalmente insaturaciones en forma de dobles o triples enlaces;
- ii. de un 3,000 % a un 40,000 % en peso de al menos un compuesto de monometilestaño de fórmula $CH_3Sn(S(CH_2)_nCOOR_2)_3$ en la que R_2 es un grupo alquilo C_{10} - C_{20} lineal, ramificado o cíclico y n es 1 o 2, que contiene opcionalmente insaturaciones en forma de dobles o triples enlaces;
- iii. de un 0,010 % a un 0,500 % en peso de al menos un compuesto de trimetilestaño de fórmula $(CH_3)_3Sn(S(CH_2)_pCOOR_3)$ en la que R_3 es un grupo alquilo C_{10} - C_{20} lineal, ramificado o cíclico y p es 1 o 2, que contiene opcionalmente insaturaciones en forma de dobles o triples enlaces; y
- iv. de un 3,000 % a un 15,000 % en peso de al menos un tioéster de fórmula $HS(CH_2)_qCOOR_4$ en la que R_4 es un grupo alquilo C_{10} - C_{20} lineal, ramificado o cíclico y q es 1 o 2, que contiene opcionalmente insaturaciones en forma de dobles o triples enlaces; y

50

55

(B) un polímero que contiene halógeno.

Coestabilizantes

60

Las composiciones de estabilizante pueden contener además coestabilizantes. Los coestabilizantes que pueden estar presentes en las composiciones incluyen aceite de soja epoxidado, compuestos de dihidropiridina, α -fenilindol, polioles, alcoholes de disacárido, compuestos de perclorato, compuestos de glicidilo, compuestos de red estratificada (hidrotalcitas), compuestos de zeolita, compuestos de fosfito, α -dicetonas, β -cetoésteres, ácido mercaptoacético, ésteres mercaptocarboxílicos, jabones metálicos, amino y/o tiouracilos, hidrazidas, y mezclas de los mismos. Los expertos en la materia conocen bien tales coestabilizantes y se muestran a modo de ejemplo en el

65

documento de Patente WO 2006/058789.

Algunos ejemplos de polioles y alcoholes de disacárido adecuados son pentaeritritol, dipentaeritritol, sorbitol (hexitoles), glicerol, isosorbida, diglicerol, poliglicerol, y tiodiglicerol. Preferentemente, los polioles son alcoholes de disacárido.

Los polioles y/o los compuestos de disacárido pueden estar presentes en las composiciones en una cantidad de 0,01 a 20, preferentemente de 0,1 a 20 y, más preferentemente, de 0,1 a 10 partes en peso por 100 partes en peso de polímeros que contienen halógeno.

Algunos ejemplos de compuestos de perclorato son los de fórmula $M(\text{ClO}_4)_n$, en la que M es Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al, La o Ce. Dependiendo de la valencia de M, n es 1, 2 o 3. Las sales de perclorato pueden estar presentes en forma de soluciones o en forma de complejos con alcoholes (polioles, ciclodextrinas), alcoholes de éter o alcoholes de éster. Los alcoholes de éster también incluyen ésteres parciales de poliol. Otros disolventes adecuados son ésteres de fosfato y carbonatos cíclicos y acíclicos. Las sales de perclorato pueden estar presentes en forma de una sal o solución en agua o un disolvente orgánico, o adsorbidas sobre un material de soporte tal como PVC, silicato de calcio, zeolitas o hidrotalcitas; o unido mediante reacción química a una hidrotalcita o a otro compuesto de red estratificada. Preferentemente, el poliol es un éter parcial de poliol seleccionado entre monoésteres de glicerol, monoésteres de glicerol o monotioésteres de glicerol. Se describen realizaciones adicionales en los documentos de Patente EP 0 394 547, EP 0 457 471 y WO 94/24200.

Los percloratos pueden estar presentes en las composiciones en una cantidad de 0,001 a 5, preferentemente de 0,01 a 3, y más preferentemente, de 0,01 a 2 partes en peso por 100 partes en peso de los polímeros que contienen halógeno.

Los compuestos de glicidilo que se pueden usar como coestabilizantes son preferentemente los que contienen un grupo glicidilo unido directamente a átomos de carbono, oxígeno, o azufre. Algunos ejemplos incluyen ésteres de glicidilo y ésteres de β -metilglicidilo o 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano. Otros compuestos de epóxido que se pueden incluir en las composiciones se dan en el documento de Patente EP 0 506 617. Son preferentes los epoxi-compuestos que tienen dos grupos funcionales. También es posible emplear epoxi-compuestos que tienen uno, tres o más grupos funcionales. Preferentemente, los epoxi-compuestos se seleccionan entre compuestos de diglicidilo que tienen grupos aromáticos. También es posible emplear una mezcla de diferentes epoxi-compuestos. Son preferentes los epoxi-compuestos terminales en diglicidil éteres basados en bisfenoles, tal como en 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A), bis(4-hidroxifenil)metano o mezclas de bis(orto/para-hidroxifenil)metano (bisfenol F). Los epoxi-compuestos terminales pueden estar presentes en las composiciones en una cantidad de al menos 0,1, preferentemente de 0,1 a 50, más preferentemente de 1 a 30, y lo más preferentemente de 1 a 25 partes en peso, por 100 partes en peso de los polímeros que contienen halógeno.

