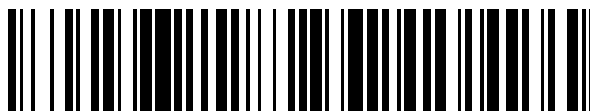


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 735 513**

51 Int. Cl.:

C08F 10/14 (2006.01)

C08F 210/14 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/09 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.02.2010 PCT/EP2010/000720**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.08.2010 WO10091825**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.02.2010 E 10703419 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019 EP 2396352**

54 Título: **Ceras con alta polaridad y su uso como lubricantes para termoplásticos que contienen cloro**

30 Prioridad:

10.02.2009 DE 102009008257

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

19.12.2019

73 Titular/es:

**CLARIANT INTERNATIONAL LTD (100.0%)
Rothausstrasse 61
4132 Muttenz, CH**

72 Inventor/es:

**HOHNER, GERD y
TREFFLER, BEATE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 735 513 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

Ceras con alta polaridad y su uso como lubricantes para termoplásticos que contienen cloro

5 La invención se refiere a ceras con alta polaridad, preparadas mediante una reacción iniciada por radicales libres de hidrocarburos olefínicos de cadena larga con ácidos policarboxílicos insaturados o sus anhídridos, además del uso de tales ceras como auxiliares de procesamiento para los termoplásticos que contienen cloro.

10 En el procesamiento de plásticos termoplásticos se usan habitualmente lubricantes, que por un lado, mejoran el comportamiento del flujo del polímero fundido y, por otro lado, deben reducir su tendencia a adherirse a las partes metálicas de las máquinas de procesamiento. Los lubricantes tienen una importancia particular en el procesamiento de termoplásticos que contienen cloro, como por ejemplo cloruro de polivinilo (PVC), dado que tales plásticos no pueden procesarse sin lubricante debido a su sensibilidad a las cargas de temperatura y altas fuerzas de corte así como debido a su pronunciada tendencia a adherirse.

Los lubricantes se diferencian entre los que son bien tolerados por el polímero fundido y, por lo tanto, actúan sobre todo en la mejora del flujo (lubricantes internos) y los que tienen mayor o menor incompatibilidad y, por lo tanto, se acumulan en los límites de fase y despliegan allí el efecto de separación (lubricantes externos).

15 Para mejorar el comportamiento del flujo de PVC fundido están disponibles numerosos productos que tienen un efecto lubricante interno, por ejemplo, alcoholes grasos, ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos completos o parciales y amidas de ácidos grasos.

20 Más problemática es la selección de lubricantes con efecto lubricante externo o combinado interno y externo, sobre los que se exigen requisitos parcialmente contradictorios. Para ser efectivos, estos deben tener alguna incompatibilidad con la masa fundida de PVC para que se pueda formar una película de separación efectiva entre la masa fundida y las partes metálicas de las máquinas de procesamiento. Sin embargo, los aditivos incompatibles tienen la desventaja de que a menudo enturbian el producto final de manera marcada. En las numerosas aplicaciones en las que se desea un producto final altamente transparente, por lo tanto, a menudo la cantidad empleada de un agente de separación está limitada, por lo que su efecto es insuficiente. Esto es particularmente desventajoso en la producción de películas delgadas de PVC-calandrado, ya que su tendencia a adherirse y su baja capacidad de carga térmica en el estado caliente para separarse de los rodillos, por un lado, requiere un alto uso de lubricante, pero por otro lado, sobre tales películas, por ejemplo, en el sector de envasado, se exigen requisitos de transparencia particularmente altos.

30 Otro requisito previo para la aplicabilidad de los aditivos lubricantes es una volatilidad suficientemente baja y una alta estabilidad térmica en las condiciones de procesamiento. Se debe descartar que los aditivos puedan volatilizarse a las temperaturas habituales de calandrado, extrusión o pulverización, ya sea porque tienen presiones de vapor demasiado altas, por ejemplo debido a un tamaño molecular bajo, o porque como resultado de una termoestabilidad química inadecuada se forman productos de descomposición volátiles. La volatilidad puede detectarse fácilmente por ejemplo, mediante un análisis termogravimétrico (TGA). Además, es importante para la calidad de un aditivo lubricante que no haya decoloración del compuesto plástico durante el uso. La experiencia ha demostrado que incluso el color intrínseco del aditivo tiene una influencia significativa en el color del artículo final.

