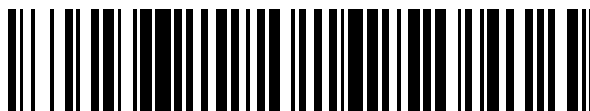


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 752 024**

51 Int. Cl.:

**C08K 3/30** (2006.01)

**C08K 9/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.06.2007 PCT/EP2007/056192**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.12.2007 WO07147871**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.06.2007 E 07786786 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2019 EP 2035495**

54 Título: **Plástico que contiene sulfuro de zinc**

30 Prioridad:

**21.06.2006 DE 102006028896**

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

**02.04.2020**

73 Titular/es:

**VENATOR GERMANY GMBH (100.0%)**

**Dr. Rudolf-Sachtleben-Straße 4**

**47198 Duisburg, DE**

72 Inventor/es:

**DAVID, STÉPHANE;**

**FRITZEN, PETRA;**

**HEIMING, LUDGER y**

**RENTSCHLER, THOMAS**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 752 024 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**

Plástico que contiene sulfuro de zinc

5 El objeto de la presente invención es un plástico que contiene sulfuro de zinc y su uso.

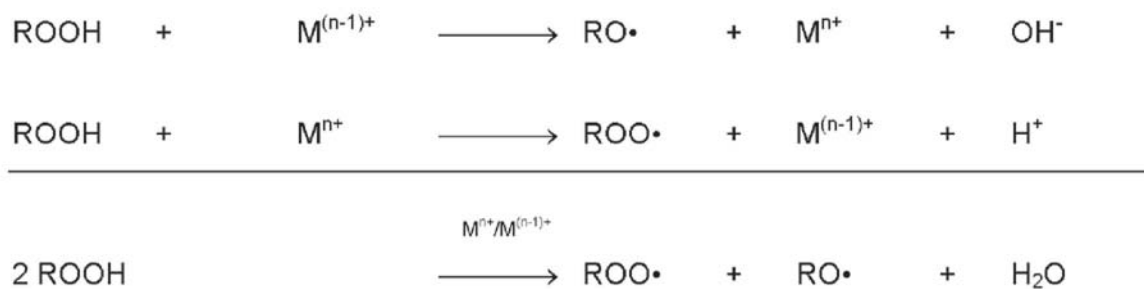
La invención también se refiere a la mejora de la estabilidad térmica de los plásticos, en particular de los plásticos termoplásticos y elastoméricos, mediante el uso de sulfuro de zinc, en particular en combinación con antioxidantes orgánicos y desactivadores de metales orgánicos.

10 Los plásticos, en particular los plásticos termoplásticos y elastoméricos, se utilizan cada vez más en aplicaciones con altos requisitos de vida útil. A modo de ejemplo, se pueden mencionar las siguientes aplicaciones: aislamiento de cables, tuberías de agua caliente, por ejemplo, para calefacción por suelo radiante, mangueras en lavadoras y lavavajillas, así como carcasas de bombas. En estas aplicaciones se utilizan principalmente plásticos a base de polímeros como el polietileno (PE) y el polipropileno (PP). Las aplicaciones para plásticos elastoméricos, por ejemplo, a base de polímeros como el caucho de estireno-butadieno (SBR), incluyen, por ejemplo, juntas y amortiguadores de vibración. Los plásticos están expuestos a diversas tensiones durante su procesamiento y en la aplicación de su uso final, lo cual influye de manera decisiva en la vida útil del plástico. El estrés mecánico, la temperatura y la luz ultravioleta causan daños en el polímero, de modo que las propiedades visuales y mecánicas se deterioran, es decir, se produce amarilleamiento y fragilidad.

El documento JP-A-7157650 describe composiciones termoplásticas que contienen sulfuro de zinc que tienen un tamaño medio de partícula de 20 a 1000 nm como aditivo termoestabilizante.

25 En el caso de la degradación polimérica, la autooxidación representada esquemáticamente en la figura 1 reviste una importancia significativa (ciclo de autooxidación). La exposición al calor, la luz ultravioleta o la tensión de cizallamiento durante el procesamiento conduce a la escisión de las cadenas de polímeros y a la formación de radicales R•. En presencia de oxígeno atmosférico, se forman radicales peroxi ROO•, que reaccionan con el polímero RH para formar el hidroperóxido ROOH. Tras la descomposición del hidroperóxido, los radicales RO• y •OH se forman como productos de reacción, lo que contribuye a la degradación adicional del polímero.