Algunos ejemplos de hidrotalcitas que se pueden usar como coestabilizantes son compuestos conocidos por los expertos en la materia que se muestran, por ejemplo, en los documentos de Patente DE 384 35 81, EP 0 062 813 y WO 1993/20135.

Las hidrotalcitas que pueden estar presentes en las composiciones incluyen las de fórmula general: $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(\text{OH})_2(\text{An}^b)_{x/b}d\text{H}_2\text{O}$, en la que M^{2+} representa uno o más metales del grupo Mg, Ca, Sr, Zn y Sn, M^{3+} representa Al o B, An es un anión que tiene valencia n, b es un número de 1 a 2, $0 < x < 0,5$, y d es un número en el intervalo de 0 a 300, preferentemente en el intervalo de 0,5 a 30. Preferentemente, An es OH^- , ClO_4^- , HCO_3^- , CH_3COO^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$, CO_3^{2-} , $(\text{CHOHCOO})_2^{2-}$, $(\text{CH}_2\text{COO})_2^{2-}$, $\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-$, HPO_3^{2-} o HPO_4^{2-} .

Algunos ejemplos de hidrotalcitas son $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{MgO} \cdot \text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (i), $\text{Mg}_{4,5} \text{Al}_2(\text{OH})_{1,3}\text{CO}_2 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ (ii), $4\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (iii), $4\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnO} \cdot 3\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 8-9\text{H}_2\text{O}$ y $\text{ZnO} \cdot 3\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 5-6\text{H}_2\text{O}$. Son preferentes los tipos i, ii y iii.

Los coestabilizantes de zeolita pueden ser zeolitas descritas por la fórmula general: $M_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y]w\text{H}_2\text{O}$ en la que n es la carga del catión M, M es un elemento del primer o segundo grupo principal, tal como Li, Na, K, Mg, Ca, Sr o Ba, y y x son números 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. Algunos ejemplos de zeolitas son aluminosilicatos de sodio de los tipos zeolita A, sodalita, zeolita Y, zeolita X, zeolita LSX; o las zeolitas preparadas por reemplazo completo o parcial de los átomos de Na con átomos de Li, K, Mg, Ca, Sr o Zn.

Las zeolitas preferentes son zeolita A, sodalita, zeolita Y, zeolita X, y las zeolitas X que tienen una proporción Si/Al de aproximadamente 1:1, denominadas LSX por Low Silica X (X de bajo contenido en sílice); o las zeolitas preparadas por reemplazo completo o parcial de los átomos de Na con átomos de Li, K, Mg, Ca, Sr, Ba o Zn. Las zeolitas pueden ser de bajo contenido en agua, o anhidras. Son preferentes Na zeolita A y Na zeolita P.

Las hidrotalcitas y/o las zeolitas pueden estar presentes en las composiciones en una cantidad de 0,1 a 20, preferentemente de 0,1 a 10 y más preferentemente de 0,1 a 5 partes en peso por 100 partes en peso de los

polímeros que contienen halógeno.

Algunos fosfitos (triésteres de fósforo) que pueden estar presentes en las composiciones incluyen tiofosfitos y tiofosfatos, fosfito de trifenilo, fosfitos de difenilo y alquilo, fosfitos de fenilo y dialquilo, fosfito de tris(nonilfenilo), fosfito de trilaurilo, fosfito de trioctadecilo, difosfito de diestearil pentaeritritol, fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo), difosfito de diisododecil pentaeritritol, difosfito de bis(2,4-di-terc-butilfenil) pentaeritritol, difosfito de bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil) pentaeritritol, difosfito de bisisododecilo-pentaeritritol, difosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil) pentaeritritol, difosfito de bis(2,4,6-tri-terc-butilfenil) pentaeritritol, trifosfito de triestearil sorbitol, fosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)metilfenil)metilo, y fosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)etilo.

Preferentemente, los fosfitos son fosfitos de arilo y dialquilo y fosfitos de alquilo y diarilo tales como fenilo y didecilo, fosfito de 2,4-di-terc-butil-fenilo y didodecilo, fosfito de 2,6-di-terc-butilfenilo y didodecilo y los difosfitos de dialquil y diaril pentaeritritol, tales como difosfito de diestearil pentaeritritol, y fosfitos de triarilo no estequiométricos.

Los fosfitos pueden estar presentes en las composiciones en una cantidad de 0,01 a 10, preferentemente de 0,05 a 5, y más preferentemente de 0,1 a 3 partes en peso por 100 partes en peso de los polímeros que contienen halógeno.

