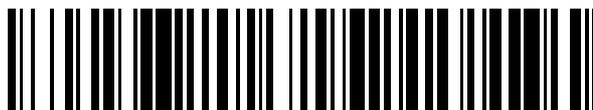


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 670 223**

51 Int. Cl.:

C08L 27/06 (2006.01)
C08K 13/02 (2006.01)
C08K 3/24 (2006.01)
C08K 3/26 (2006.01)
C08K 5/3432 (2006.01)
C08K 5/3437 (2006.01)
C08K 5/3492 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.11.2009 PCT/EP2009/065926**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.06.2010 WO10060966**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.11.2009 E 09795357 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018 EP 2361282**

54 Título: **Composición estabilizadora exenta de metales pesados para polímeros halogenados**

30 Prioridad:

26.11.2008 DE 102008058901

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.05.2018

73 Titular/es:

**CHEMSON POLYMER-ADDITIVE AG (100.0%)
Industriestrasse 19
9601 Arnoldstein, AT**

72 Inventor/es:

**PELZL, BERNHARD;
SCHILLER, MICHAEL y
HUISMAN, HENDRIK WILLEM**

74 Agente/Representante:

LLAGOSTERA SOTO, María Del Carmen

ES 2 670 223 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición estabilizadora exenta de metales pesados para polímeros halogenados.

5 La presente invención se refiere a una composición estabilizadora exenta de metales pesados para polímeros halogenados, su utilización en la estabilización de polímeros halogenados, particularmente contra la coloración rosada indeseable, así como a artículos moldeados que contienen esta composición estabilizadora.

10 Los polímeros o plásticos halogenados o los artículos moldeados fabricados a partir de ellos tienden a sufrir alteraciones sustanciales durante su proceso de fabricación y debido al efecto de las influencias medioambientales. Por ejemplo, este tipo de plástico puede descomponerse o sufrir alteraciones de color bajo la influencia del calor y/o la luz. Por esta razón, para la estabilización de los polímeros halogenados, se han utilizado ya una gran diversidad de sustancias o mezclas de sustancias.

15 Un polímero halogenado, como por ejemplo el cloruro de polivinilo (PVC), se transforma al fundir en una estructura poliénica, con eliminación de ácido clorhídrico y alteración del color del polímero. Para mejorar la estabilidad térmica del polímero, es habitual incorporar en la resina carboxilatos metálicos como estabilizadores. Sin embargo, dado que la incorporación de los estabilizadores por sí sola provoca un ennegrecimiento del polímero en un proceso de moldeo por fusión más largo, es una práctica habitual añadir un co-estabilizador. Se conocen un gran número de
20 combinaciones de compuestos inorgánicos y orgánicos como estabilizadores para polímeros halogenados. Sin embargo, en los últimos años, se han introducido cada vez más en el mercado como estabilizadores compuestos nitrogenados. Compuestos estabilizadores nitrogenados se han descrito también en la bibliografía de patentes.

25 Por ejemplo, el documento EP 1343838 describe la utilización de al menos una sal perclorato y una alcanolamina, que pueden conferir estabilidad tanto frente al calor como frente a la luz.

EP 768.336 describe una combinación estabilizadora, que contiene un uracilo y una sal perclorato. Combinaciones de este tipo están disponibles en el mercado desde hace varios años y presentan propiedades excelentes en la extrusión de tubos de PVC. En los perfiles de ventanas de PVC y otras aplicaciones en exteriores, en las que debe garantizarse
30 estabilidad a la intemperie, no han prevalecido aquéllas debido a las reservas del mercado concernientes a una coloración rosada durante su utilización.

DE 10118179 describe la utilización de una combinación de compuestos nitrogenados específicos, que contienen elementos estructurales de aminocrotonatos y uracilos, una alcanolamina y una sal perclorato, que se caracterizan
35 por un efecto estabilizador muy satisfactorio en los polímeros halogenados frente a la degradación tanto oxidante y térmica como inducida por la luz. Particularmente digno de mención es el efecto de estabilización del color frente al esfuerzo térmico.

40 En JP 07062181 se encontró que sistemas de compuestos de estaño, tris(2-hidroxietil)isocianurato (THEIC) y sales perclorato son particularmente adecuados para la estabilización de polímeros clorados, particularmente PVC. Sin embargo, en el caso del estaño se trata de un metal pesado.

A su vez, JP 05179090 describe que mezclas de al menos THEIC y una hidrotalcita perclorada en presencia de silicatos son muy adecuadas para la estabilización de polímeros clorados, particularmente PVC. Sin embargo, los ejemplos mencionados contienen jabones metálicos que, al menos en el caso del cinc, contienen un metal pesado.

5 JP 05295198 se refiere a combinaciones de THEIC y sales perclorato o hidrotalcitas que contienen perclorato para la estabilización de PVC. Los ejemplos ofrecidos en este documento contienen también metales pesados como bario y cinc.

10 WO 2006/136191 A1 describe complejos internos de polímeros de coordinación especiales trietanolamina-perclorato (triflato)-metal como aditivos para polímeros sintéticos, particularmente halogenados.

EP 1 466 941 A2 describe combinaciones de trietanolamina y dihidropiridinas para la estabilización térmica de poliésteres halogenados.

15 Se ha comprobado que en muchos polímeros conocidos de la técnica anterior y estabilizados con compuestos nitrogenados, que en algunos casos contienen sólo pequeñas cantidades de dióxido de titanio, llega a producirse una coloración rosada del polímero a la luz solar e incluso bajo luz artificial. Hasta ahora, esta coloración rosada ha impedido la utilización de compuestos nitrogenados en perfiles de ventana. El componente aportador de color de esta coloración rosada no puede analizarse ni producirse por simulación en cantidades apropiadas, dado que la alteración
20 del color por la degradación del polímero halogenado es el resultado de mecanismos complejos y desconocidos, que dependen no sólo de la clase e intensidad de las fuentes de degradación, sino también de la clase y las cantidades de cada una de las sustancias contenidas en la composición del polímero, particularmente, por ejemplo, de los compuestos nitrogenados o TiO₂.

25 La presente invención tiene por tanto como objetivo proporcionar nuevas composiciones estabilizadoras exentas de metales pesados que son particularmente adecuadas para polímeros halogenados, sin que se presenten los inconvenientes de los estabilizadores conocidos mencionados anteriormente.

30 Este objetivo se logra conforme a la invención por la provisión de una composición estabilizadora para polímeros halogenados basada en isocianurato y exenta de metales pesados, que contiene al menos un isocianurato, al menos una dihidropiridina y al menos una sal perclorato conforme a la reivindicación 1.

Formas de realización ventajosas de la misma se describen en las reivindicaciones dependientes.

35 Sorprendentemente, se ha encontrado que las composiciones estabilizadoras exentas de metales pesados conforme a la invención confieren a los polímeros halogenados y a los artículos y productos fabricados a partir de ellos una estabilidad elevada frente al efecto de la luz tanto solar como artificial. En particular, se puede evitar la coloración rosada del material halogenado cuando se utiliza el mismo en aplicaciones al aire libre, por ejemplo, en perfiles de ventana. Adicionalmente, se ha encontrado que por la utilización de las composiciones estabilizadoras exentas de
40 metales pesados conforme a la invención pueden fabricarse sin problemas artículos moldeados de polímeros halogenados que hacen posible un comportamiento óptimo durante el uso y que son comparables a las materias primas para estabilización de PVC basadas en composiciones estabilizadoras que contienen metales pesados. Este efecto estabilizador se produce también cuando el polímero halogenado contiene estabilizadoras, co-estabilizadores o adyuvantes adicionales.

Adicionalmente, con las composiciones estabilizadoras de la presente invención es posible suprimir por completo los compuestos de metales pesados y lograr a pesar de ello una estabilidad igual o incluso mejor de los polímeros halogenados. De este modo se pueden reducir contaminaciones eventuales del medio ambiente y pueden evitarse los costes de, por ejemplo, una eliminación cara. "Exento de metales pesados" en el sentido de la presente invención significa que todos los elementos con una densidad $> 4.51 \text{ g/cm}^3$ (a 20°C) no están presentes en la composición estabilizadora. En una forma de realización adicional, el concepto metal pesado incluye adicionalmente los elementos estroncio y bario.

Objeto de la presente invención es también la utilización de la composición estabilizadora exenta de metales pesados conforme a la invención para la estabilización de polímeros halogenados, así como artículos moldeados a partir de dichos polímeros halogenados, que contienen una composición estabilizadora exenta de metales pesados conforme a la invención.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra el cambio en el color global ΔE de un polímero halogenado en función de la acción de la intemperie en el Xenotest.

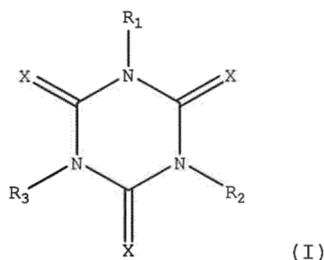
La figura 2 ilustra un diagrama para la determinación y el archivo de un color.

La figura 3 ilustra el mecanismo de acción supuesto de THEIC en PVC como agente de barrido de ácidos.

La presente invención se describirá con mayor detalle a continuación.

La composición estabilizadora basada en isocianurato de la presente invención se puede utilizar para polímeros halogenados. Ejemplos de tales polímeros halogenados pueden ser polímeros halogenados termoplásticos, por ejemplo, sin limitarse a ellos, cloruro de polivinilo (PVC), cloruro de polivinilideno, polietileno clorado o clorosulfonado, polipropileno clorado o copolímero clorado etileno-acetato de vinilo o compuestos análogos. Son particularmente ventajosos los polímeros de tipo PVC, es decir homopolímeros de cloruro de vinilo y copolímeros de cloruro de vinilo con otros monómeros.

Las composiciones estabilizadoras exentas de metales pesados para polímeros halogenados de la presente invención contienen al menos un isocianurato. El al menos un isocianurato se selecciona de los compuestos de la fórmula (I)



En la fórmula (I) R_1 , R_2 y R_3 significan, independientemente unos de otros, hidrógeno, alquilo C_1 - C_{18} opcionalmente sustituido, alqueno C_2 - C_6 opcionalmente sustituido, alcoxi C_1 - C_4 opcionalmente sustituido, cicloalquilo C_5 - C_8

opcionalmente sustituido, alquilocicloalquilo C₃-C₈ opcionalmente sustituido, o arilo C₅-C₁₀ opcionalmente sustituido. En la fórmula (I) X se selecciona independientemente de S u O.