35 Los lubricantes sólidos se usan comúnmente en forma de polvos, que se producen por pulverización o molienda. En cuanto a los procedimientos de molienda que se utilizan, es necesario que los productos tengan una cierta dureza para garantizar la molienda en los molinos industriales convencionales. Para la caracterización de las propiedades de dureza están disponibles procedimientos tales como la medida de penetración de sello.

40 Los lubricantes conocidos para la producción de películas de PVC sin plastificantes son las ceras de Montana. Aunque estos muestran un perfil de efecto equilibrado, son caros de producir. El producto de partida aquí es cera cruda, que se obtiene por extracción con solvente de lignito ceroso y su composición puede variar debido a su origen natural. El procesamiento posterior tiene lugar después de una limpieza extractiva adicional mediante un tratamiento costoso con ácido crómico, en el que como consecuencia resultan mezclas de productos con cambios químicos profundos, que consisten principalmente en ácidos carboxílicos de cadena larga. Estos a su vez, en los pasos posteriores de síntesis se convierten en ésteres o jabones de cera, que se emplean como ceras "semisintéticas" para la aplicación de lubricante.

45 También se conocen como lubricantes de PVC los llamados ésteres complejos o ésteres mixtos de ácidos dicarboxílicos alifáticos o aromáticos que tienen de 2 a 22 átomos de carbono, polioles alifáticos con 2 a 6 grupos hidroxilo y ácidos monocarboxílicos alifáticos con 12 a 30 átomos de carbono (GB 1292548) así como ésteres mixtos de dioles alifáticos, alifáticos o ácidos policarboxílicos aromáticos que tienen de 2 a 6 grupos carboxilo y alcoholes monofuncionales alifáticos que tienen de 12 a 30 átomos de carbono (GB 1450273).

50 En el documento EP 0 545 306 se describen como lubricantes de PVC adecuados, copolímeros que se derivan de alfa-olefinas de C₁₂-C₆₀, ácidos monocarboxílicos insaturados, ésteres de ácido monocarboxílico insaturados y opcionalmente estireno, y por lo tanto de al menos tres monómeros diferentes.

Además, se conocen lubricantes de PVC, que son asequibles por copolimerización de alfa-olefinas de cadena larga y anhídrido maleico. Por ejemplo, en el documento DE-OS 2 748 367 se describen copolímeros de olefinas que tienen de 8 a 24 átomos de carbono y anhídrido maleico. Estos productos muestran valores de volatilidad comparativamente altos y son blandos, por lo que el procesamiento mediante molienda está descartado.

- 5 En el documento DE-OS 3 003 797 se describe un proceso para dar forma a plásticos, especialmente PVC. Como lubricante se utiliza un copolímero derivado por esterificación de ácidos policarboxílicos insaturados o sus anhídridos con alfa-olefinas. Además de los productos éster de acuerdo con la invención, en una de las realizaciones ejemplares también se utiliza como lubricante en PVC un copolímero no derivado de olefina C₃₀₊ y anhídrido maleico. La preparación del copolímero se lleva a cabo haciendo reaccionar la olefina con, en relación a la olefina C₃₀₊ utilizada, 23,3% en peso de anhídrido maleico y 1,9% en peso de peróxido de di-terc-butilo. El producto tiene un color inherente comparativamente oscuro y, cuando se usa en PVC, proporciona composiciones de moldeo con un alto índice de amarillez.

Aunque los materiales mencionados anteriormente son más o menos efectivos como lubricantes de PVC, muestran desventajas en algunos aspectos individuales.

- 15 Los productos de reacción de alfa-olefinas de cadena larga con anhídrido maleico se describen adicionalmente en el documento DE-OS 3 510 233.

En el documento EP 1 693 047 se describen ceras de copolímero para preparaciones cosméticas preparadas a partir de alfa-olefinas de C₂₆ a C₆₀ y anhídrido maleico.

- 20 Sorprendentemente, ahora se ha encontrado que las ceras de copolímero preparadas a partir de alfa-olefinas de cadena larga y ácidos policarboxílicos o sus anhídridos son particularmente ventajosas como lubricantes de PVC si se preparan bajo ciertas condiciones y tienen propiedades especiales.

El objeto de la presente invención es el uso de acuerdo con la reivindicación 1.

- 25 Las alfa-olefinas en consideración son aquellas que tienen longitudes de cadena de 28 a 60, preferiblemente de 30 a 60, átomos de carbono. Es posible utilizar tanto olefinas de cadena pura como mezclas de olefinas, como se obtienen, por ejemplo, en los procesos de preparación conocidos en la oligomerización catalítica de etileno como cortes de destilación o residuos de destilación. Las mezclas técnicas de alfa-olefinas, en particular aquellas que tienen una mayor longitud de cadena, pueden contener, además de 1-alquenos, cantidades más o menos altas de dobles enlaces olefinicos internos y laterales (grupos vinileno y vinilideno).