Algunos ejemplos de las β -dicetonas y los β -cetoésteres que se pueden usar en las composiciones son compuestos de 1,3-dicarbonilo, que pueden ser compuestos de dicarbonilo lineales o cíclicos. Algunos ejemplos de compuestos de 1,3-dicarbonilo de la fórmula anterior y sus quelatos de metal alcalino, metanol alcalinotérrico y cinc son acetilacetona, dibenzoilmetano, y estearoilbenzoilmetano.

Los 1,3-dicetocompuestos pueden estar presentes en las composiciones en una cantidad de 0,01 a 10, preferentemente de 0,01 a 3, y más preferentemente de 0,01 a 2 partes en peso por 100 partes en peso de los polímeros que contienen halógeno.

Algunos ejemplos de ésteres mercaptocarboxílicos incluyen ésteres de ácido tioglicólico, ácido mercaptopropiónico, ácido tioláctico, y mercaptoetanol.

Los jabones metálicos que se pueden usar como coestabilizantes en las composiciones incluyen carboxilatos metálicos de ácidos carboxílicos de cadena relativamente larga. Algunos ejemplos incluyen estearatos y lauratos, y oleatos y sales de ácidos alcanocarboxílicos de cadena más corta. Los jabones metálicos también pueden incluir ácidos alquilbenzoicos. Los metales pueden incluir Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al, La, Ce y metales de tierra rara. También se pueden usar mezclas sinérgicas, tales como estabilizantes de bario/cinc, magnesio/cinc, calcio/cinc o calcio/magnesio/cinc. Los jabones metálicos se pueden usar individualmente o en mezclas. Preferentemente, el jabón metálico se puede seleccionar entre las sales de cinc, calcio, magnesio o bario de ácidos carboxílicos monovalentes tales como ácido octanoico, neodecanoico, 2-etilhexanoico, decanoico, undecanoico, dodecanoico, tridecanoico, mirístico, palmítico, isoesteárico, esteárico, 12-hidroxiesteárico, behénico, y sórbico; y sales de calcio, magnesio y cinc de ácidos carboxílicos divalentes, tales como ácido oxálico, malónico, succínico, glutárico, adípico, fumárico, ftálico, isoftálico, tereftálico, hidroxi-ftálico y ácido cítrico.

Más preferentemente, los jabones metálicos se seleccionan entre los carboxilatos de calcio, magnesio, bario y cinc de ácidos carboxílicos que tienen de 7 a 18 átomos de carbono. También son preferentes los carboxilatos sobrebásicos, tales como octoato de cinc sobrebásico. También son preferentes los jabones sobrebásicos de calcio o bario.

Los jabones metálicos o las sales metálicas también pueden incluir sales dimetálicas de ácidos dicarboxílicos tales como sales de dilítio, disodio o dipotasio de ácidos carboxílicos divalentes tales como de oxálico, malónico, succínico, glutárico, adípico, fumárico, pentano-1,5-dicarboxílico, hexano-1,6-dicarboxílico, heptano-1,7-dicarboxílico, octano-1,8-dicarboxílico, ftálico, isoftálico y tereftálico. Preferentemente, el jabón es adipato de disodio.

Algunos otros coestabilizantes que pueden estar presentes en las composiciones incluyen compuestos orgánicos de tierra rara, preferentemente compuestos de los elementos cerio, praseodimio, neodimio, itrio, y las mezclas de los mismos. Son más preferentes las mezclas que contienen compuestos de cerio.

Los jabones metálicos y/o las mezclas de los mismos pueden estar presentes en las composiciones en una cantidad de 0,001 a 10 partes en peso, preferentemente de 0,01 a 8 partes, y más preferentemente de 0,05 a 5 partes en peso por 100 partes en peso de los polímeros halogenados.

Aditivos

Las composiciones de estabilizante descritas anteriormente también pueden contener otros aditivos, con la condición de que los aditivos no degraden sustancialmente la estabilidad térmica impartida por las composiciones de estabilizante descritas en el presente documento. Tales aditivos incluyen, sin limitación, fotoestabilizantes, antioxidantes, lubricantes, cargas, promotores de fusión, plastificantes, pigmentos, retardantes de llama, supresores

de humo, absorbentes de UV, agentes espumantes químicos, modificadores de impacto, agentes antiestáticos, agentes de refuerzo, agentes de liberación de metal, dispersantes, agentes blanqueadores, adyuvantes de formación de gel y adyuvantes de procesamiento. Estos aditivos se pueden añadir a la resina usando técnicas y equipo bien conocidos por los expertos habituales en la materia.

5 Algunos lubricantes adecuados incluyen estearato de calcio, cera de lignito, ésteres de ácidos grasos, ceras de polietileno, hidrocarburos clorados, ésteres de glicerol y las combinaciones de los mismos.

10 Algunas cargas adecuadas incluyen dióxido de titanio, carbonato de calcio, caolín, perlas de vidrio, fibras de vidrio, talco, suelo de madera y las mezclas de las mismas.