5 El concepto "alquilo" se refiere a hidrocarburos alifáticos lineales o ramificados completamente saturados. En ciertas formas de realización, un alquilo comprende 1 a 18 átomos de carbono. Un intervalo numérico de, por ejemplo, 1 a 18 significa, cada vez que aparece, que, por ejemplo, alquilo C₁-C₁₈ se refiere a un grupo alquilo que contiene 1 átomo de carbono, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 ó 18 átomos de carbono. El grupo alquilo puede estar opcionalmente sustituido. Ejemplos de compuestos alquilados incluyen, pero sin limitarse a ellos, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo y análogos.

10 El concepto "alquenilo" se refiere a hidrocarburos alifáticos con uno o más enlaces dobles. En ciertas formas de realización, un alquenilo comprende 2 a 6 átomos de carbono, es decir 2, 3, 4, 5 ó 6 átomos de carbono. El grupo alquenilo puede estar opcionalmente sustituido. Ejemplos de compuestos alquenilo incluyen, pero sin limitarse a ellos, etenilo, propenilo, 1,4-butadienilo y análogos.

15 El concepto "alcoxi" se refiere a hidrocarburos alifáticos con un resto -O-alquilo. En ciertas formas de realización, un alcoxi comprende 1 a 4 átomos de carbono, es decir 1, 2, 3 ó 4 átomos de carbono. El grupo alcoxi puede estar opcionalmente sustituido. Ejemplos de compuestos alcoxi incluyen, pero sin limitarse a ellos, metoxi, etoxi, propoxi, terc-butoxi, y análogos.

20 El concepto "cicloalquilo" se refiere a hidrocarburos cíclicos saturados. En determinadas formas de realización, un cicloalquilo comprende 5 a 8 átomos de carbono, es decir 5, 6, 7 u 8 átomos de carbono. El grupo cicloalquilo puede estar opcionalmente sustituido. Ejemplos de compuestos cicloalquilo incluyen, pero sin limitarse a ellos, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano y análogos.

25 El concepto "alquilocicloalquilo" se refiere a hidrocarburos cíclicos saturados que están unidos al anillo principal a través de un grupo alquilo. En determinadas formas de realización, un alquilocicloalquilo comprende 3 a 8 átomos de carbono, es decir 3, 4, 5, 6, 7 u 8 átomos de carbono. El grupo alquilocicloalquilo puede estar sustituido opcionalmente. Por ejemplo, al menos 1 átomo del anillo es un heteroátomo. El al menos un heteroátomo puede seleccionarse de oxígeno, nitrógeno, azufre y fósforo, pero sin limitarse a ellos. Ejemplos de compuestos alquilocicloalquilo incluyen, pero sin limitarse a ellos, glicidilo, bencilo y análogos.

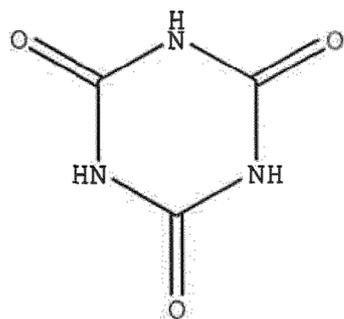
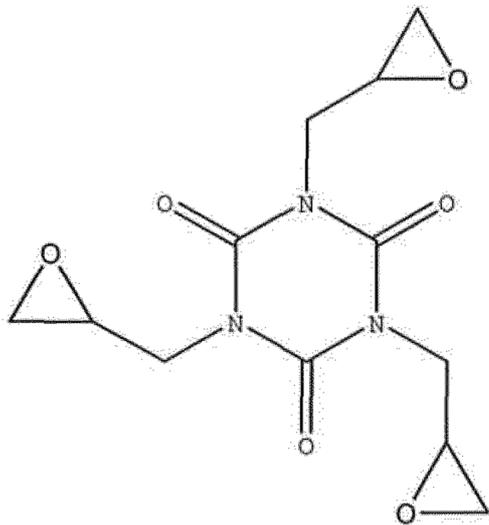
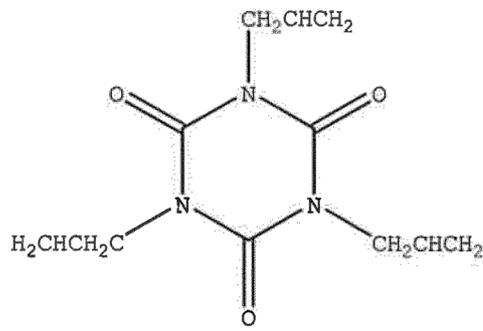
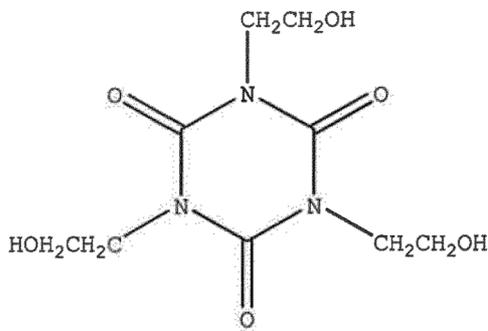
30 El concepto "arilo" se refiere a un anillo aromático donde cada átomo del anillo es un átomo de carbono. Los anillos arilo pueden estar formados por cinco, seis, siete, ocho, nueve, diez o más átomos de carbono. Por ejemplo, los compuestos arilo pueden contener hasta 15 átomos de carbono. El grupo arilo puede estar sustituido opcionalmente. Ejemplos de compuestos arilo incluyen, pero sin limitarse a ellos, ciclopentadienilo, fenilo y análogos. Bajo la definición general de arilo pueden incluirse también heteroarilos. El concepto "heteroarilo" se refiere a un heterociclo aromático, donde los anillos heteroarilo pueden estar constituidos por 5, 6, 7, 8, 9 o más átomos, donde al menos 1 átomo del anillo es un heteroátomo. El al menos un heteroátomo puede seleccionarse de oxígeno, nitrógeno, azufre y fósforo, pero sin limitarse a ellos. El grupo heteroarilo puede estar sustituido opcionalmente. Ejemplos de compuestos heteroarilo incluyen, pero sin limitarse a ellos, furano, piridina, tiofeno y análogos.

El concepto "opcionalmente sustituido" se refiere a un grupo, en el cual uno o más átomos de hidrógeno están reemplazados por un sustituyente. El sustituyente puede ser alquilo, alcoxi, cicloalquilo, arilo, heteroarilo, OH, CN, F, Cl, Br, I, NO₂ o una amina, pero no está limitado a los mismos.

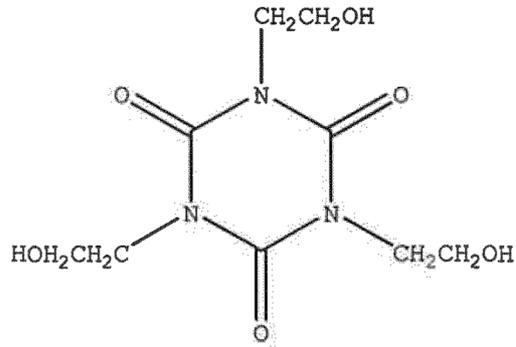
- 5 En una forma de realización de la presente invención, R₁, R₂ y R₃ son, independientemente unos de otros, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH₂CHCH₃; -CH₂OH, -CH₂CH₂OH, -CH₂CH₂CH₂OH, -CH₂(C₂H₅O).

En una forma de realización, X es = O.

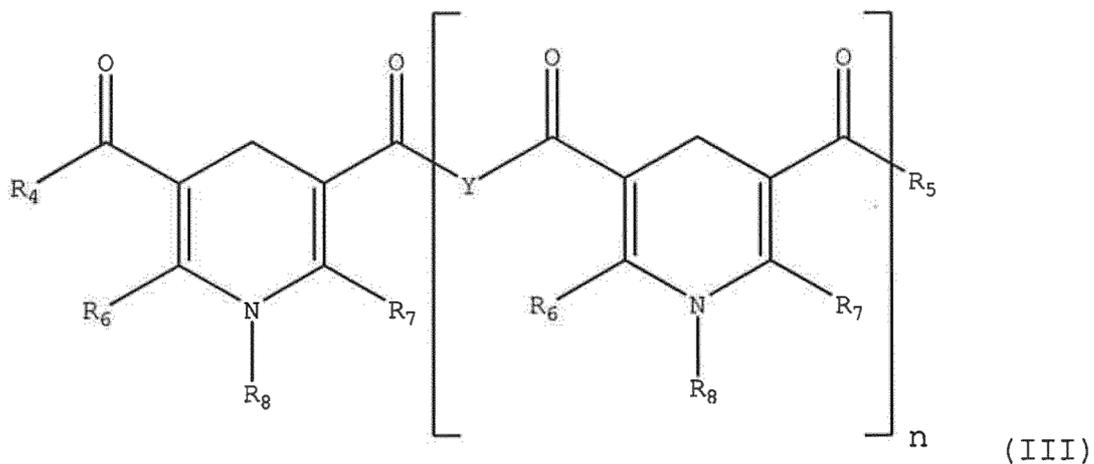
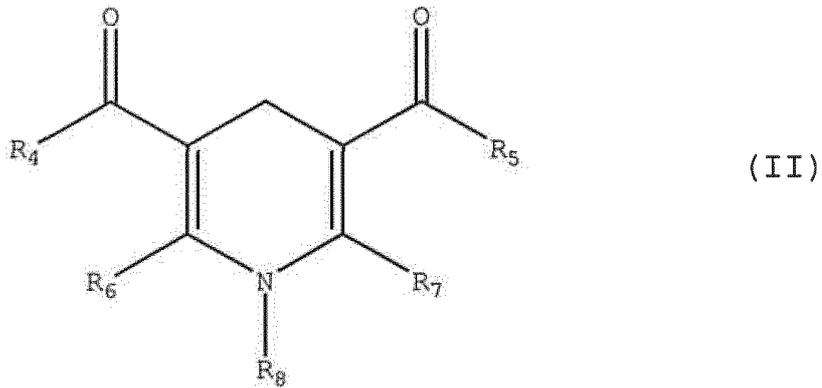
- 10 Ejemplos de isocianuratos son, sin limitarse a ellos,



En una forma de realización de la presente invención, el isocianurato es



5 Las composiciones estabilizadoras basadas en isocianurato exentas de metales pesados para polímeros halogenados conforme a la presente invención contienen al menos una dihidropiridina, que se selecciona de los compuestos de las fórmulas (II) y (III)



10 R4, R5, R6, R7 y R8 son, independientemente unos de otros, H, alquilo C₁-C₁₈ opcionalmente sustituido, alquenido C₂-C₆ opcionalmente sustituido, alcoxi C₁-C₄ opcionalmente sustituido, cicloalquilo C₅-C₈ opcionalmente sustituido o arilo C₅-C₁₀ opcionalmente sustituido, conforme a las definiciones dadas anteriormente.