- 30 Los ejemplos representativos de los ácidos o anhídridos policarboxílicos insaturados utilizados para la reacción con las alfa olefinas son el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido citracónico, el ácido mesacónico, el ácido aconítico o el ácido itacónico o los anhídridos de estos ácidos policarboxílicos, si están disponibles. Se da preferencia al anhídrido maleico. También es posible usar mezclas de estos ácidos policarboxílicos y/o anhídridos en cualquier proporción deseada. La relación de uso de los ácidos o anhídridos policarboxílicos con respecto al componente educto alfa-olefina está entre 1:8 y 1:5, preferiblemente entre 1:7 y 1:5,5 partes en peso. Por consiguiente, el uso de
- 35 ácido o anhídrido policarboxílico, basado en alfa-olefina, está entre 12,5 y 20% en peso, preferiblemente entre 14,3 y 18,2% en peso.

- Los nuevos lubricantes y agentes de separación se preparan de una manera conocida per se haciendo reaccionar los componentes mencionados anteriormente a temperatura elevada con la adición de iniciadores formadores de radicales orgánicos o inorgánicos. La reacción se puede llevar a cabo en presencia o ausencia de un disolvente. Se prefiere el último procedimiento. Además, la reacción se puede llevar a cabo ya sea de manera discontinua por lotes, por ejemplo, en un tanque agitado o bien en un reactor de funcionamiento continuo.
- 40

- Los iniciadores orgánicos adecuados son, por ejemplo, peróxidos, por ejemplo hidroperóxidos de alquilo o peróxidos de dialquilo o diarilo, peróxidos de diarilo, perésteres o compuestos azoicos. Son preferentes a los peróxidos de dialquilo, y particularmente preferentes los peróxidos de di-terc-butilo. Sin embargo, se puede considerar cualquier otro iniciador, siempre que se descomponga en radicales a la temperatura de reacción elegida y sea capaz de iniciar la reacción.
- 45

Cuando la reacción se lleva a cabo en ausencia de disolvente, las temperaturas de reacción están por encima de la temperatura de fusión de la alfa-olefina, por ejemplo, entre 100 y 200°C, preferiblemente de 120 a 180°C, particularmente preferiblemente de 140 a 170°C.

- 50 Las ceras de copolímero utilizadas de acuerdo con la invención se usan como lubricantes o agentes de separación en termoplásticos que contienen cloro, por ejemplo, cloruro de polivinilo, que se puede preparar por procedimientos conocidos, por ejemplo, suspensión, volumen, polimerización en emulsión. Además de ser adecuados para el cloruro de polivinilo, también lo son para copolímeros de cloruro de vinilo con hasta 30% en peso de comonomeros, por ejemplo acetato de vinilo, cloruro de vinilideno, vinil éteres, acrilonitrilo, ésteres acrílicos, mono o diésteres maleicos u olefinas así como para copolímeros de injerto de PVC.
- 55

La cantidad agregada es de 0,05 a 5,0% en peso, basado en el polímero. Si la composición de moldeo se basa en PVC M o S (PVC a granel o en suspensión), entonces la cantidad agregada da es preferiblemente de 0,05 a 1% en peso; si se basa en E-PVC (PVC de emulsión), entonces esta cantidad es preferiblemente 1,0 a 5, en particular 2 a 4% en peso, cada uno con respecto al polímero. La incorporación de los copolímeros de acuerdo con la invención en los polímeros tiene lugar de la manera habitual durante la preparación o el procesamiento de las composiciones de moldeo.

Además de las ceras de copolímero de acuerdo con la invención, la composición de PVC puede contener adicionalmente rellenos, estabilizadores térmicos, antioxidantes, estabilizantes a la luz, antiestáticos, retardantes de llama, agentes de refuerzo, pigmentos, colorantes, auxiliares de procesamiento, lubricantes, endurecedores, propelentes o abrillantadores ópticos en cantidades habituales.