Ejemplos

15 Los siguientes Ejemplos detallan y explican adicionalmente la preparación de los estabilizantes térmicos de la invención, y demuestran su eficacia para evitar la decoloración (causada por alta cizalladura y exposición al calor) de los polímeros que contienen halógeno, tales como PVC y CPVC, y para proporcionar un impacto toxicológico reducido durante la manipulación y el procesamiento debido a la baja volatilidad de los estabilizantes. Estos ejemplos ilustran meramente la invención.

20 EJEMPLO DE CONTROL A1

El ejemplo de control A1 es una mezcla de tris(2-etilhexilmercaptoacetato) de mono-n-octilestaño y bis(2-etilhexilmercaptoacetato) de di-n-octilestaño, disponible en el mercado Galata Chemicals como Mark 17MOK.

25 EJEMPLO DE CONTROL A2

El ejemplo de control A2 es una mezcla de tris(2-etilhexilmercaptoacetato) de monometilestaño y bis(2-etilhexilmercaptoacetato) de dimetilestaño, disponible en el mercado Galata Chemicals como Mark 1900.

30 EJEMPLO DE CONTROL A3

El ejemplo de control A3 es una mezcla de baja volatilidad de tris(2-etilhexilmercaptoacetato) de monometilestaño y bis(2-etilhexilmercaptoacetato) de dimetilestaño, disponible en el mercado Galata Chemicals como Mark 1984.

35 EJEMPLO DE CONTROL A4

El ejemplo de control A4 es una mezcla de bis(2-etilhexilmercaptoacetato) de di-n-butilestaño y tris(2-etilhexilmercaptoacetato) de mono-n-butilestaño, disponible en el mercado Galata Chemicals como Mark 292.

40 EJEMPLOS B1-B5

Preparación de estabilizantes

Preparación de mercaptoacetato de tetradecilo

45 Se hicieron reaccionar ácido mercaptoacético (100,0 g; pureza del 95,5 %), y alcohol tetradecílico (212,0 g) en presencia de un catalizador (1,0 g) con un vacío de 29,3 pulgadas (0,744 m) de agua durante 2 horas a 77-96 °C. La mezcla de reacción se enfrió a continuación por debajo de 60 °C, y se añadieron 60 g de agua que contenía 3,0 g de una solución acuosa al 30 % de amoníaco con buena agitación. El pH de la mezcla de reacción se ajustó a 50 continuación a 7 usando amoníaco acuoso al 30 %, y la mezcla se calentó de nuevo a 60 °C y se dejó que sedimentara. La fase acuosa se decantó, y la fase del producto se secó con un vacío de 29,5 pulgadas (0,749 m) de agua a 99 °C, para producir mercaptoacetato de tetradecilo líquido de color blanco transparente cristalino con un 98,0 % de pureza según se determinó mediante valoración yodométrica.

55 *Preparación de bis(tetradecilmercaptoacetato) de dimetilestaño - B5*

Se pusieron 60 g de cloruro de dimetilestaño (DMT; 32,81 % de Cl) y 106,0 g de agua en un vaso de precipitados, y se calentaron a 52 °C con agitación moderada para disolver el DMT. A continuación, se añadieron 166,0 g de mercaptoacetato de tetradecilo (98,0 %), seguido de la adición rápida de 20 g de amoníaco al 30 % con buena 60 agitación. Se añadió amoníaco al 30 % adicional para alcanzar un pH de 6,8 a 66 °C. La temperatura de la mezcla de reacción se elevó a continuación a 82 °C, y se añadieron 106 g de agua caliente para conseguir una separación de fase clara. El contenido de la mezcla de reacción se transfirió a un embudo de separación, y se separó la fase inferior que contenía el producto en un matraz seco. El producto se secó al vacío a 29 pulgadas (0,737 m) de agua a 93 °C, y se filtró usando un medio filtrante a través de un embudo de Buchner usando papel de filtro Whatman n.º 4. 65 El producto fue un líquido de color blanco transparente cristalino. El contenido total de estaño fue de un 15,4 %.

Las muestras B1, B2, B3 y B4 se prepararon de acuerdo con el método descrito para la muestra B5 usando dicloruro de dimetilestano que contenía diversas cantidades de tricloruro de monometilestano. Las concentraciones de tetradecilmercaptoacetato de mono, di, trimetilestano y mercaptoacetato de tetradecilo para las muestras B1-B5 se resumen en la Tabla 2.

5

Tabla 2. Distribución de % en peso de tetradecilmercaptoacetato de mono/di/trimetilestano

Ejemplo	$\text{CH}_3\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COOC}_{14}\text{H}_{29})_3$	$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COOC}_{14}\text{H}_{29})_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COOC}_{14}\text{H}_{29})$	$\text{HSCH}_2\text{COOC}_{14}\text{H}_{29}$
B1	17,77	75,76	0,02	6,45
B2	28,06	65,47	0,02	6,45
B3	38,35	55,18	0,02	6,45
B4	23,38	70,15	0,02	6,45
B5	4,68	88,85	0,02	6,45