Y es alquilo C₁-C₁₈, donde uno o más carbonos pueden estar sustituidos por O o S. Así, en una forma de realización conforme a la invención, Y se selecciona de (CH₂)_x, (CH₂)_x-O-(CH₂)_y y (CH₂)_x-S-(CH₂)_y, donde x e y son independientemente un número entero de 1 a 10, es decir 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ó 10. En una forma de realización, x e y son cada uno 1, 2 ó 3.

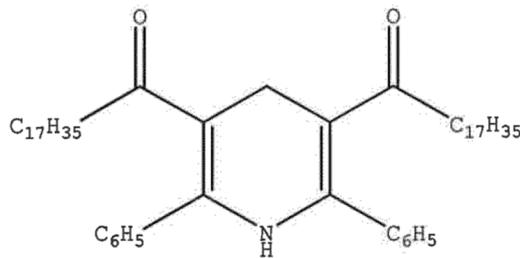
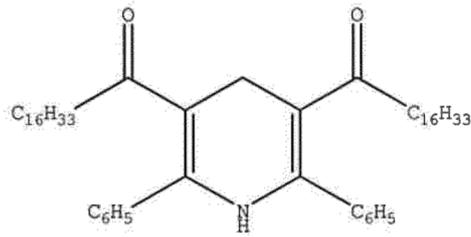
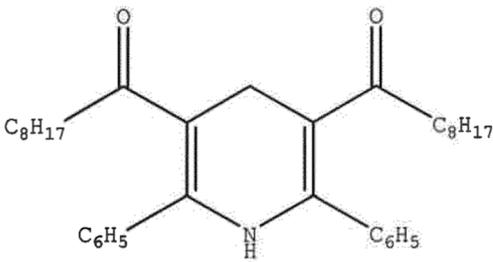
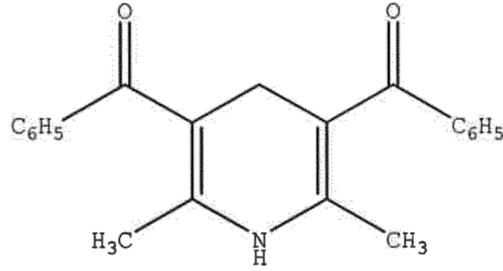
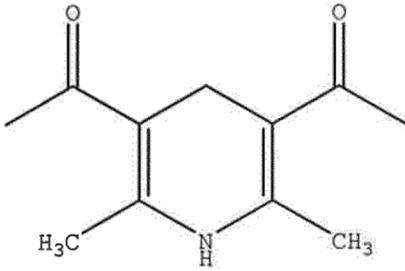
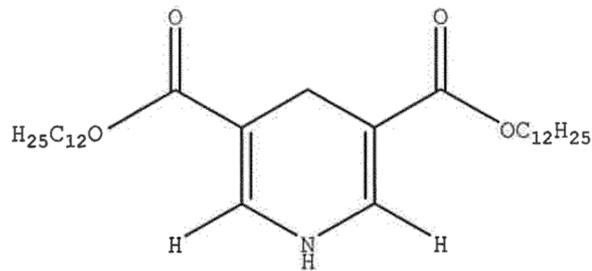
5

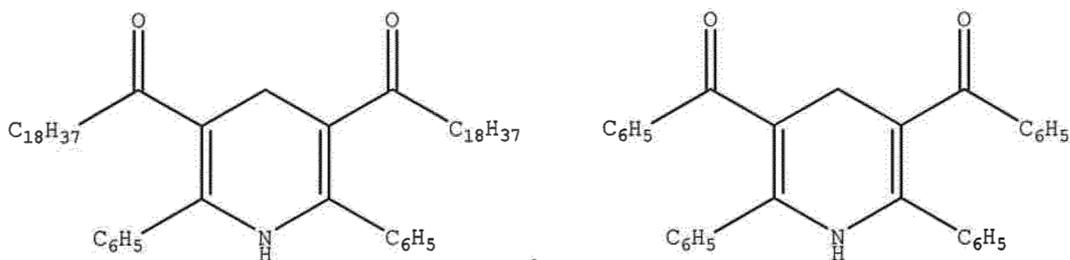
n es un número entero de 1 a 5, por ejemplo 1, 2, 3, 4 ó 5. En una forma de realización, n es 1, 2 ó 3.

En una forma de realización de la presente invención R₄, R₅, R₆, R₇ y R₈ pueden seleccionarse independientemente de -CH₃, -C₂H₅, -C₈H₁₇, -C₁₆H₃₃, -C₁₇H₃₅, -C₁₈H₃₇, -C₆H₅, -OCH₃, -OC₂H₅, -OC₁₂H₂₅.

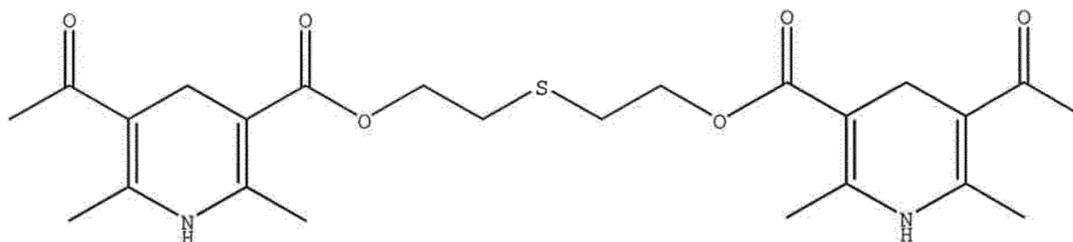
10

Dihidropiridinas ilustrativas incluyen, sin limitarse a ellos,





o



5

Las composiciones estabilizadoras basadas en isocianurato exentas de metales pesados para polímeros halogenados conforme a la presente invención contienen al menos un perclorato, que se selecciona de los compuestos de las fórmulas generales (IV) y (V)

10



M significa un átomo metálico exento de metales pesados. Por ejemplo, M puede seleccionarse de Li, Na, K, Mg, Ca o Al. En una forma de realización, M es Na, Mg o Al.

15 k es un número entero de 1 a 3, por ejemplo 1, 2 ó 3. x es un número entero de 1 a 6, por ejemplo 1, 2, 3, 4, 5 ó 6. z es un número comprendido en el intervalo de 0.01 a 2.

Los compuestos de la fórmula (V) pueden designarse a modo de ejemplo como minerales como hidrotalcitas, hidrocalumitas, etringitas, granates, dawsonitas. En una forma de realización, M puede ser Li, Na, K, Mg o Ca.

20

Percloratos ilustrativos incluyen, sin limitarse a ellos, NaClO_4 , $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ o $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$. Otros compuestos ilustrativos de este grupo son Alcamizer 5 y Alcamizer 5-2 de la firma Kyowa.

25 En la presente invención, "basado en isocianurato" significa que el componente principal de la composición estabilizadora son uno o más isocianuratos. Bajo componentes principales se entienden aquellos componentes que contribuyen principalmente a la estabilización del polímero halogenado, es decir los componentes isocianurato, dihidropiridina y sal perclorato mencionados. Eventualmente, están contenidos en una cantidad menor otros componentes que actúan como estabilizadores. En una forma de realización de la presente invención, la composición estabilizadora basada en isocianurato no contiene cantidad alguna de uracilos y/o aminocrotonatos.

30

La composición estabilizadora conforme a la presente invención puede añadirse en diferentes cantidades al polímero halogenado. La dihidropiridina se agrega en una cantidad de 0.1 a 0.5 partes por 100 partes de resina ("per hundred resin" = phr). En una forma de realización, la dihidropiridina puede añadirse por ejemplo en una cantidad de 0.1 a 0.3 phr, es decir por ejemplo 0.1, 0.15, 0.2, 0.25 ó 0.3 phr. El isocianurato se agrega en una cantidad de aproximadamente 0.1 a 1.5 partes por 100 partes de resina (phr). En una forma de realización, el isocianurato puede agregarse en una cantidad de, por ejemplo, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4 ó 1.5 phr. El perclorato se agrega en una cantidad de 0.05 a 0.2 partes por 100 partes de resina (phr). En una forma de realización, el perclorato puede agregarse en una cantidad de, por ejemplo, 0.1, 0.15 ó 0.2 phr. Cada uno de los valores anteriores se puede tomar como valor inicial o valor final de un intervalo.

Cualesquiera combinaciones de las cantidades mencionadas anteriormente son posibles en la presente invención.

La composición estabilizadora conforme a la presente invención puede añadirse en una cantidad total en aproximadamente 0.01 a aproximadamente 10.0 partes por 100 partes de resina (phr). En una forma de realización, la composición estabilizadora se añade en una cantidad de aproximadamente 0.05 a aproximadamente 8.0 phr, por ejemplo, en una cantidad de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 5.0.

La composición estabilizadora exenta de metales pesados utilizada conforme a la invención puede añadirse aisladamente al polímero o a la mezcla de polímeros. Sin embargo, también es posible añadir al polímero o una mezcla de polímeros la combinación exenta de metales pesados conforme a la invención junto con otros (co)-estabilizadores o los adyuvantes enumerados a continuación. Por ejemplo, está incluida asimismo por la presente invención una dosificación en la extrusora, p. ej. en la zona de vacío.