35 La descomposición homolítica del hidroperóxido ROOH en los radicales RO• y •OH determina la velocidad de la autooxidación, ya que se requiere una alta energía de activación y la reacción tiene lugar solo a partir de temperaturas de 150 °C. La presencia de cantidades catalíticas de iones de metales pesados reduce la energía de activación y permite que la descomposición del hidroperóxido tenga lugar ya a temperatura ambiente. Los metales catalíticamente activos son aquellos metales cuyos niveles de oxidación diferentes en una unidad comprenden una estabilidad comparable. En este caso, se incluyen, por ejemplo, Cu<sup>+1</sup>/Cu<sup>+2</sup>, Fe<sup>+2</sup>/Fe<sup>+3</sup>, Co<sup>+2</sup>/Co<sup>+3</sup> o Mn<sup>+2</sup>/Mn<sup>+3</sup>. El procedimiento redox se puede describir de la siguiente manera (A.J. Chalk y J. F. Smith, Trans. Farad. Soc. 53 (1957), pág. 1214):



40 M = Fe, Cu, Mn, Co, Ce, V

45 Por lo tanto, los iones de metales pesados son de gran importancia para la estabilidad del polímero. Los iones de metales pesados se introducen, por ejemplo, a través de materiales de relleno como talco, carbonato de calcio, caolín o sulfato de bario. Estos materiales de relleno están destinados a mejorar, por ejemplo, las propiedades mecánicas de los plásticos, tal como la resistencia al impacto, la rigidez, la estabilidad dimensional y el aislamiento acústico. El contacto directo del plástico con un metal pesado, en particular, el cobre, consiste, por ejemplo, en las aplicaciones de tuberías de agua caliente, a su vez, por ejemplo, en calefacción por suelo radiante y aislamiento de cables.

50 Para aumentar la estabilidad térmica a largo plazo y la resistencia al envejecimiento de los plásticos, en particular de los plásticos termoplásticos y elastoméricos, a su vez, en particular de los plásticos a base de poliolefinas, se utilizan además desactivadores de metales (DM) para la estabilización básica mediante antioxidantes orgánicos (AO).

55 Las siguientes clases de compuestos se utilizan típicamente como antioxidantes:

fenoles estéricamente impedidos, aminas aromáticas secundarias, aminofenoles, tioéteres, fosfitos y fosfonitos, aminas estéricamente impedidas, compuestos epóxido.

- 5 Como desactivadores de metales se utilizan típicamente compuestos orgánicos que, como agentes quelantes, son capaces de inmovilizar iones de metales pesados en forma de complejos metálicos.

Por ejemplo, se utilizan las siguientes clases de compuestos:

- 10 amidas de ácido carboxílico, amidas cíclicas, hidrazonas y bishidrazonas, hidrazidas, hidrazinas diaciladas, compuestos heterocíclicos tales como melamina, benzotriazoles, 8-oxiquinolina, hidrazona y derivados acilados de hidrazinotriazinas, polihidrazidas, fenoles estéricamente impedidos, sales de ácido bencilfosfórico-Ni, compuestos de piridinotiol-Sn, ésteres terciarios de ácido fosfórico de bisfenoles que contienen azufre y / o tioéteres.

- 15 El problema es que los desactivadores de metales orgánicos pueden migrar fuera de la matriz polimérica protectora y así perder su efectividad. Además, también se puede reducir la efectividad del desactivador de metales orgánicos por adsorción en la superficie de los rellenos de material. Por lo tanto, incluso los plásticos con estabilidad térmica a largo plazo y resistentes al envejecimiento según el estado de la técnica están sujetos a un deterioro prematuro de las propiedades visuales y mecánicas.

- 20 Sin embargo, para ciertas aplicaciones de plásticos, por ejemplo, tuberías de calefacción por suelo radiante, se desea un aumento más significativo en la estabilidad térmica a largo plazo y la resistencia al envejecimiento. No obstante, estos tubos de plástico deben resistir sin daños durante años y décadas las fuerzas cíclicas térmicas y mecánicas en el pavimento de un suelo.

- 25 El objeto de la presente invención es, por lo tanto, superar las desventajas del estado de la técnica. En particular, es un objeto de la presente invención proporcionar plásticos que tengan una estabilidad térmica a largo plazo y / o resistencia al envejecimiento considerablemente mejoradas en comparación con el estado de la técnica.

- 30 Según la invención, el objeto se logra de manera sorprendente por las características de la reivindicación principal. Se pueden encontrar realizaciones preferidas en las reivindicaciones dependientes.

- 35 En este caso, el objeto según la invención se logra mediante un plástico que contiene sulfuro de zinc, que tiene un tamaño medio de partícula  $d_{50}$  de 1 a 50 nm, en particular, más preferentemente de 3 a 20 nm, en particular, aún más preferentemente de 5 a 15 nm y una superficie específica (BET) de 20 a 300 m<sup>2</sup> / g.