Volatilidad

- 5 Las propiedades físicas tales como punto de inflamabilidad, punto de ebullición y entalpía de vaporización (que indican y se correlacionan directamente con la volatilidad) de los tetradecilmercaptoacetatos de mono y dimetilestaño, se predijeron en usando www.chemspider.com usando un método de aditividad. Los resultados se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4 Propiedades físicas predichas de tetradecilmercaptoacetatos de metilheptano

Propiedades físicas	MeSn(EHTG) ₃	Me ₂ Sn(EHTG) ₂	MeSn(MTG) ₃	Me ₂ Sn(MTG) ₂	OcSn(EHTG) ₃	Oc ₂ Sn(EHTG) ₂
Peso molecular	744	555	996	724	842	752
Punto de inflamabilidad, °C	351,137	265,648	220,7	220,7	392,508	358,909
Punto de ebullición, °C	656,992	515,637	371,1	371,1	725,399	669,844
Entalpía de vaporización, kJ/mol	96,73	78,754	61,81	61,81	105,927	98,433
EHTG = mercaptoacetato de 2-etilhexilo MTG = mercaptoacetato de tetradecilo Me = metilo Oc = octilo						

De acuerdo con Tabla 4, se predijo que los tetradecilmercaptoacetatos de metilestaño tenían punto de inflamabilidad inferior, punto de ebullición inferior y entalpía de vaporización inferior, y por lo tanto se esperó que fueran más volátiles que los correspondientes 2-etilhexilmercaptoacetatos de metilestaño y 2-etilhexilmercaptoacetatos de octilestaño.

La volatilidad de los estabilizantes de la invención se midió a continuación con respecto a los estabilizantes convencionales como porcentaje de pérdida de peso a 160 °C durante 10 minutos. Para tal fin, se pusieron 2 g de muestra de cada estabilizante de organoestaño en una balanza seca (Mettler; Modelo PM400/LP16) equilibrada a 160 °C. Las mediciones se tomaron por triplicado, y los valores promedio se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5.

Volatilidad medida de estabilizantes de organoestaño seleccionados	
Estabilizantes de organoestaño	% de compuestos volátiles
A1	2,5
A2	1,5
B2	0,3

A diferencia de los datos predichos de la Tabla 4, la muestra B2 demostró inesperadamente una volatilidad que era un 80-88 % inferior que la de las mezclas de estabilizante de 2-etilhexilmercaptoacetato de metilestaño y octilestaño convencionales. Debido a la volatilidad inferior, el estabilizante B2 de la invención daría como resultado un impacto toxicológico reducido durante la manipulación y el procesamiento.

Estabilidad térmica

La temperatura de inicio descomposición que se mide mediante análisis termogravimétrico (TGA) indica normalmente la estabilidad térmica y la volatilidad de los compuestos orgánicos, donde las temperaturas de inicio mayores representan materiales más estables térmicamente y menos volátiles. TGA se llevó a cabo en un analizador termogravimétrico Q-500 comercializado por TA Instruments. Las muestras de estabilizantes de organoestaño se equilibraron a 30 °C, y la temperatura se aumentó en rampa hasta 600 °C a una velocidad de 10 °C/min. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6 Temperatura de inicio descomposición de estabilizantes

Estabilizantes de organoestaño	Temperatura de inicio descomposición, °C
A1	224,1
A2	223,8
B1	246,7
B4	242,9

De acuerdo con los datos de TGA (Tabla 6), se descubrió que los ejemplos B1 y B4 eran más estables térmicamente (en al menos 19 °C) que los controles A1 y A2 de estabilizante de metil y octilestaño convencional y, por lo tanto, menos volátiles. Debido a su volatilidad inferior, los estabilizantes de la presente materia objeto disminuyen el nivel de exposición del personal durante la manipulación de estos estabilizantes y el procesamiento de PVC estabilizado con esos materiales, correspondiendo de ese modo a un impacto toxicológico reducido.

El contenido total de estaño (medido a través del método de titulación de HBr) de los controles A1 y A2, así como B1 y B4, se muestran en la Tabla 7. Estos muestran que los estabilizantes de la invención tienen un contenido total de estaño inferior en aproximadamente un 8-10 % en comparación con los controles. Habitualmente, la eficacia de los estabilizantes térmicos correlaciona directamente con su contenido total de estaño de modo que, con el fin de igualar el rendimiento estabilizante térmico de un control, se necesitan añadir estabilizantes de contenido total de estaño inferior a un material polimérico con mayores cargas para obtener la misma concentración de estaño en el polímero.

Tabla 7. Contenido total de estaño de estabilizantes seleccionados

	A1	A2	B1	B4
Contenido de estaño, %	16,0	19,2	14,7	14,4

EJEMPLOS DE CONTROL 1 y 2, y EJEMPLOS 3-5

Mezclas preparadas de una composición de estabilizante térmico con un polímero que contiene halógeno

Estabilidad térmica estática. La estabilidad térmica estática de composiciones de PVC que contenían diversos estabilizantes se determinó por fresado de los componentes en láminas. Estas composiciones de PVC se muestran en la Tabla 8, donde "phr" significa partes de aditivos por cien partes de resina de PVC.