La composición estabilizadora exenta de metales pesados conforme a la invención puede combinarse además con uno o varios aditivos adicionales, como por ejemplo estabilizadores primarios, co-estabilizadores, zeolitas, antioxidantes, cargas, plastificantes, colorantes, pigmentos, agentes antiestáticos, agentes tensioactivos, formadores de espuma, modificadores de impacto, estabilizadores UV, lubricantes, agentes de procesamiento o análogos.

Los co-estabilizadores son compuestos que aportan un efecto estabilizador adicional a los polímeros halogenados cuando se utilizan en la composición estabilizadora conforme a la presente invención. Co-estabilizadores posibles pueden seleccionarse del grupo constituido por compuestos 1,3-dicetonícos, polioles, sales metálicas, minerales naturales o sintéticos como hidrotalcitas, hidrocalumitas y zeolitas, derivados de aminoácidos, ésteres orgánicos de ácido fosfórico y compuestos epoxi.

Ejemplos de compuestos 1,3-dicetonícos incluyen, pero sin limitarse a ellos, dibenzoilmetano, estearilbenzoilmetano, palmitoilbenzoilmetano, miristoilbenzoilmetano, lauroilbenzoilmetano, benzoilacetona, acetilacetona, tribenzoilmetano, diacetilacetobenzol, p-metoxiestearoilacetofenona, ésteres del ácido acetilacético y acetilacetona así como sus sales metálicas, particularmente las de litio, sodio, potasio, calcio, magnesio, titanio y/o aluminio.

Co-estabilizadores del grupo de los polioles comprenden, pero sin limitarse a ellos, glicerina, pentaeritritol, di- y tripentaeritritol, trimetilolpropano (TMP), di-TMP, sorbitol, manitol, maltitol, sacáridos, disacáridos (particularmente sacarosa, 4-O-β-D-galactopiranosil-D-glucosa, 4-O-alfa-D-glucopiranosil-D-glucosa, 6-O-(6-desoxi-alfa-L-manopiranosil)-D-glucosa, alfa-D-glucopiranosil-alfa-D-glucopiranósido, 6-O-alfa-D-glucopiranosil-D-glucosa, 4-O-β-D-glucopiranosil-D-glucosa, 2-O-β-D-glucopiranosil-D-glucosa, 6-O-alfa-D-glucopiranosil-D-glucitol, 3-O-alfa-D-

glucopiranosil-D-fructosa, 6-O-β-D-glucopiranosil-D-glucosa, 4-O-D-galactopiranosil-D-glucitol, 4-O-alfa-D-glucopiranosil-D-glucitol, 6-O-alfa-D-galactopiranosil-D-glucosa, 3-O-alfa-D-galactopiranosil-D-mio-inositol, 4-O-β-D-galactopiranosil D-fructosa, 4-O-β-D-galactopiranosil- β-D-glucopiranososa, 6-O-alfa-D-glucopiranosil-D-fructosa, 4-O-β-D-galactopiranosil-alfa-D-glucopiranososa, 2-O-(6-desoxi-alfa-L-manopiranosil)-D-glucosa, 4-O-alfa-D-glucopiranosil-D-fructosa, 2-O-β-D-glucopiranosil-alfa-D-glucopiranososa, 1-O-alfa-D-glucopiranosil-D-manitol, 6-O-(6-desoxi-alfa-L-manopiranosil)-β-D-glucopiranososa, 2-O-β-D-glucopiranosil-β-D-glucopiranososa, 6-O-alfa-D-glucopiranosil-alfa-D-glucopiranososa, 2-O-alfa-D-glucopiranosil-alfa-D-glucopiranososa, 2-O-alfa-D-glucopiranosil-β-D-glucopiranososa, 1-O-alfa-D-glucopiranosil-D-fructosa, 6-O-alfa-D-glucopiranosil-alfa-D-fructofuranosa, 6-O-alfa-D-glucopiranosil-D-glucitol, 4-O-β-D-galactopiranosil-D-glucitol, 4-O-alfa-D-glucopiranosil-D-glucitol, 1-O-alfa-D-glucopiranosil-D-manitol), trisacáridos, polisacáridos, particularmente alcoholes polivinílicos, almidón, celulosa y sus ésteres parciales.

Ejemplos de antioxidantes incluyen, pero sin limitarse a ellos, alquilfenoles, hidroxifenilpropionatos, compuestos de hidroxibencilo, alquiliden-bisfenoles, tiobisfenoles y aminofenoles, particularmente, por ejemplo, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 2,6-di-bencil-4-metilfenol, estearil-3-(3'-5'-di-terc-butil-4'-hidroxi-fenil)propionato, 4,4'-tio-bis-(3-metil-6-terc-butil-fenol), 4-nonilfenol, 2,2'-metilenbis(4-metil-6-terc-butilfenol), 2,5-di-terc-butil-hidroquinona, 4,4',4''-(1-metil-1-propanil-3-iliden)tris[2-(1,1-dimetiletil)-5-metil-fenol, sus sales neutras o básicas de litio, magnesio, calcio y aluminio, así como aminas y/o fosfonitos estéricamente impedidos, y sus mezclas.

Ejemplos de co-estabilizadores del grupo de las sales metálicas incluyen, pero sin limitarse a ellos, hidróxidos, óxidos, carbonatos, carbonatos básicos, y sales de ácidos carboxílicos de litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, aluminio, titanio y análogos, con tal que no se utilice ningún metal pesado. En una forma de realización de la presente invención, las sales metálicas pueden ser sales de ácidos carboxílicos superiores, por ejemplo, ácidos carboxílicos C₆-C₂₂, como por ejemplo esteárico, palmítico, mirístico, láurico, oleico, oleínico y ricínico.

Ejemplos de minerales naturales y sintéticos incluyen, pero sin limitarse a ellos, zeolitas A3, A4, y A5, zeolitas de tipo mordenita, erionita, faujasita de tipo X o Y así como zeolitas ZSM-5, hidrotalcitas (del tipo Alcamizer 1 y 4) y/o sus mezclas.

Ejemplos de co-estabilizadores del grupo de los derivados de aminoácidos incluyen, pero sin limitarse a ellos, glicina, alanina, lisina, triptófano, acetilmencionina, ácido pirrolidoncarboxílico, ácido α-aminocrotónico, ácido α-aminoacrílico, ácido α-aminoadípico y análogos, así como los ésteres correspondientes de los mismos. Los componentes alcohol de estos ésteres pueden comprender alcoholes monovalentes, como por ejemplo alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol propílico, alcohol i-propílico, alcohol butílico, α-etilhexanol, octanol, i-octanol, alcohol laurílico, alcohol estearílico, y análogos, así como polioles, como por ejemplo etilenglicol, propilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, glicerol, diglicerol, trismetilopropano, pentaeritritol, dipentaeritritol, eritritol, sorbitol, manitol y análogos.

Ejemplos de co-estabilizadores del grupo de los ésteres de ácido fosforoso comprenden, pero sin limitarse a ellos, fosfitos de triarilo, como por ejemplo fosfito de trifenilo, fosfito de tris(p-nonilfenilo), fosfitos de alquilarilo, como por ejemplo fosfitos de monoalquildifenilo, v.g. fosfito de difenilisoctilo, fosfito de difenilisodecilo; y fosfitos de dialquilmonofenilo, como por ejemplo fosfito de fenildiisooctilo, fosfito de fenildiisodecilo; y fosfitos de trialquilo como fosfito de triisooctilo, fosfito de triestearilo y análogos.

Ejemplos de co-estabilizadores del grupo de los compuestos epoxi comprenden, pero sin limitarse a ellos, diversos aceites animales o vegetales, como por ejemplo aceite de soja epoxidado, aceite de colza epoxidado, ésteres de

ácidos carboxílicos epoxidados, como por ejemplo oleato de metilo epoxidado, oleato de butilo epoxidado, compuestos alicíclicos epoxidados, glicidiléteres como por ejemplo diglicidiléter de bisfenol A, diglicidiléter de bisfenol F; glicidilésteres, como acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, sus polímeros, copolímeros; y polímeros epoxidados, como polibutadieno epoxidado, ABS epoxidado, y análogos.

5 A modo de ejemplo, creta o creta recubierta pueden designarse además como cargas, sin que las cargas estén limitadas a ellas.

10 Un componente adicional que puede añadirse a la composición estabilizadora de la invención es dióxido de titanio. El dióxido de titanio se presenta esencialmente en la naturaleza en tres modificaciones: anatasa, brookita y rutilo.

15 El dióxido de titanio, tanto en forma de anatasa como en forma de rutilo tiene importancia técnica como pigmento. Los altos índices de refracción de 2.55 (anatasa) y 2.75 (rutilo) fundamentan las propiedades de brillo y poder cubriente y, por tanto, el empleo como pigmento blanco. Con dosificación adecuada, el rutilo absorbe toda la luz por debajo de 400 nm, es decir, el campo UV completo. La absorción de la anatasa está desplazada a longitudes de onda más cortas. Por el contrario, la brookita no muestra actividad fotocatalítica alguna.

20 Para aplicaciones en exteriores, el dióxido de titanio tiene ventajosamente estructura de rutilo. Para todas las aplicaciones restantes, puede tener estructura tanto de anatasa como de rutilo.

25 Conforme a la invención, el dióxido de titanio puede utilizarse en una cantidad de aproximadamente 0.01 a aproximadamente 20 phr en la composición estabilizadora. En otra forma de realización, el dióxido de titanio puede utilizarse en una cantidad de aproximadamente 0.05 a aproximadamente 10.0 phr, o de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 5 phr, por ejemplo en una cantidad de aproximadamente 4 phr. El dióxido de titanio debe encontrarse finamente dividido y ser fácilmente dispersable.

30 La cera de parafina puede emplearse a modo de ejemplo como lubricante. En una forma de realización, la cera de parafina es una mezcla de alcanos con la fórmula empírica general C_nH_{2n+2} . n es un número entero de 20 a 100. La mezcla puede estar constituida no sólo por componentes de cadena lineal y de cadena ramificada, sino también por componentes de cadena lineal pura. Ejemplos de ceras de parafina incluyen, pero sin limitarse a ellos, Naftolube FTM y compuestos semejantes al mismo.