- 40 De manera sorprendente, se ha descubierto que los plásticos que contienen sulfuro de zinc en combinación con antioxidantes orgánicos y desactivadores de metales tienen una estabilidad térmica a largo plazo y una resistencia al envejecimiento considerablemente mayor en comparación con los plásticos estabilizados según el estado de la técnica.

En particular, el objeto de la presente invención es un plástico que contiene sulfuro de zinc que tiene una mayor estabilidad térmica a largo plazo y / o resistencia al envejecimiento, así como su uso.

- 45 En un plástico que contiene sulfuro de zinc con un tamaño medio de grano  $d_{50}$  de 300 a 350 nm (Sachtolith HD-S) en combinación con antioxidantes orgánicos y desactivadores de metales, ya se debe considerar una estabilidad térmica a largo plazo y una resistencia al envejecimiento con un 50 % de aumento aproximadamente en comparación con los plásticos estabilizados según el estado de la técnica. Un plástico que contiene sulfuro de zinc con un tamaño medio de grano  $d_{50}$  de 1 a 250 nm (ZnS (nano)) en combinación con antioxidantes orgánicos y desactivadores de metales, comprende una estabilidad térmica a largo plazo y una resistencia al envejecimiento con un 100 % de aumento aproximadamente en comparación con los plásticos estabilizados según el estado de la técnica.

- 50 Dicho plástico contiene según la invención, por ejemplo: de 12 a 99,8 % en peso de termoplástico, de 0 a 80 % en peso de relleno de material mineral, de 0,05 a 1,0 % en peso de antioxidante, de 0,05 a 2,0 % en peso de desactivador de metales orgánicos y de 0,1 a 5,0 % en peso de ZnS (nano).

- 55 Además, podría reducirse la tasa de pérdida de elasticidad de un plástico elastomérico, por ejemplo, a base de un caucho de estireno-butadieno (SBR), a alta temperatura mediante la adición de sulfuro de zinc con un tamaño medio de partícula  $d_{50}$  de 1 a 250 nm (ZnS (nano)).

- 60 En una realización según la invención, dicho plástico elastomérico contiene, por ejemplo, 100 phr de elastómero, de 0 a 10 phr de acelerador de vulcanización, de 0 a 10 phr de retardador de vulcanización, de 0 a 20 phr de óxido de zinc, de 0 a 10 phr de ácido esteárico, de 0 a 20 phr de azufre y / o peróxido, de 0 a 300 phr de relleno de material mineral, de 0 a 200 phr de plastificante, de 0 a 30 phr de sistema de protección, que contiene, por ejemplo, antioxidantes y antiozonantes, y de 0,1 a 10 phr, preferentemente de 0,5 a 7, en particular, preferentemente de 2 a 5 phr de ZnS (nano). Como es habitual con los elastómeros y conocido por los expertos en la materia, las proporciones de los

componentes en phr (partes por cien de resina) indicadas.

Se considera que los aniones de sulfuro del sulfuro de zinc con los iones de metales pesados forman sulfuros de metales pesados poco solubles que no migran en el plástico. Por lo tanto, los iones de metales pesados solo están disponibles de forma muy limitada como catalizador para la autooxidación del polímero.

La fabricación de los plásticos según la invención se lleva a cabo mediante procedimientos según el estado de la técnica.

El objeto de la invención es, en particular:

> un plástico que contiene sulfuro de zinc, donde:

- el sulfuro de zinc:

- tiene un tamaño medio de partícula  $d_{50}$  de 1 a 50 nm, en particular preferentemente de 3 a 20 nm, en particular muy preferentemente de 5 a 15 nm;

- tiene una superficie específica (BET) de 20 a 300  $m^2/g$ , preferentemente de 50 a 180  $m^2/g$ ;

- posee una modificación superficial inorgánica y / u orgánica, donde:

- la modificación superficial inorgánica del sulfuro de zinc consiste en un compuesto que contiene al menos dos de los siguientes elementos: aluminio, antimonio, bario, calcio, cerio, cloro, cobalto, hierro, fósforo, carbono, manganeso, oxígeno, azufre, silicio, nitrógeno, estroncio, vanadio, zinc, estaño, circonio;

- la modificación superficial orgánica se selecciona de al menos una de las siguientes clases de sustancias: poliéteres, siloxanos, polisiloxanos, ácidos policarboxílicos, poliésteres, poliamidas, polietilenglicoles, polialcoholes, ácidos grasos, preferentemente ácidos grasos insaturados, poliácridatos;

- con una proporción del 0,1 al 5 % en peso, preferentemente del 0,2 al 2 % en peso, en particular preferentemente del 0,5 al 1,5 % en peso presente en el plástico acabado;

- el plástico consiste en un plástico termoplástico, donde:

- el termoplástico se selecciona preferentemente de entre: polietileno (PE), polipropileno (PP), polibutileno (PB), poliamida (PA), cloruro de polivinilo (PVC), terpolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), metacrilato de polimetil (PMMA), policarbonato (PC), polioximetileno (POM), tereftalato de polibutileno (PBT), poliuretano (PUR) o mezclas de al menos dos de estos plásticos;

- el material termoplástico comprende de 12 a 99,8 % en peso de termoplástico, de 0 a 80 % en peso de relleno de material mineral, de 0 a 80 % en peso de retardante de llama, de 0,05 a 1,0 % en peso de antioxidante, de 0,05 a 2,0 % en peso de desactivador de metales orgánicos y de 0,1 a 5 % en peso, preferentemente de 0,2 a 2 % en peso, en particular preferentemente de 0,5 a 1,5 % en peso de ZnS (nano);

- el plástico consiste en un plástico elastomérico, donde:

- el elastómero se selecciona preferentemente de entre: caucho natural (NR), caucho de isopreno (IR), caucho de butilo (CIIR, BIIR), caucho de butadieno (BR), caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de acrilonitrilo-butadieno (NBR), caucho de bromobutilo (BIIR), caucho de estireno-butadieno-isopreno (SBIR), caucho de cloropreno (CR), caucho de polietileno clorosulfonado (CSM), caucho NBR hidrogenado (HNBR), caucho de polimetilsiloxano-vinilo (VMQ), caucho de acrilato-etileno (AEM), caucho de acrilato (ACM), caucho de flúor (FKM), caucho de fluorosilicona (FVMQ), elastómeros termoplásticos (TPE), elastómeros termoplásticos (TPE) a base de poliamida (TPA), a base de copoliésteres (TPC), a base de olefinas (TPO), a base de estireno (TPS), a base de poliuretano (TPU), a base de caucho reticulado (TPV) o mezclas de al menos dos de estos plásticos;

- el plástico elastomérico contiene 100 phr de elastómero, de 0 a 10 phr de acelerador de vulcanización, de 0 a 10 phr de retardador de vulcanización, de 0 a 20 phr de óxido de zinc, de 0 a 10 phr de ácido esteárico, de 0 a 20 phr de azufre y / o peróxido, de 0 a 300 phr de relleno de material mineral, de 0 a 200 phr de plastificante, de 0 a 30 phr de sistema de protección, que contiene preferentemente, antioxidantes y antiozonantes, y de 0,1 a 10 phr, preferentemente de 0,5 a 7, en particular, preferentemente de 2 a 5 phr de ZnS (nano);

> el uso del plástico según la invención:

- en sistemas con carga térmica;

- en sistemas donde el plástico está en contacto directo con metal y / o agua;
- para la fabricación de aislamientos de cables, carcasas de bombas, juntas y amortiguadores de vibraciones, tuberías de agua caliente, por ejemplo, para calefacción por suelo radiante, así como mangueras en lavadoras y lavavajillas;
- > un concentrado de color que contiene sulfuro de zinc, para la fabricación de un plástico según la invención, donde;
- el sulfuro de zinc:
  - tiene un tamaño medio de partícula  $d_{50}$  de 1 a 50 nm, en particular preferentemente de 3 a 20 nm, en particular muy preferentemente de 5 a 15 nm;
  - tiene una superficie específica (BET) de 20 a 300 m<sup>2</sup> / g, preferentemente de 50 a 180 m<sup>2</sup> / g;
  - posee una modificación superficial inorgánica y / u orgánica, donde:
    - la modificación superficial inorgánica del sulfuro de zinc consiste en un compuesto que contiene al menos dos de los siguientes elementos: aluminio, antimonio, bario, calcio, cerio, cloro, cobalto, hierro, fósforo, carbono, manganeso, oxígeno, azufre, silicio, nitrógeno, estroncio, vanadio, zinc, estaño, circonio;
    - la modificación superficial orgánica se selecciona de al menos una de las siguientes clases de sustancias: poliéteres, siloxanos, polisiloxanos, ácidos policarboxílicos, poliésteres, poliamidas, polietilenglicoles, polialcoholes, ácidos grasos, preferentemente ácidos grasos insaturados, poliacrilatos;
  - con una proporción del 0,5 al 25 % en peso, preferentemente del 1 al 10 % en peso, en particular preferentemente del 2 al 5 % en peso en el concentrado de color;
- > el uso del concentrado de color según la invención para la fabricación del plástico según la invención;
- > el uso de sulfuro de zinc para aumentar la estabilidad térmica a largo plazo y / o la resistencia al envejecimiento de los plásticos;
- > el uso de sulfuro de zinc para aumentar la estabilidad térmica a largo plazo y / o la resistencia al envejecimiento de los plásticos rellenos con minerales;

Los siguientes ejemplos pretenden explicar la invención con más detalle sin, por ello, restringirla.