Ejemplos:

Las viscosidades de la masa fundida se determinaron de acuerdo con DIN 53019-2 con un viscosímetro rotacional, los puntos de fusión de acuerdo con DIN ISO 2176. La determinación del índice de acidez se llevó a cabo de acuerdo con la norma DIN 53402, con la diferencia de que los disolventes utilizados xileno y etanol se emplearon en forma anhídrica para evitar una división hidrolítica de los grupos anhídrido. El índice de saponificación se midió de acuerdo con la norma DIN 53401. La determinación del índice de yodo se realizó de acuerdo con la norma DIN 14111, el índice de color de yodo de acuerdo con DIN 6162. Las mediciones de TGA se realizaron con un dispositivo Mettler SD TA 551e (programa de temperatura: calentamiento desde temperatura ambiente hasta 300°C, tasa de calentamiento 5°C/min, Flujo de nitrógeno 50 ml/min). La penetración del sello como medida de la dureza se midió de acuerdo con el método DGF M-III 9e (véase también Fiebig, Braun, Fett/Lipid 98, 1996, N° 2, 86).

Preparación de las ceras de copolímero.

2500 g de alfa-olefina C₃₀+ (mezcla de hidrocarburos olefínicos con longitudes de cadena de esencialmente > = 30 átomos de carbono, producto comercial de la firma ChevronPhillips) se funden en un aparato de vidrio equipado con agitador, termómetro interno y puente de destilación bajo una capa de nitrógeno. Posteriormente, se agregó la cantidad de anhídrido maleico indicada en la Tabla 1. Se distribuyó en seis porciones iguales a intervalos de 30 minutos cada vez. En el mismo período, se añadió continuamente peróxido de di-terc-butilo desde un embudo de goteo. Posteriormente, se dejó continuar la reacción durante 1 h. A continuación, los componentes volátiles se eliminaron por destilación al vacío (aproximadamente 30 mbar). Después de aproximadamente 30 minutos, se despresurizó introduciendo nitrógeno a presión normal. Los datos de las ceras de copolímero resultantes se listan en la Tabla 1

Ejemplos comparativos:

Los copolímeros de olefina C₃₀+ y anhídrido maleico conocidos de la literatura se prepararon de acuerdo con las instrucciones dadas en el documento DE-OS 3 003 797, Ejemplo 1, DE-OS 3 510 233, Ejemplo 1 así como EPA 1 693 047, Ejemplo A (copolímero de cera 1). Los datos medidos se especifican en la Tabla 2.

35

Tabla 1: Ceras de copolímeros de Olefinas ₃₀₊ y anhídrido maleico

Ejemplo	Cantidad utilizada de anhídrido maleico ¹⁾	Cantidad de peróxido de di-terc-butilo ¹⁾	Temperatura de reacción	Índice de acidez	Viscosidad/ 100°C	Índice de yodo	Índice de color de yodo	Punto de fusión	Penetración del sello	Pérdida de masa a 260°C por TGA
1	15,0	2,0	160	80	329	8,0	3,9	74	410	2,0
2	15,0	3,0	160	83	608	7,1	2,9	72	540	2,6
3	18,0	3,0	160	93	2767	6	3,7	73	535	2,7
V1 (no de acuerdo a la invención)	15,0	1,0	160	78	260	16	2,7	73	337	3,7
	% en peso	% en peso	°C	mg KOH/g	mPa*s	g I ₂ / 100 g		°C	bar	% en peso

¹⁾ Basado en olefina C₃₀₊ utilizada.

Tabla 2: Ceras de copolímeros de Olefinas 30+ y anhídrido maleico correspondientes al estado del arte

Ejemplo comparativo	Cantidad utilizada de anhídrido maleico ¹⁾	Cantidad de peróxido de di-terc-butilo ¹⁾	Temperatura de reacción	Índice de acidez	Viscosidad / 100°C	Índice de yodo	Índice de color de yodo	Punto de fusión	Pérdida de masa a 260°C por TGA
V2 (corresp. a DE 3510233. Ej.1)	15,0	0,4	180	77	162	18	3,8	73	4,9
V3 (corresp. a DE 3003797. Ej.1)	23,3	1,9	200	111	1498	5,2	12	74	2,1
V4 (corresp. a EP 1693047. Ej. A/Ceras de copolímeros 1)	18,4	0,92	160	92	428	9	9,2	74	4,4
	% en peso	% en peso	°C	mg KOH/g	mPa*s	g I ₂ / 100 g		°C	% en peso

¹⁾ Basado en olefina C₃₀₊ utilizada.

Ejemplo comparativo V5:

Se preparó una cera de copolímero de olefina C₃₀⁺, acrilato de metilo y ácido acrílico análogamente al documento EP 0 545 306, Ejemplo 1. En contraste con el ejemplo descrito, se usó una olefina C₃₀⁺ en lugar de una olefina C₂₄-C₆₀. Se mantuvieron los otros componentes, así como las proporciones, condiciones de reacción y procedimientos.