35 Las cargas pueden utilizarse en una cantidad de aproximadamente 0 a aproximadamente 100 phr o de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 phr. En una forma de realización de la presente invención, se pueden utilizar cargas en una cantidad de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 phr. Los plastificantes pueden utilizarse en una cantidad de aproximadamente 0 a aproximadamente 100 phr, por ejemplo de aproximadamente 0.05 a aproximadamente 50 phr. Los lubricantes pueden utilizarse en una cantidad de aproximadamente 0.05 a aproximadamente 3 phr, por ejemplo, de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 2 phr.

40 Los otros co-estabilizadores antes mencionados se pueden utilizar en cantidades idénticas a los lubricantes.

Para procesar los polímeros halogenados con la composición estabilizadora conforme a la invención, pueden utilizarse los procesos conocidos en la técnica anterior. Ejemplos de tales procesos incluyen, pero sin limitarse a ellos, calandrado, extrusión, moldeo por inyección, moldeo por soplado y análogos.

A partir de los polímeros halogenados estabilizados fabricados conforme a la invención, pueden fabricarse los productos más diversos para diferentes aplicaciones. Por ejemplo, con los polímeros estabilizados conforme a la invención pueden fabricarse perfiles de ventana, tubos, revestimientos para suelos, láminas para techos, cables y películas. Además, los polímeros pueden utilizarse también, por ejemplo, en materiales para embarcaciones deportivas, palas de rotor para centrales de energía eólica y en la construcción de vagones de ferrocarril.

Con el fin de evaluar las propiedades de color de los polímeros halogenados así fabricados y los productos fabricados a partir de ellos, que contienen la composición estabilizadora conforme a la invención, se utiliza el sistema CIE-Lab. El sistema CIE-Lab es un espacio de color establecido en 1976 por la Comisión Internacional de Iluminación (*Commission International de l'Eclairage*, CIE). En este espacio de color tridimensional se definen tres ejes (L = luminosidad (0 = negro, 100 = blanco); a = rojo-verde (-120 = verde, +120 = rojo); b = amarillo-azul (-120 = azul, +120 = amarillo)). Por los datos de los valores $L^*a^*b^*$, así como los datos del colorímetro (espectrofotómetro), tipo de luz, observador, sistema de color y preparación previa de las muestras se puede determinar y archivar con exactitud un color (véase el diagrama de la figura 2). Por tanto, el valor a representa el color en el eje verde-rojo. Los valores a negativos muestran una tonalidad verdosa y los positivos una tonalidad rojiza. Cuanto mayor es el valor a, tanto más intensa es la tonalidad rojiza. Por tanto, en la presente invención es deseable un valor de a lo más neutro posible, o un cambio lo menor posible de este valor.

Por consiguiente, la presente invención proporciona una notable y novedosa aportación para el desarrollo de la técnica anterior, particularmente para el procesamiento y la estabilización de PVC y otros polímeros termoplásticos halogenados.

Sin desear ligarse a teoría exacta alguna, se supone que, entre otras cosas, el mecanismo de reacción expuesto en la figura 3 contribuye al efecto estabilizador de la composición estabilizadora conforme a la invención. Por ejemplo, el THEIC empleado puede transformarse en una oxazolidinona, que puede unirse a su vez al HCl liberado.

Aunque actualmente se sabe que la DHP actúa sólo con componentes de Zn, en la presente invención se observa también sorprendentemente eficacia sin Zn. El perclorato se reduce, sin desear ligarse a teoría exacta alguna.

La eficacia de la presente composición estabilizadora es resultado de una interacción sinérgica de los componentes contenidos en ella con el polímero halogenado.

La invención se ilustra adicionalmente por los ejemplos siguientes sin que, sin embargo, deba considerarse limitada a ellos.

Ejemplos:

1.) Ejemplos 1-14

En los ejemplos siguientes, se describen diversas composiciones de artículos moldeados de PVC. Para su preparación se introdujeron en un recipiente por pesada, además de 100 phr de S-PVC (Solvin 267; k = 67), 5 phr de creta con tratamiento superficial (Hydrocorb 95), 4 phr de dióxido de titanio (Kronos 2220; rutilo) y 7 phr de modificador de impacto basado en acrilato (KM 355), los ingredientes mencionados en los ejemplos. Todos los componentes se

ES 2 670 223 T3

calentaron en un mezclador caliente durante 5 min a 120°C, se almacenaron luego durante 24 h y se extrusieron a continuación durante 90 min en una extrusora de doble husillo paralela de 25 mm de la firma Göttfert. Las composiciones individuales se dan en la Tabla 1 siguiente.

5 Tabla 1: Resultados en PVC

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	*neg	*neg	*eg	*neg	*neg	*neg	*neg	*neg	*eg	*eg	*eg	*eg	*eg	*eg
<i>Lubricante:</i>														
Naftolube FTM (parafina, firma Chemson)			0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65
ListabCa (estearato de calcio)			0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Naftolube ELK (cera éster, firma Chemson)			0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Paraloid K125 (firma Rohm & Haas)			1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
<i>Agente de barrido de ácido:</i>														
Alcamizer 1 (firma Kyowa)			0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
<i>Antioxidante:</i>														
Irganox 1076 (firma Ciba)			0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
<i>Estabilizadores:</i>														
Combinación comercial estabilizador-lubricante de la firma Chemson basada en plomo	5,00													
Combinación comercial estabilizador-lubricante de la firma Chemson basada en calcio-cinc		4,00												
														-
THEIC			1,00	1,00	1,00	1,00	1,00		1,00	1,00	1,00	1,20	1,50	1,50
Perclorato de Na al 55%			0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,20	0,10	0,20	0,10	0,20	0,10
Stavinor D507 (firma Arkema)			0,20					0,20	0,20	0,30	0,30	0,20	0,10	0,30
BGAC					0,20									
DMAU						0,20								
DBM							0,20							
ATMER 163 (firma Ciba)								1,00						
DHC en min.	80,0	40,0	39,0	31,0	39,5	34,5	40,5	47,0	45,0	38,5	45,0	40,0	52,5	38,5
Valor L	94,5	93,8	95,7	95,1	95,3	95,0	94,7	95,5	95,6	96,1	95,7	95,7	95,2	95,9
Valor a	-0,1	-0,7	-0,9	-0,5	-0,5	-0,4	-0,4	-1,1	-0,9	-1,0	-1,1	-0,9	-0,5	-1,0
Valor b	3,9	3,3	3,4	4,1	4,0	3,2	4,3	4,7	3,3	3,0	2,9	3,2	3,1	2,6
Color inicial (Yellowness index)	9,4	7,1	7,0	9,1	8,2	7,5	9,4	10,2	7,0	6,9	6,9	7,0	7,0	6,8
Retención del color después de 30 min.(Yellowness index)	17,0	16,7	13,5	23,3	20,2	14,2	14,4	32,4	13,7	12,7	12,9	13,1	12,7	11,9
Valor a (abs.) después de 10d Bandol Wheel	-0,1	-0,4	-0,5	0,0	0,3	1,2	0,0	0,1	-0,5	-0,6	-0,8	-0,5	-0,1	-0,7
Δa después de 10 días Bandol Wheel	0,0	0,3	0,5	0,5	0,8	1,6	0,4	1,2	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3
*eg = conforme a la invención; neg = no conforme a la invención; BGAC = diaminocrotonato de butilenglicol; DMAU = dimetil-4-aminouracilo; DBM = dibenzoilmetano (Rhodiastab 83)														

Aclaraciones a los resultados presentados en la Tabla 1:

- 10 En primer lugar, debe tenerse en cuenta que el Yellowness Index (YI) es una medida del grado de amarilleo de la muestra. El color inicial indica en este caso el valor para la muestra respectiva antes del esfuerzo térmico. El valor de la retención de color se mide después de 30 minutos de esfuerzo térmico a 180°C. Una comparación de los valores indica los cambios en la muestra.

Los ejemplos 1 y 2 son materias primas de la firma Chemson, que representan composiciones estabilizadoras que contienen metales pesados conforme a la técnica anterior y exhiben las propiedades del PVC en su utilización.

5 El ejemplo 3 corresponde a un ejemplo con una composición estabilizadora exenta de metales pesados conforme a la presente invención. En comparación con los ejemplos no inventivos 1 y 2 de la técnica anterior, se observa particularmente que con la composición estabilizadora conforme a la invención puede alcanzarse al menos un perfil de propiedades que es comparable a los sistemas exentos de plomo, pero que carece de cualquier compuesto de metal pesado. Adicionalmente, la composición estabilizadora conforme a la invención del ejemplo 3 presenta ventajas,
10 en el sentido de que el polímero obtenido exhibe un valor L que es mayor en más de 1 que el de los polímeros de los ejemplos 1 y 2. La retención de color después de 30 min es también significativamente mejor, lo que puede reconocerse en un Yellowness Index más bajo de 13.5 frente a 17.0 y 16.7 de los ejemplos 1 y 2.

El ejemplo 4, no conforme a la invención, difiere del ejemplo 3 de inventiva por la omisión de la dihidropiridina (DHP). Como consecuencia disminuye la deshidrocloración (DHC), que es una medida de la estabilidad térmica estática, por la cual se mide cuándo se libera HCl del polímero halogenado, es decir se agota la combinación estabilizadora, y el color inicial se deteriora significativamente en lo que concierne a YI (de 7.0 a 9.1) y valor b (de 3.4 a 4.1). La retención de color es también marcadamente peor que en el ejemplo inventivo 3.

20 En el ejemplo 5 no conforme a la invención, se utilizó el aminocrotonato BGAC en lugar de la DHP. Como se puede ver a partir de los valores de los ejemplos 3 y 5, la composición estabilizadora con BGAC es claramente inferior a la composición estabilizadora de la presente invención con DHP tanto en el color inicial como la retención de color.

En el ejemplo 6 no conforme a la invención, se utiliza DMAU en lugar del componente DHP conforme a la invención. El color inicial (7.5 frente a 7.0) y la retención de color del polímero (14.2 frente a 13.5) en el ejemplo 6 son peores que los del ejemplo 3 conforme a la invención. En particular, el valor L es más bajo. También, incluso con DHC, el ejemplo 6 es notablemente inferior al ejemplo de inventiva 3.

En el ejemplo 7, no conforme a la invención, se utilizó DBM en lugar del componente DHP conforme a la invención. El polímero del ejemplo 7 es también inferior al polímero con la composición estabilizadora conforme a la invención en color inicial (particularmente en los valores L y b, así como en el Yellowness Index).