5

Tabla 8. Compuestos de PVC rígidos sometidos a ensayo

Componentes	Fabricante	Carga, phr
PVC, K = 60 (Axiall 2079)	Axiall	100,0
Modificador MBS ¹ (Kane ACE B 521)	Kaneka	6,0
K 175 (adyuvante de procesamiento)	Kaneka	1,2
Loxio P 1141 (o G 11, G 13)	Emery Oleochemicals	1,0
Loxio G 74 (uso G 70S)	Emery Oleochemicals	0,5
Estabilizante		1,2
¹ Copolímero de metacrilato de metilo-butadieno-estireno		

El Ejemplo de Control 1 se preparó usando 1,2 phr del estabilizante A1. El Ejemplo de Control 2 se preparó usando 1,2 phr del estabilizante A2. Los Ejemplos 3, 4, y 5 se prepararon usando 1,2 phr de los estabilizantes B1, B4, y B2, respectivamente.

10

Se preparó una lámina a partir del Ejemplo de Control 1 en condiciones estandarizadas usando un molino de dos rodillos (Dr. Collin GmbH, Ebersberg, Alemania). La separación entre los rodillos fue aproximadamente 0,5 mm, y la temperatura de los rodillos fue de 165 °C. El tiempo para preparación y homogeneización fue de 5 minutos. El grosor de lámina fue de 0,5 mm. La lámina de PVC se movió continuamente desde los dos lados al centro, y el aumento obtenido de ese modo se distribuyó sobre la separación con una espátula de madera sobre el rodillo con homogeneización intensa de todos los componentes. También se prepararon láminas como con el Ejemplo de Control 1 usando el material de los Ejemplos 3 y 4, y se midió el Índice de Amarilleado.

15

Medición del índice de amarilleado

20

Se cortaron tiras de 15 mm de ancho de cada lámina fresada de un modo tal que se produjeron ocho muestras rectangulares (15 mm x 10 mm) de cada lámina. Las muestras se pusieron en un horno (Blue M Company, New Columbia, PA, USA) que operaba a una temperatura especificada para envejecimiento térmico. Las muestras se retiraron del horno a una velocidad de una muestra cada diez minutos. La evaluación de la estabilidad térmica de las formulaciones de PVC flexible se llevó a cabo mediante la determinación de la decoloración debida a degradación. Se midió y se registró el índice de amarilleado (índice de amarilleado de plásticos de la norma ASTM D 1925-70) para cada muestra usando el Espectrocolorímetro Hunterlab Labscan controlado por microprocesador, de Tipo 5100. Los estabilizantes y sus respectivas cantidades usados en los compuestos sometidos a ensayo se enumeran en la Tabla 9. Los resultados de la evaluación de estabilidad térmica se resumen en la Tabla 10. Un número inferior representa un color amarillo de intensidad inferior, y por lo tanto mejor rendimiento estabilizante térmico del estabilizante.

25

30

Tabla 9.

Estabilizantes y sus cantidades usados en los compuestos sometidos a ensayo para estabilidad térmica estática			
	Ej. de Control 1	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Peso de estabilizante cargado, phr	1,2	1,2	1,2
Contenido de estaño cargado con los estabilizantes, g	0,1920	0,1764	0,1728

35

Tabla 10 Estabilidad térmica estática de PVC a 190 °C (expresado en índice de amarilleado)

Tiempo de exposición térmica, min.	Ej. de Control 1	Ejemplo 3	Ejemplo 4
0	13,83	13,18	11,46
10	16,88	15,01	13,47
20	21,89	18,82	17,69
30	37,52	32,36	32,75
40	94,79	89,86	84,84

Como se puede observar a partir de la Tabla 10, los Ejemplos 3 y 4 demostraron un excelente rendimiento de estabilidad térmica. De hecho, las composiciones de estabilizante térmico de los Ejemplos 3 y 4 proporcionaron una estabilidad térmica superior con la misma carga de estabilizante y un contenido de estaño inferior con respecto a los del Ejemplo de Control 1, según se mide mediante el índice de amarilleado inferior. Esto muestra una alta eficacia de estabilizante de las composiciones de estabilizante térmico de la invención con respecto al estabilizante A1 convencional. La eficacia superior daría como resultado un 8-10 % de reducción del contenido de estaño en el compuesto para conseguir un rendimiento equivalente a A1.

Estabilidad térmica dinámica

Los estabilizantes objeto también se sometieron a ensayo en los compuestos descritos en la Tabla 10 usando el método de estabilidad térmica dinámica de la norma ASTM E313 para determinar el tiempo de descomposición. Cada muestra de ensayo de compuesto de PVC se puso en una mezcladora Brabender operada a 190 °C y 60 rpm. Los datos de la Tabla 11 muestran que los estabilizantes de la presente invención dieron como resultado tiempos de descomposición y fusión equivalentes o mejores que los de los controles de estabilizante convencional.