A partir de los componentes de partida Sachtolith HD-S ( $d_{50}$  de 300 a 350 nm) o sulfuro de zinc (ZnS (nano)) y opcionalmente talco, se produjeron concentrados de color de PP según la invención como, por ejemplo: 25 % en peso de talco en PP-H (homopolímero), 50 % en peso de Sachtolith HD-S en PP-H, 5 % en peso de ZnS (nano) ( $d_{50}$  = 10 nm) en PP-H. Además, se prepararon concentrados de color con formulaciones según el estado de la técnica. En la fabricación de concentrados de color, se prescindió de la adición de agentes dispersantes, antioxidantes y desactivadores de metales.

Posteriormente, se prepararon nueve composiciones de PP diferentes según las formulaciones enumeradas en la tabla en base a los concentrados de color previamente preparados con una extrusora monohusillo Brabender. El antioxidante y el desactivador de metales se agregaron según la formulación solo cuando se preparó el material de prueba como polvo.

La fabricación de los plásticos se lleva a cabo mediante procedimientos según el estado de la técnica.

Tabla 1: Formulaciones de compuestos de PP

Formulación	Talco [% en peso]	AO <sup>1)</sup> [% en peso]	MD <sup>2)</sup>	Sachtolith HD-S	ZnS (nano)
1 Muestra 0 PP	-	-	-	-	-
2 PP/talco	20	-	-	-	-
3 PP/talco/ZnS	20	-	-	4,5	-
4 PP/talco/ AO/ZnS	20	0,15	-	4,5	-
5 PP/talco/AO/MD	20	0,15	0,3	-	-
6 PP/talco/AO/MD/ZnS	20	0,15	0,3	4,5	-
7 PP/AO/MD	-	0,15	0,2	-	-
8 PP/AO/MD/ZnS	-	0,15	0,2	-	4,5

(continuación)

9	PP/AO/MD/ZnS (nano)	-	0,15	0,2	-	1
---	------------------------	---	------	-----	---	---

<sup>1)</sup> AO = pentaeritriol-tetrakis-(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato)

<sup>2)</sup> MD = 2',3-bis[[3-[3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil]propionil]]propionohidrazida. La proporción que carece del 100 % en peso corresponde a la del polipropileno.

5 Los plásticos resultantes se rociaron posteriormente sobre probetas de ensayo (125 mm x 10 mm x 0,5 mm) en un dispositivo de moldeo por inyección, por ejemplo, en el Arburg Allrounder. Posteriormente, fueron sometidos a las pruebas que se describen a continuación.

Ejemplo 1: Prueba de estabilidad térmica PEC (prueba de envejecimiento por calor) a 140 °C

10 La prueba de estabilidad térmica PEC se llevó a cabo en un horno de secado con circulación de aire similar al DIN 53383 a 140 °C. Las probetas de ensayo se colgaron mediante una pinza en el horno de secado. Tan pronto como una probeta de ensayo mostró signos de degradación en el polímero en forma de manchas marrones, se retiró del programa de prueba. Se registró el tiempo. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Tabla 2: Resultados de la prueba de estabilidad térmica PEC a 140 °C

Formulación	Vida útil del horno [h]
1 Muestra 0 PP	1100
2 PP/talco	150
3 PP/talco/ZnS	150
4 PP/talco/ AO/ZnS	1050
5 PP/talco/AO/MD	1400
6 PP/talco/AO/MD/ZnS	1900

15 Ejemplo 2: Almacenamiento en baño de agua combinado 1500 h / 85 °C y envejecimiento en horno PEC a 140 °C

20 Las probetas de ensayo se almacenaron en soportes de tubos de ensayo VA en posición vertical en un baño calentado eléctricamente con agua desionizada a 85 °C. El agua se cambiaba una vez a la semana. Después de 1500 h en el baño de agua, las probetas de ensayo se almacenaron y analizaron como se describe en el ejemplo 1 en un horno de secado con circulación de aire. Los resultados se muestran en la tabla 3.

Tabla 3: Resultados del almacenamiento en baño de agua combinado 1500 h / 85 °C y envejecimiento en horno PEC a 140 °C

Formulación	Vida útil del horno [h]
5 PP/talco/AO/MD	400
6 PP/talco/AO/MD/ZnS	600

Ejemplo 3: Prueba de estabilidad térmica PEC a 140 °C con contacto de cobre

30 Para simular una aplicación de cable, las probetas de ensayo se envolvieron con película de Cu y se almacenaron y analizaron en el horno de secado con circulación de aire como se describe en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en la tabla 4.