En el ejemplo 8 no conforme a la invención, el componente THEIC conforme a la invención se sustituyó por el ATMER 163 (N-estearil-N,N-dietanolamina) no inventivo. El color inicial del polímero (particularmente en el valor b y el Yellowness Index) es significativamente peor. Adicionalmente, la retención del color está muy por debajo de lo que exige la técnica anterior en los ejemplos 1 y 2.

Los ejemplos 9 a 14 conforme a la invención, en los cuales se modificaron los componentes perclorato, DHP y THEIC, confirman la superioridad del componente estabilizador de la presente invención en comparación con los ejemplos exentos de plomo 4 a 8, no inventivos.

A partir de los extrudatos mencionados anteriormente se cortaron tiras de 2 cm de anchura y se irradiaron durante 48 horas en el aparato Bandol Wheel conocido de la técnica anterior (véase, por ejemplo, www.metrastat.com) en las condiciones siguientes:

- una rotación por hora
- oscurecimiento de la rotación a 120°
- 120° de la rotación en una pileta con agua destilada
- 5 - (cada 60° del oscurecimiento son en aire o en agua destilada)
- 50°C en la sala de muestras
- lámpara de mercurio de media presión de 400 W

Además, se añadieron también en el Xenotest tiras de los extrudatos, a fin de simular la acción natural de la intemperie según las normas. El Xenotest sirve para controlar la resistencia a la luz de los perfiles de PVC. Las piezas a examinar se exponen a irradiación intensiva por luz de xenón y se orientan alternativamente a la luz o a la sombra. El cambio de color de la superficie se comprueba minuciosamente a intervalos.

La acción de la intemperie se realizó por irradiación con arco de xenón filtrado conforme a EN ISO 11341:1994. En el Xenotest Alpha, las muestras se irradiaron a una temperatura de la sala de muestras de 40°C, una humedad relativa de 60% (en la fase seca) y una intensidad de irradiación de 60 W/m². Como tiempos de fase se seleccionaron 102 min de fase seca y 18 min de simulación de lluvia con agua destilada (carrera giratoria). A intervalos regulares, se midieron los valores L a b y el cambio de color total ΔE , que se representa en Fig. 1. En Fig. 1 se aprecia claramente que el ejemplo 3 conforme a la invención es comparable en la acción de la intemperie artificial a los ejemplos no inventivos 1 y 2. Por tanto, el ejemplo 3 es adecuado para utilización en aplicaciones que están expuestas a la acción natural de la intemperie (por ejemplo, ventanas o bajantes de agua). Los ejemplos 5 a 8 no inventivos son claramente inferiores al ejemplo 3 conforme a la invención. Se presentan grandes diferencias después de aproximadamente 2500 a 3000 horas. Adicionalmente, debe indicarse que los ejemplos 5 y 6, no inventivos, que contienen DMAU o BGAC en lugar del componente DHP conforme a la invención, no cumplían la especificación para perfiles de ventana blancos. A las 4.000 h se alcanza un valor $\Delta E > 5$.

Con respecto a los valores a medidos, puede observarse que los ejemplos 1 y 2, no conformes a la invención, alcanzan después del ensayo un coloración rosada Δa de 0.0 ó 0.3, siendo los valores a absolutos < 0 . Es decir, se encuentra una tonalidad verdosa.

Los ejemplos 5, 6 y 8 no conformes a la invención tienen los valores Δa mayores, siendo los valores absolutos $a > 0$. Es decir, se encuentra una tonalidad rojiza.

Por el contrario, todos los ejemplos conforme a la invención exhiben valores Δa de 0.3 a 0.4, estando comprendidos los valores absolutos a en el campo verde, es decir < 0 . Con ello se demuestra que las composiciones estabilizadoras de la presente invención presentan ventajas claras frente a las composiciones de la técnica anterior. Adicionalmente, los presentes resultados demuestran que los ejemplos conforme a la invención son absolutamente comparables a las materias primas en su tendencia a la ausencia de coloración rosada.

40

2.) Ejemplos 15-22

En los ejemplos 15-22 siguientes, se describen diversas composiciones de artículos moldeados de PVC. Para su producción, se introdujeron en un recipiente por pesada, además de 100 phr de S-PVC (Solvin 267; k = 67) y 5 phr de creta con tratamiento superficial (Hydrocorb 95), los ingredientes mencionados en los ejemplos. Todos los componentes se calentaron en un mezclador caliente durante 5 minutos a 120°C, se almacenaron luego durante 24 h y se extrusieron a continuación durante 90 min en una extrusora de doble husillo paralela de 25 mm de la firma Göttfert. Las composiciones individuales se indican a continuación en la Tabla 2.

10

Tabla 2:

Ejemplo	15	16	17	18	19	20	21	22
	*eg	*eg	*eg	*neg	*neg	*neg	*neg	*neg
Lubricante:								
Naftolube FTM	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65
ListabCa (estearato de calcio)	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Naftolube ELK	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Estabilizadores:								
THEIC	0,50	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Perclorato de Na al 55%	0,10	0,10	0,10	0,10		0,10	0,10	0,10
Stavinor D507	0,20	0,20	0,40		0,20			
BGAC						0,20		
DMAU							0,20	
DBM								0,20
DHC en min.	31	37	40	35	21	40	36	37
Valor L	88,8	88,2	89,3	87,0	87,9	86,8	87,8	86,8
Valor a	-2,2	-2,0	-1,8	-0,1	-1,9	-1,0	-0,2	0,0
Valor b	12,0	10,6	10,1	14,4	11,2	15,8	12,9	14,5
Color inicial (Yellowness index)	7,6	15,2	13,1	20,4	16,2	27,2	18,2	29,0
Retención del color después de 30 min. (Yellowness index)	28,4	19,0	20,3	36,5	25,5	34,4	22,4	27,8
*eg = conforme a la invención; neg = no conforme a la invención								

Las combinaciones conforme a la invención de los ejemplos 15 a 17 demuestran que

- THEIC aumenta la estabilidad térmica en la DHC (compárese el ejemplo 15 con el ejemplo 16)
- DHP 507 aumenta la estabilidad térmica en la DHC (compárese el ejemplo 16 con el ejemplo 17).

Si se omite el componente necesario DHP 507 (véase el ejemplo 18 no conforme a la invención en comparación con el ejemplo inventivo 16), disminuye la estabilidad térmica DHC, la muestra se vuelve más oscura (= el valor L

disminuye) y más amarilla (el valor b aumenta). Adicionalmente, puede observarse que el color inicial y la retención del color empeoran.

5 Si se omite el componente NaClO_4 conforme a la invención (véase el ejemplo no inventivo 19 comparado con el ejemplo inventivo 16), la estabilidad térmica disminuye casi a la mitad, y la retención del color empeora ligeramente.

10 Si el componente inventivo DHP 507 en el ejemplo 16 se reemplaza por BGAC (véase el ejemplo 20 no inventivo en comparación con el ejemplo inventivo 16), se logra una estabilidad térmica DHC algo mejor, pero la muestra se vuelve más oscura (= el valor L disminuye) y más amarilla (el valor b aumenta). Adicionalmente, se puede observar que el color inicial y la retención del color empeoran.

15 Si el componente inventivo DHP 507 en el ejemplo 16 se reemplaza por DMAU (véase el ejemplo 21 no inventivo en comparación con el ejemplo inventivo 16), se logra una estabilidad térmica DHC comparable, pero la muestra se vuelve más oscura (= el valor L disminuye) y más amarilla (el valor b aumenta). Además, se puede observar que el color inicial y la retención del color empeoran.

20 Si el componente conforme a la invención DHP 507 en el ejemplo 16 se reemplaza por DBM (véase el ejemplo 22 no inventivo en comparación con el ejemplo inventivo 16), se logra una estabilidad térmica comparable, pero la muestra se vuelve más oscura (= el valor L disminuye) y más amarilla (el valor b aumenta). Además, se puede observar que el color inicial y la retención del color empeoran.

Por tanto, estos ejemplos demuestran también que las composiciones estabilizadoras de la presente invención presentan ventajas evidentes frente a las composiciones de la técnica anterior.

25

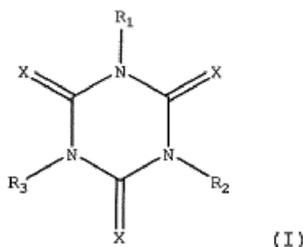
REIVINDICACIONES

1. Polímero halogenado con una composición estabilizadora basada en isocianurato exenta de metales pesados que comprende, como componentes principales, al menos un isocianurato, al menos una dihidropiridina y al menos una sal perclorato, donde el isocianurato está presente en una cantidad de 0.5 a 1.5 phr, la dihidropiridina en una cantidad de 0.1 a 0.5 phr y la sal perclorato en una cantidad 0.05 a 0.2 phr, seleccionándose el al menos un perclorato de los compuestos de las fórmulas generales (IV) y (V)



donde M es Li, Na, K, Mg, Ca o Al; k es un número entero de 1 a 3; x es un número entero de 1 a 6; y z es un número comprendido en el intervalo de 0.01 a 2, y donde cualquier componente adicional con acción estabilizadora eventualmente presente está contenido en cada caso en una cantidad menor que los componentes principales.