Tabla 11 Tiempo de descomposición (método de estabilidad térmica dinámica)

Parámetros	Ej. de Control 1	Ej. de Control 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5
Tiempo de descomposición, s	744	900	736	924	744
Tiempo de fusión, s	22	18	20	18	22

Estabilidad de Fresado (ensayo de laminado continuo)

El Ensayo de Estabilidad de Fresado se usó para evaluar el rendimiento de los estabilizantes térmicos cuando además de la exposición térmica también es crítico simular condiciones de tensión dinámica asociadas a una aplicación particular, tal como película calandrada de PVC rígido. El ensayo se llevó a cabo usando el molino de dos rodillos descrito anteriormente en la sección de ensayo de Estabilidad Térmica Estática. La temperatura de los rodillos se ajustó a 177 °C, y el peso de los compuestos sometidos a ensayo fue de 170 g (las cantidades de los estabilizantes usados están en la Tabla 12). Se tomaron muestras de ensayo (2 cm x 2 cm) cada 10 min y se midió el YI usando un Espectrocolorímetro Hunterlab Labscan, de Tipo 5100. El ensayo finalizó cuando los compuestos comenzaron a adherirse a los rodillos o llegaron a estar fuertemente decolorados o descompuestos. Los resultados del ensayo están en la Tabla 13.

Tabla 12 Estabilizantes y sus cantidades usados en compuestos sometidos a ensayo para estabilidad de fresado

	Ej. de Control 1	Ej. de Control 2	Ej. 3	Ej. 4
Peso de estabilizante cargado, phr	1,2	1,2	1,2	1,2
Contenido de estaño cargado con los estabilizantes, g	0,1920	0,2304	0,1764	0,1728

Tabla 13 Ensayo de estabilidad de fresado a 177 °C (expresado en Índice de Amarilleado)

Tiempo de exposición térmica, min.	Ej. de Control 1	Ej. de Control 2	Ej. 3	Ej. 4
10	11,05	11,32	17,38	10,15
20	55,45	91,62	114,87	28,06
30	104,38	92,44	123,69	108,11

Como se puede observar a partir de la Tabla 13, las composiciones de estabilizante B1 (ejemplo 3) y B4 (ejemplo 4) demostraron unas excelentes características de estabilidad de fresado. Sorprendentemente, la composición B4 dio como resultado una estabilidad de fresado inicial superior (valores inferiores de índice de amarilleado de 10,15 y 28,06 con tiempos de exposición térmica de 0 y 10 minutos) con respecto a los controles A1 y A2, aunque se cargaron con el mismo nivel de peso de 1,2 phr (a diferencia del mismo nivel de estaño) y un contenido total de estaño inferior (como para las Tablas 7 y 12). Esto demuestra una mayor eficacia de los estabilizantes de la presente materia objeto en comparación con los controles A1 y A2, y daría como resultado un 10-25 % de reducción del contenido de estaño en el compuesto de PVC.

Estabilidad térmica dinámica de CPVC

Los estabilizantes objeto también mejoraron la estabilidad térmica de CPVC según se mide usando la estabilidad térmica dinámica (método de la norma ASTM E313) y expresado en índice de amarilleado (YI) y el tiempo de

descomposición. Las formulaciones de CPVC se prepararon de acuerdo con la Tabla 14. Los estabilizantes se cargaron con el mismo nivel de peso de 1,5 phr. Cada muestra de ensayo de compuesto de CPVC se puso en una mezcladora Brabender operada a 190 °C y 40 rpm. Se tomaron trozos de muestra cada tres minutos. La estabilidad de color del CPVC se determinó usando un colorímetro Hunter Lab midiendo el Índice de Amarilleado (YI) de los trozos de muestra. Un menor YI significa menor decoloración y, por lo tanto, estabilización térmica superior frente a la descomposición térmica. Los resultados de la estabilidad térmica dinámica de CPVC se muestran en la Tabla 15.

Tabla 14 Compuestos de CPVC sometidos a ensayo

Componentes	Fabricante	Carga, phr
CPVC (Kaneka H829)	Kaneka	100
RL-165 (lubricante)	Honeywell	0,6
Loxiol G-30	Emery	0,4
AC 629A	Honeywell	0,4
AC 316A	Honeywell	0,1
TiO2	DuPont	1,0
Estabilizante	Véase la Tabla 13	1,5

Tabla 15 Ensayo de estabilidad térmica dinámica en CPVC

Tiempo de exposición térmica, min	A4	A2	B5	B4
3	27,26	26,44	20,26	23,96
6	32,49	52,56	28,12	30,19
9	48,74		53,12	49,56
Tiempo de descomposición, min:s	11:00	7:40	11:52	11:32

De acuerdo con los datos de la Tabla 15, los estabilizantes B4 y B5 dieron como resultado una estabilidad térmica equivalente o mejor de los compuestos de CPVC basado en el Índice de Amarilleado, mientras que prolongaron considerablemente el tiempo de descomposición.