Tabla 4: Resultados de la prueba de estabilidad térmica PEC a 140 °C con contacto de cobre

Ensayo	Vida útil del horno [h]
7 PP/AO/MD	2550
8 PP/AO/MD/ZnS	2850
9 PP/AO/MD/ZnS (nano)	5180

35 Otros materiales sintéticos termoplásticos preferidos según la invención tienen la siguiente composición: 75,25 % en peso de PP, 20 % en peso de talco, 0,15 % en peso de antioxidantes (fenoles polinucleares y disulfuro de alquilo), 0,1 % en peso de desactivador de metales (fosfato de tris[2-terc-butil-4-tio-2'-metil-4'-hidroxi-5'-terc-butil]-fenil-5-metil]-

fenilo) y 4,5 % en peso de Sachtolith HD-S.

78,75 % en peso de PP, 20 % en peso de talco, 0,15 % en peso de antioxidantes (fenoles polinucleares y disulfuro de alquilo), 0,1 % en peso de desactivador de metales (fosfato de tris[2-terc-butil-4-tio-2'-metil-4'-hidroxi-5'-terc-butil)-fenil-5-metil]-fenilo) y 1 % en peso de ZnS (nano).

Ejemplo 4: Envejecimiento en horno de un caucho de estireno-butadieno a 150 °C

Se prepararon cinco composiciones de elastómero diferentes que corresponden a las formulaciones

enumeradas en la tabla 5. Los componentes individuales se mezclaron sucesivamente en una calandria de 2 rodillos en un rango de temperatura de 20 a 80 °C. Las probetas de ensayo requeridas para determinar la dureza Shore A según la norma DIN 53505 fueron perforadas a partir de un laminado con un espesor de capa de 6 mm.

Tabla 5: Formulaciones de mezclas de SBR

Componente	Mezcla 1	Mezcla 2	Mezcla 3	Mezcla 4	Mezcla 5
SBR (VSV5025-0HM)	100 phr				
Óxido de zinc activo	2,5 phr				
Edenor C18 (ácido esteárico)	1 phr				
Vulkacit CZ / CV (N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida)	1,8 phr				
Vulkacit D / C (difetilguanidina)	2 phr				
Azufre alimenticio	1,5 phr				
Vulkanox HS / LG (2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina)	0 phr	1 phr	1 phr	1 phr	1 phr
Vulkanox 4020 / LG (N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina)	0 phr	1 phr	1 phr	1 phr	1 phr
ZnS (nano)	0 phr	0 phr	2 phr	5 phr	10 phr

Ejemplo 5: Prueba de estabilidad térmica PEC a 150 °C con contacto de cobre

La prueba de estabilidad térmica PEC se llevó a cabo en un horno de secado con circulación de aire según la norma DIN 53383 a 150 °C. Las probetas de ensayo se envolvieron con película de Cu y se colgaron mediante una pinza en el horno de secado. Después de 3, 4, 5, 6, 7 y 10 días, se extrajeron las probetas de ensayo del horno de secado, se retiró la película de Cu y se determinó la dureza Shore A según la norma DIN 53505 en el lugar con contacto con Cu. En este caso, una mayor dureza Shore A es una medida de la fragilidad no deseada del material. Los resultados se muestran en la tabla 6 y en la figura 2.

Tabla 6: Dureza Shore A después del envejecimiento por calor a 150 °C

	Dureza Shore A después del envejecimiento por calor a 150°C						
	Inicio	3 días	4 días	5 días	6 días	7 días	10 días
Mezcla 1	61	81	82	84	87	88	90
Mezcla 2	61	70	81	85	87	88	89
Mezcla 3	62	68	72	72	79	85	88
Mezcla 4	63	66	70	71	74	80	89
Mezcla 5	62	69	72	74	78	83	88

Fig. 2: Abscisa: tiempo en días;  
 Ordenada: dureza Shore A;  
 (1): Mezcla 1;  
 (2): Mezcla 2;  
 (3): Mezcla 3;

(continuación)