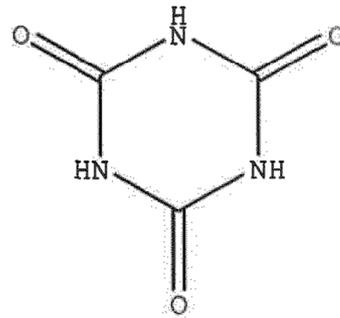
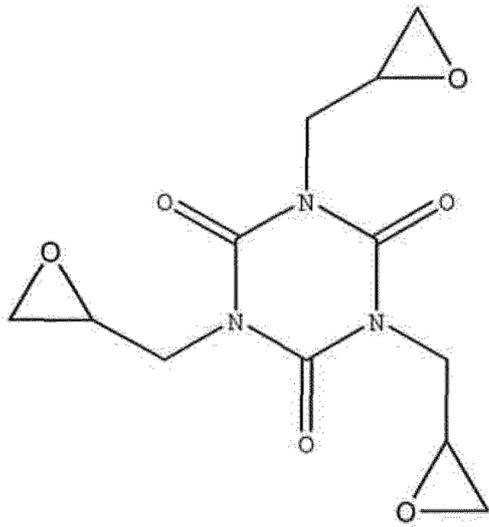
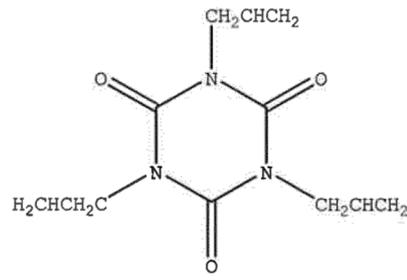
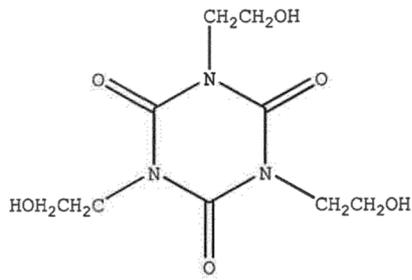
2. El polímero según la reivindicación 1, donde el al menos un isocianurato se selecciona de los compuestos de la fórmula (I)



donde R₁, R₂ y R₃, independientemente unos de otros, son hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈ opcionalmente sustituido, alqueno C₂-C₆ opcionalmente sustituido, alcoxi C₁-C₄ opcionalmente sustituido, cicloalquilo C₅-C₈ opcionalmente sustituido, alquilocicloalquilo C₃-C₈ opcionalmente sustituido, o arilo C₅-C₁₀ opcionalmente sustituido, y donde X es, independientemente uno de otro, S u O.

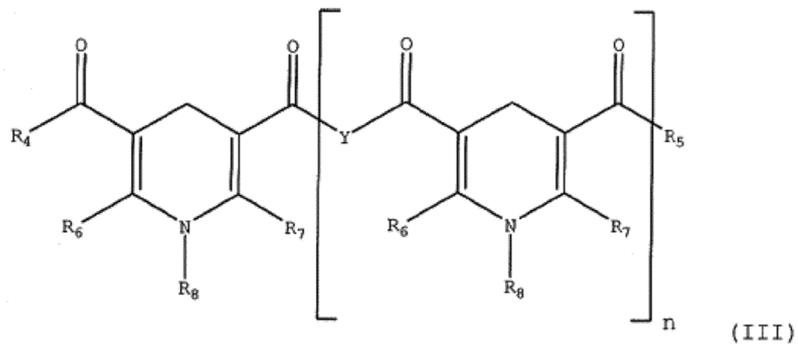
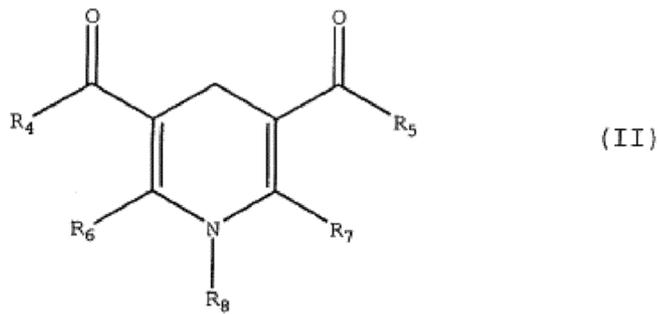
3. Polímero según la reivindicación 2, donde (1) R₁, R₂ y R₃, independientemente unos de otros, se seleccionan de -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CHCH₃, -CH₂OH, -CH₂CH₂OH, -CH₂CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₂OH o -CH₂ (C₂H₅O); y/o (2) X es = O.

4. Polímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el isocianurato se selecciona del grupo constituido por



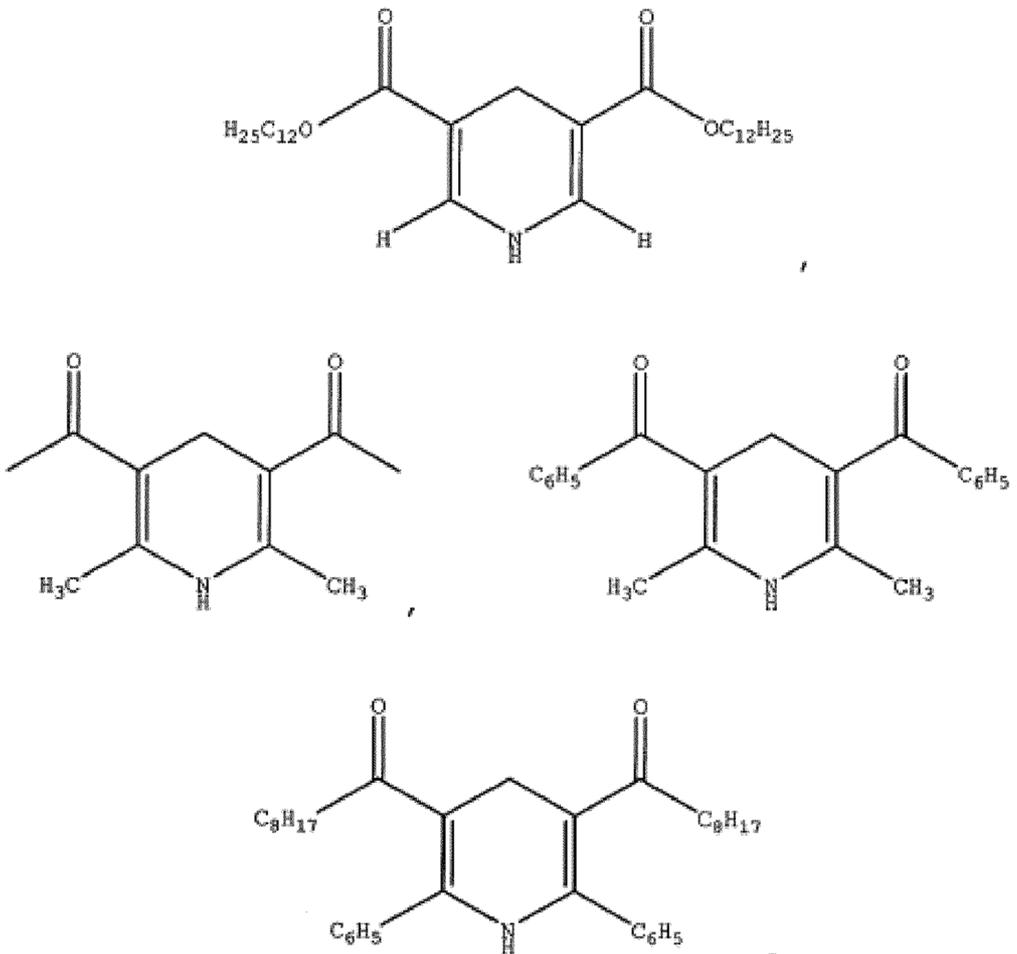
y

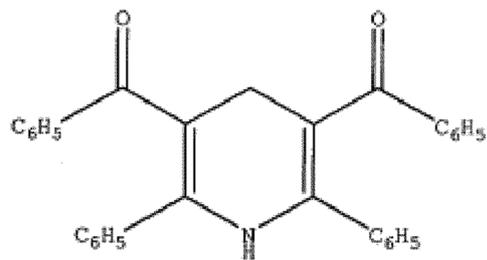
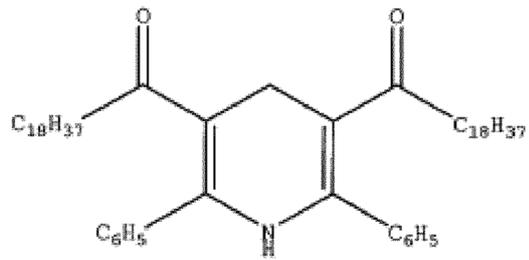
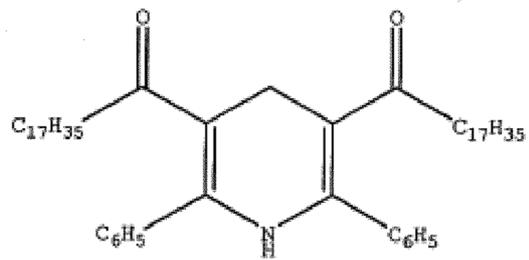
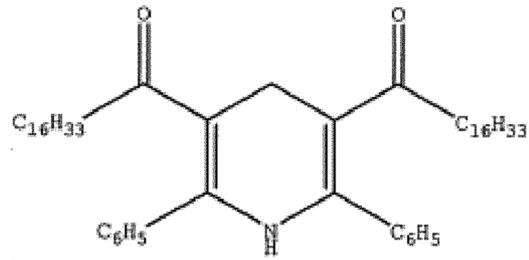
5. Polímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la al menos una dihidropiridina se selecciona de los compuestos de las fórmulas (II) y (III)



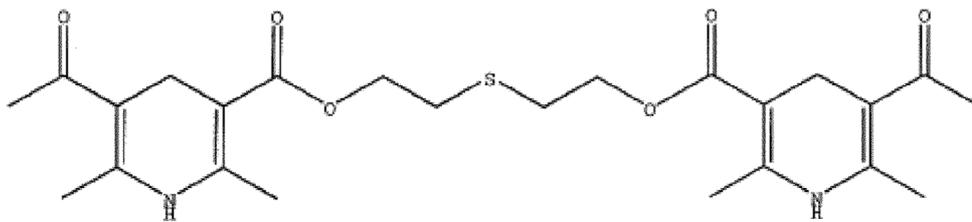
donde R₄, R₅, R₆, R₇ y R₈ son, independientemente unos de otros, H, alquilo C₁-C₁₈ opcionalmente sustituido, alqueno C₂-C₆ opcionalmente sustituido, alcoxi C₁-C₄ opcionalmente sustituido, cicloalquilo C₅-C₈ opcionalmente sustituido, o arilo C₅-C₁₀ opcionalmente sustituido; Y es alquilo C₁-C₁₈, donde uno o varios carbonos puede(n) estar sustituido(s) por O o S; y n es un número entero de 1 a 5.