5 La cera de copolímero mostró las siguientes características:

Índice de acidez:	12 mg KOH/g
Índice de saponificación:	163 mg KOH/g
Punto de fusión:	73 °C
Viscosidad a 90°C	610 mPa*s

Para las pruebas técnicas de aplicación (ejemplos comparativos), se utilizaron los siguientes lubricantes de PVC disponibles comercialmente:

	Fabricante	Pérdida de masa a 260°C por TGA
Licowax E	Clariant	4,0
Loxiol G 74	Cognis	14,6
		% en peso

Pruebas técnicas de aplicación

- 10 Las formulaciones de PVC de acuerdo con la composición dada en la Tabla 3 se procesaron en molino después de la premezcla en un mezclador de laboratorio en un molino de medición Collin del tipo 150 M (Dr. Collin GmbH). En cada caso, se usaron 220 g de la mezcla de PVC respectiva, la temperatura de procesamiento fue de 195°C. Después de 20 minutos de funcionamiento, se midieron la fuerza de adherencia y el índice de amarillez (YI). Las mezclas de las formulaciones de prueba respectivas se prensaron adicionalmente en placas con un espesor de capa de 2 mm (prensa de placa de laboratorio Collin 200P, temperatura de prensado 180°C, presión de prensado 200 bar). Se midió la transparencia de estas placas.
- 15

Tabla 3: Formulación de prueba de PVC

PVC S 3160 (K-Wert 60, Vinnolit)	100
Kane Ace B 58 (Endurecedor, Kaneka)	5
Mark 17 MOK (Estabilizador de estaño, Crompton)	1,5
Paraloid K 120N (Adyuvantes de procesamiento, Rohm und Haas)	1
Loxiol G 16 (Dioleato de glicerol, Cognis)	0,5
Lubricante de acuerdo con las tablas.1-3	0,3
	phr

Tabla 4: Resultados de las pruebas técnicas de aplicación.

	Índice de amarillez después de 20 min	Fuerza de adherencia después de 20 min	Transparencia
Cera de copolímero del ejemplo.1	28	3,9	80
Cera de copolímero del ejemplo.3	23	4,7	79
Licowax E	35	6,2	83
Loxiol G 74	adhiera	adhiera	83
V1	30	6,3	77
V3	43	4,6	73
V5	adhiera	adhiera	80

REIVINDICACIONES

1. Uso de ceras de copolímero, **caracterizadas por** un valor de índice de yodo de <15 g de yodo/100 g, medido de acuerdo con la norma DIN 14111,
5 una viscosidad a 100°C entre 200 y 4000 mPa • s, medida de acuerdo con DIN 53019-2, un punto de fusión entre 60 y 90°C, determinado de acuerdo con DIN ISO 2176,
una dureza de penetración de sello entre 200 y 600 bar, medida de acuerdo con el método DGF M-III9e,
un índice de acidez entre 60 y 100 mg KOH/g, medida de acuerdo con DIN 53402, así como
10 un índice de color de yodo < 10, medido de acuerdo con DIN 6162,
como lubricantes o agentes de separación para PVC, cloruro de polivinilideno o mezclas de polímeros de cloruro de vinilo con hasta 30% en peso de comonómeros, esto últimos seleccionado del grupo acetato de vinilo, cloruro de vinilideno, éteres de vinilo, acrilonitrilo, éster de ácido acrílico, Mono o diésteres del ácido maleico u olefinas así como copolímeros de injerto de PVC.
2. Uso de ceras de copolímero de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el índice de yodo es <13 g de yodo/100 g, medido de acuerdo con la norma DIN 14111
- 15 3. Uso de ceras de copolímero de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** la cantidad agregada de la cera de copolímero es de 0,05 a 5,0% en peso, basada en el PVC, el cloruro de polivinilideno o dichos copolímeros de cloruro de vinilo.
4. Uso de acuerdo con la reivindicación 3, como lubricante o agente de separación para una composición de moldeo a base de PVC en masa o en suspensión, **caracterizado por que** la cantidad agregada es de 0,05 a 1% en peso,
20 basada en una masa o suspensión de composición de moldeo a base de PVC.
5. Uso de acuerdo con la reivindicación 3, como lubricante o agente de separación para una composición a base de PVC en emulsión, **caracterizado por que** la cantidad agregada es de 1,0 a 5% en peso, basada en un compuesto de moldeo de PVC en emulsión.