Otras características, ventajas y realizaciones de la invención que se desvela en el presente documento serán claramente evidentes para los expertos habituales en la materia después de la lectura de la divulgación precedente. A este respecto, aunque se han descrito realizaciones específicas de la invención con detalle considerable, se pueden efectuar variaciones y modificaciones de estas realizaciones sin apartarse del ánimo y el ámbito de la invención como se describe y reivindica.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de estabilizante que comprende:

- 5 i. de un 44,500 % a un 93,990 % en peso de al menos un compuesto de dimetilestano de fórmula $(CH_3)_2Sn(S(CH_2)_mCOOR_1)_2$ en la que R_1 es un grupo alquilo C_{10} - C_{20} lineal, ramificado o cíclico y m es 1 o 2;
 ii. de un 3,000 % a un 40,000 % en peso de al menos un compuesto de monometilestano de fórmula $CH_3Sn(S(CH_2)_nCOOR_2)_3$ en la que R_2 es un grupo alquilo C_{10} - C_{20} lineal, ramificado o cíclico y n es 1 o 2;
 10 iii. de un 0,010 % a un 0,500 % en peso de al menos un compuesto de trimetilestano de fórmula $(CH_3)_3Sn(S(CH_2)_pCOOR_3)_3$ en la que R_3 es un grupo alquilo C_{10} - C_{20} lineal, ramificado o cíclico y p es 1 o 2; y
 iv. de un 3,000 % a un 15,000 % en peso de al menos un tioéster de fórmula $HS(CH_2)_qCOOR_4$ en la que R_4 es un grupo alquilo C_{10} - C_{20} lineal, ramificado o cíclico y q es 1 o 2.

2. La composición de estabilizante de la reivindicación 1, en la que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son grupos alquilo saturados.

3. La composición de estabilizante de la reivindicación 2, en la que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 se seleccionan independientemente entre decilo, dodecilo, tetradecilo u octadecilo.

4. La composición de estabilizante de la reivindicación 1, en la que m, n, p y q son 1, o en la que m, n, p y q son 2.

5. La composición de estabilizante de la reivindicación 2, en la que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son iguales, y preferentemente en la que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son tetradecilo.

6. La composición de estabilizante de la reivindicación 1, que comprende además un coestabilizante seleccionado entre aceite de soja epoxidado, compuestos de dihidropiridina, derivados de piridina, polioles, alcoholes de disacárido, compuestos de perclorato, compuestos de glicidilo, hidrotalcitas, compuestos de zeolita, compuestos de fosfito, β -dicetonas, β -cetoésteres, jabones metálicos, amino y/o tiouracilos, hidrazidas o mezclas de los mismos.

7. La composición de estabilizante de la reivindicación 1, que comprende además un aditivo seleccionado entre fotoestabilizantes, antioxidantes, lubricantes, cargas, promotores de fusión, plastificantes, pigmentos, retardantes de llama, supresores de humo, absorbentes de UV, agentes espumantes químicos, modificadores de impacto, adyuvantes de procesamiento, agentes antiestáticos, agentes de refuerzo, agentes de liberación de metal, dispersantes, agentes blanqueadores, adyuvantes de formación de gel, o mezclas de los mismos.

8. Composición estabilizada que comprende:

- (A) la composición de estabilizante de la reivindicación 1; y
 (B) un polímero que contiene halógeno,

estando presente la composición de estabilizante en una cantidad de 0,01 a 10 partes en peso por 100 partes en peso del polímero que contiene halógeno.

9. La composición de polímero estabilizada de la reivindicación 8, en la que la composición de estabilizante está presente en una cantidad de 0,1 a 7,0 partes en peso por 100 partes en peso del polímero que contiene halógeno, preferentemente en la que la composición de estabilizante está presente en una cantidad de 0,25 a 3,0 partes en peso por 100 partes en peso del polímero que contiene halógeno.

10. La composición de polímero estabilizada de la reivindicación 8, en la que el polímero que contiene halógeno se selecciona entre poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), poli(cloruro de vinilo) clorado o mezclas de los mismos.

11. Proceso que comprende combinar

- (A) la composición de estabilizante de la reivindicación 1; y
 (B) un polímero que contiene halógeno.

12. El proceso de la reivindicación 11, en el que el polímero que contiene halógeno se selecciona entre poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), poli(cloruro de vinilo) clorado o mezclas de los mismos.

13. El proceso de la reivindicación 11, en el que la composición de estabilizante está presente en una cantidad de 0,01 a 10 partes en peso por 100 partes en peso del polímero que contiene halógeno.

14. El proceso de la reivindicación 17, en el que la composición de estabilizante está presente en una cantidad de 0,1 a 7,0 partes en peso por 100 partes en peso del polímero que contiene halógeno, preferentemente en el que la composición de estabilizante está presente en una cantidad de 0,25 a 3,0 partes en peso por 100 partes en peso del polímero que contiene halógeno.

15. La composición de estabilizante de la reivindicación 1, en la que al menos uno de R_1 , R_2 , R_3 o R_4 contiene insaturaciones en forma de dobles o triples enlaces.