- (4): Mezcla 4;
- (5): Mezcla 5

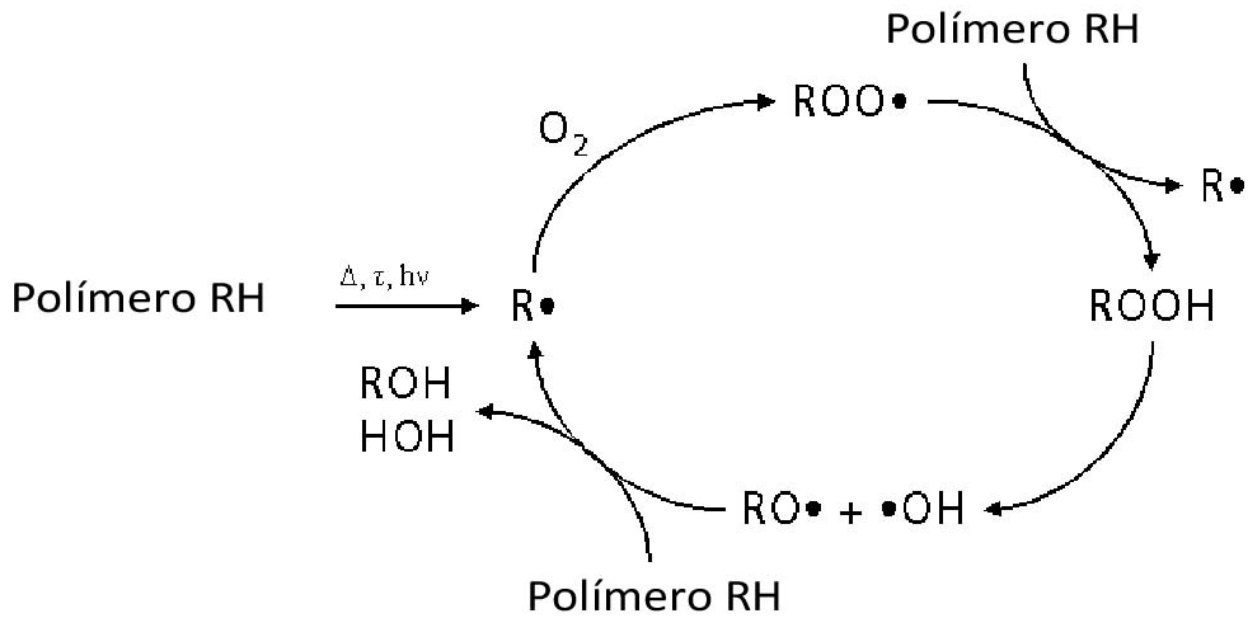


## REIVINDICACIONES

1. Un plástico seleccionado del grupo que consiste en plásticos termoplásticos o elastoméricos, **caracterizado porque** contiene sulfuro de zinc, donde el sulfuro de zinc tiene un tamaño medio de partículas  $d_{50}$  de 1 a 50 nm y una superficie específica (BET) de 20 a 300 m<sup>2</sup> / g.
2. Un plástico según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el sulfuro de zinc tiene un tamaño medio de partícula  $d_{50}$  de 3 a 20 nm, preferentemente de 5 a 15 nm.
3. Un plástico según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** el sulfuro de zinc tiene una superficie específica (BET) de 50 a 180 m<sup>2</sup> / g.
4. Un plástico según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el sulfuro de zinc presenta una modificación superficial inorgánica y / u orgánica.
5. Un plástico según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la modificación superficial inorgánica del sulfuro de zinc consiste en un compuesto que contiene al menos dos de los siguientes elementos: aluminio, antimonio, bario, calcio, cerio, cloro, cobalto, hierro, fósforo, carbono, manganeso, oxígeno, azufre, silicio, nitrógeno, estroncio, vanadio, zinc, estaño, circonio.
6. Un plástico según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la modificación superficial orgánica se selecciona de al menos una de las siguientes clases de sustancias: poliéteres, siloxanos, polisiloxanos, ácidos policarboxílicos, poliésteres, poliamidas, polietilenglicoles, polialcoholes, ácidos grasos, preferentemente ácidos grasos insaturados, poliacrilatos.
7. Un plástico según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el sulfuro de zinc está presente en una proporción del 0,1 al 5 % en peso, preferentemente del 0,2 al 2 % en peso, en particular preferentemente del 0,5 al 1,5 % en peso en el plástico acabado.
8. Un plástico según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el plástico es un plástico termoplástico.
9. Un plástico según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** el termoplástico se selecciona de entre: polietileno (PE), polipropileno (PP), polibutileno (PB), poliamida (PA), cloruro de polivinilo (PVC), termopolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), metacrilato de polimetilo (PMMA), policarbonato (PC), polioximetileno (POM), tereftalato de polibutileno (PBT), poliuretano (PUR) o mezclas de al menos dos de estos plásticos.
10. Un plástico según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** contiene de 12 a 99,8 % en peso de termoplástico, de 0 a 80 % en peso de relleno de material mineral, de 0 a 80 % en peso de retardante de llama, de 0,05 a 1,0 % en peso de antioxidante, de 0,05 a 2,0 % en peso de desactivador de metales orgánicos y de 0,1 a 5 % en peso, preferentemente de 0,2 a 2 % en peso, en particular preferentemente de 0,5 a 1,5 % en peso de ZnS (nano).
11. Un plástico según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el plástico es un plástico elastomérico.
12. Un plástico según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7 u 11, **caracterizado porque** el elastómero se selecciona de entre: caucho natural (NR), caucho de isopreno (IR), caucho de butilo (CIIR, BIIR), caucho de butadieno (BR), caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de acrilonitrilo-butadieno (NBR), caucho de bromobutilo (BIIR), caucho de estireno-butadieno-isopreno (SBIR), caucho de cloropreno (CR), caucho de polietileno clorosulfonado (CSM), caucho NBR hidrogenado (HNBR), caucho de polimetilsiloxano-vinilo (VMQ), caucho de acrilato-etileno (AEM), caucho de acrilato (ACM), caucho de flúor (FKM), caucho de fluorosilicona (FVMQ), elastómeros termoplásticos (TPE), elastómeros termoplásticos (TPE) a base de poliamida (TPA), a base de copoliésteres (TPC), a base de olefinas (TPO), a base de estireno (TPS), a base de poliuretano (TPU), a base de caucho reticulado (TPV) o mezclas de al menos dos de estos plásticos.
13. Un plástico según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7 u 11 a 12, **caracterizado porque** contiene 100 phr de elastómero, de 0 a 10 phr de acelerador de vulcanización, de 0 a 10 phr de retardador de vulcanización, de 0 a 20 phr de óxido de zinc, de 0 a 10 phr de ácido esteárico, de 0 a 20 phr de azufre y / o peróxido, de 0 a 300 phr de relleno de material mineral, de 0 a 200 phr de plastificante, de 0 a 30 phr de sistema de protección, que contiene preferentemente, antioxidantes y antiozonantes, y de 0,1 a 10 phr, preferentemente de 0,5 a 7, en particular, preferentemente de 2 a 5 phr de ZnS (nano).
14. El uso de un plástico según al menos una de las reivindicaciones 1 a 13 en sistemas con carga térmica.