- 5
6. Polímero según la reivindicación 5, donde (1) R₄, R₅, R₆, R₇ y R₈ se seleccionan independientemente de -CH₃, -C₂H₅, -C₈H₁₇, -C₁₆H₃₃, -C₁₇H₃₅, -C₁₈H₃₇, -C₆H₅, -OCH₃, -OC₂H₅, -OC₁₂H₂₅; y/o (2) Y se selecciona de (CH₂)_x, (CH₂)_x-O-(CH₂)_y y -(CH₂)_x-S-(CH₂)_y, donde x e y son independientemente un número entero de 1 a 10.
- 10
7. Polímero conforme a cualquiera de las reivindicaciones 5 a 6, donde la dihidropiridina se selecciona del grupo constituido por





y



- 5 8. Polímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el perclorato se selecciona del grupo constituido por $NaClO_4$, $Ca(ClO_4)_2$, $Mg(ClO_4)_2$ y $Al(ClO_4)_3$.

ES 2 670 223 T3

9. Polímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la composición estabilizadora está presente en una cantidad de 0.01 a 10.0 partes por 100 partes de resina (phr), estando presente preferiblemente la composición estabilizadora en una cantidad de 0.05 a 8.0 phr.
- 5 10. Polímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde (1) la composición estabilizadora contiene adicionalmente al menos un co-estabilizador; (2) la composición estabilizadora contiene adicionalmente estabilizadores primarios, zeolitas, antioxidantes, cargas, plastificantes, colorantes, pigmentos, agentes antiestáticos, agentes tensioactivos, agentes formadores de espuma, modificadores de impacto y/o estabilizadores UV; (3) el polímero halogenado es PVC; y/o (4) la composición estabilizadora no
10 contiene cantidad alguna de uracilos y/o aminocrotonatos.
11. Utilización de una composición estabilizadora como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 para la estabilización de polímeros halogenados.
- 15 12. Utilización según la reivindicación 11, donde la estabilización es frente a la exposición a la luz.
13. Utilización según la reivindicación 11 ó 12, donde el polímero halogenado es PVC.
14. Artículo moldeado que comprende un polímero halogenado con una composición estabilizadora basada en
20 isocianurato exenta de metales pesados, conforme a las reivindicaciones 1 a 10.
15. Artículo moldeado conforme a la reivindicación 14, donde el artículo moldeado puede ser perfiles de ventanas, tubos, revestimientos de suelos, láminas para techo, cables y películas.

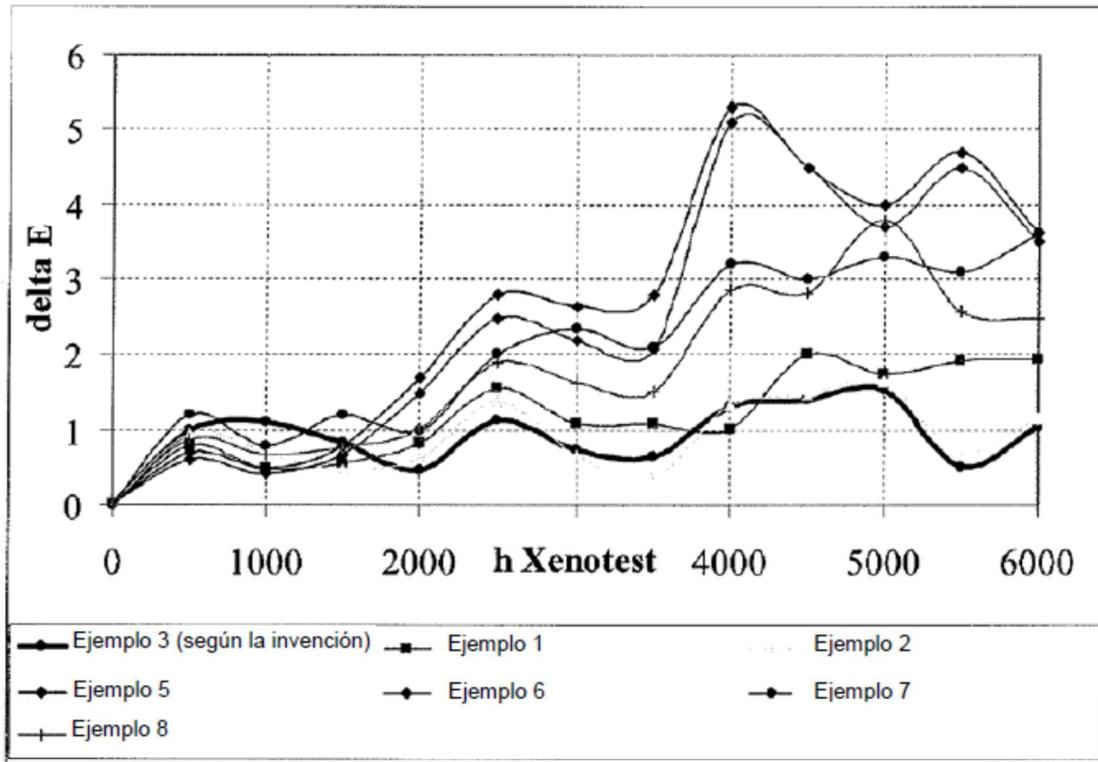


Figura 1

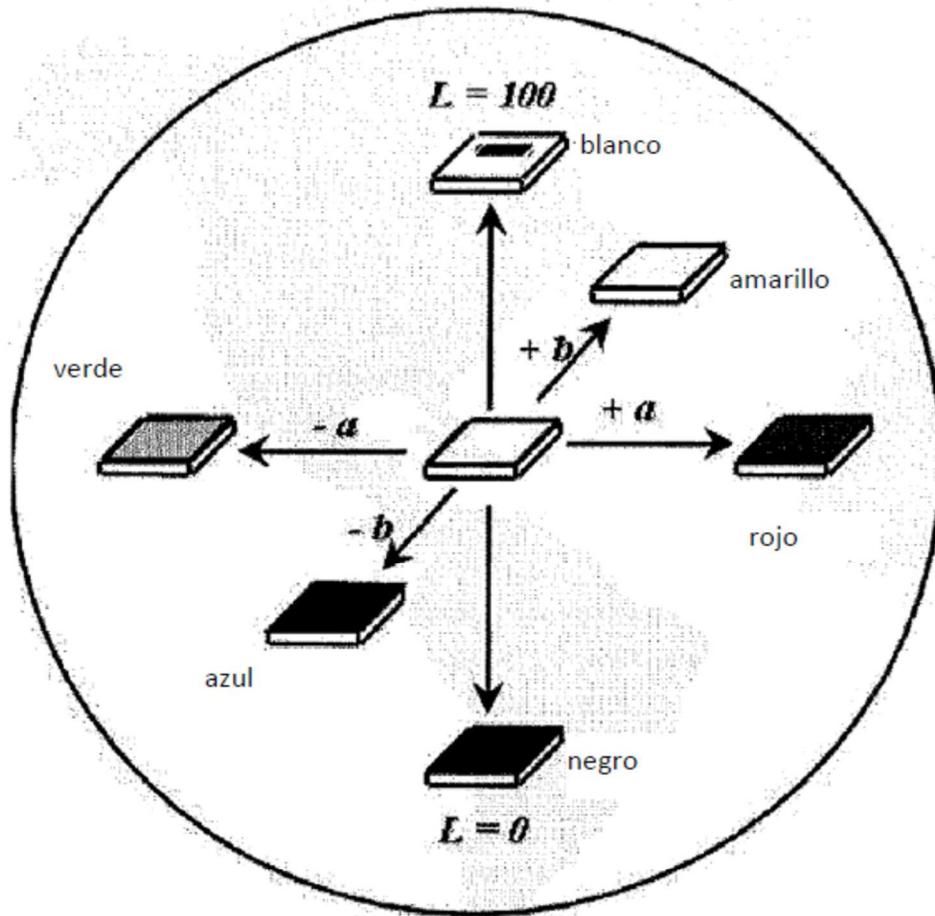


Figura 2

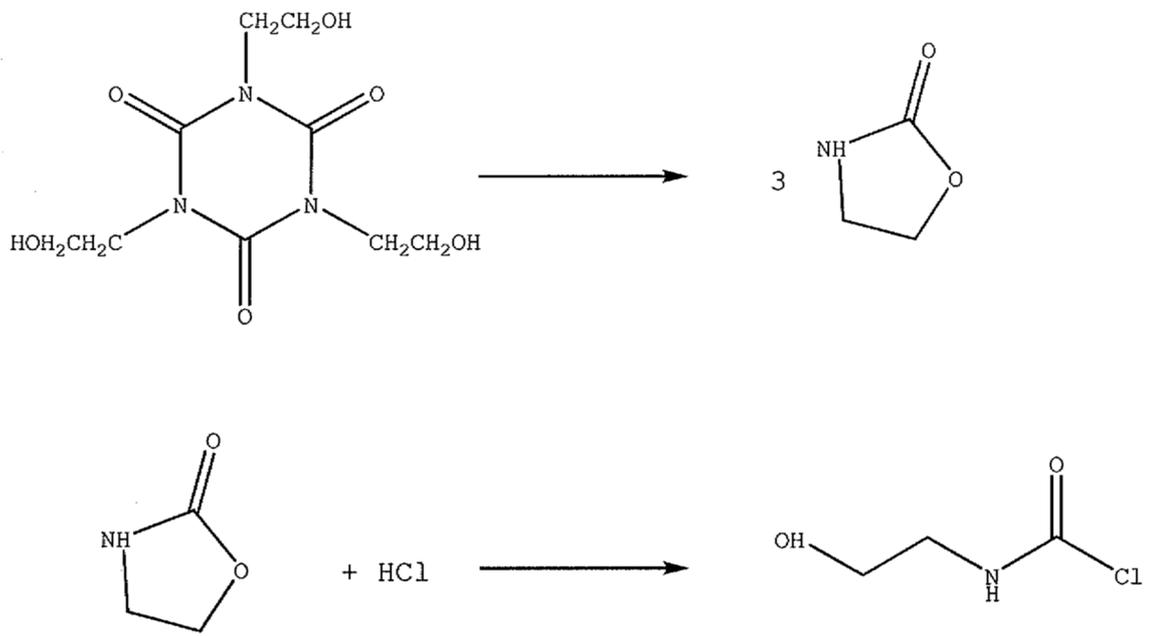


Figura 3