15. El uso de un plástico según al menos una de las reivindicaciones 1 a 13 en sistemas donde el plástico está en contacto directo con metal y / o agua.
- 5 16. El uso de un plástico según al menos una de las reivindicaciones 1 a 13 para la fabricación de aislamientos de cables, carcasas de bombas, juntas y amortiguadores de vibraciones, tuberías de agua caliente, por ejemplo, para calefacción por suelo radiante, así como mangueras en lavadoras y lavavajillas.
- 10 17. Un concentrado de color para la fabricación de plásticos según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** contiene sulfuro de zinc, donde el sulfuro de zinc tiene un tamaño medio de partículas  $d_{50}$  de 1 a 50 nm y una superficie específica (BET) de 20 a 300 m<sup>2</sup> / g.
18. Un concentrado de color para la fabricación de plásticos según la reivindicación 17, **caracterizado porque** el sulfuro de zinc tiene un tamaño medio de partícula  $d_{50}$  de 3 a 20 nm, preferentemente de 5 a 15 nm.
- 15 19. Un plástico según la reivindicación 17 o 18, **caracterizado porque** el sulfuro de zinc tiene una superficie específica (BET) de 50 a 180 m<sup>2</sup> / g.
- 20 20. Un concentrado de color según al menos una de las reivindicaciones 17 a 19, **caracterizado porque** el sulfuro de zinc presenta una modificación superficial inorgánica y / u orgánica.
- 25 21. Un concentrado de color según al menos una de las reivindicaciones 17 a 20, **caracterizado porque** la modificación superficial inorgánica del sulfuro de zinc consiste en un compuesto que contiene al menos dos de los siguientes elementos: aluminio, antimonio, bario, calcio, cerio, cloro, cobalto, hierro, fósforo, carbono, manganeso, oxígeno, azufre, silicio, nitrógeno, estroncio, vanadio, zinc, estaño, circonio.
- 30 22. Un concentrado de color según al menos una de las reivindicaciones 17 a 21, **caracterizado porque** la modificación superficial orgánica se selecciona de al menos una de las siguientes clases de sustancias: poliéteres, siloxanos, polisiloxanos, ácidos policarboxílicos, poliéteres, poliamidas, polietilenglicoles, polialcoholes, ácidos grasos, preferentemente ácidos grasos insaturados, poliacrilatos.
- 35 23. Un concentrado de color según al menos una de las reivindicaciones 17 a 22, **caracterizado porque** el sulfuro de zinc está presente en una proporción del 0,5 al 25 % en peso, preferentemente del 1 al 10 % en peso, en particular preferentemente del 2 al 5 % en peso en el concentrado de color.
24. El uso de un concentrado de color según al menos una de las reivindicaciones 17 a 23 para la fabricación de un plástico según al menos una de las reivindicaciones 1 a 13.

**Fig. 1**



**Fig. 2**

