



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 299 589**

(51) Int. Cl.:
C08K 5/42 (2006.01)
C08L 27/02 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **02751057 .7**
(86) Fecha de presentación : **21.06.2002**
(87) Número de publicación de la solicitud: **1406963**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **14.04.2004**

(54) Título: **Utilización de ácidos fluoroalcanosulfónicos para la estabilización de plásticos orgánicos que contienen cloro.**

(30) Prioridad: **30.06.2001 DE 101 31 764**

(73) Titular/es: **Reagens Deutschland GmbH**
Gewerbering 25
49393 Lohne, DE

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.06.2008

(72) Inventor/es: **Daute, Peter;**
Klamann, Jörg-Dieter y
Marks, Dieter

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.06.2008

(74) Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

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

Utilización de ácidos fluoroalcanosulfónicos para la estabilización de plásticos orgánicos que contienen cloro.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a la utilización de ácidos fluoroalcanosulfónicos para la estabilización de plásticos orgánicos que contienen cloro.

10 Estado de la técnica

Los plásticos halogenados o los moldes obtenidos de los mismos tienden, como es sabido a producir reacciones de degradación o, alternativamente, de descomposición, cuando se exponen a cargas térmicas o entran en contacto con radiación de alta energía, como por ejemplo la luz ultravioleta.

15 Para la estabilización del PVC durante la fabricación se utilizan sobre todo estabilizadores metalíferos basados en Pb, Ba, Cd, Sn, Ca y Zn. Ya en 1940 se propusieron derivados de la urea, tal como por ejemplo la difeniltiourea, para la estabilización del PVC (véase: Gächter/Müller, "Kunststoff-Additive", Carl Hanser Verlag 1989, pág. 312). Dichos compuestos se utilizan sobre todo en combinación con estabilizadores metalíferos, ya que por sí solos, por
20 regla general, no proporcionan una estabilización de larga duración.

Descripción de la invención

25 El objetivo de la presente invención es preparar sustancias de elevada capacidad para la estabilización de plásticos orgánicos que contienen cloro, en particular PVC, frente a la degradación térmica y/o fotoquímica.

El objetivo de la presente invención es la utilización de ácidos fluoroalcanosulfónicos para la estabilización de plásticos orgánicos que contienen cloro frente a la degradación térmica y/o fotoquímica.

30 En el campo de la presente invención, se consideran como ácidos fluoroalcanosulfónicos los ácidos orgánicos sulfónicos con por lo menos un átomo de flúor por molécula. Según la presente invención, los ácidos fluoroalcanosulfónicos deben presentar un grupo de ácido sulfónico por molécula. Además, preferentemente, los ácidos fluoroalcanosulfónicos presentan de 1 a 18 átomos de C por molécula. De un modo particularmente preferible los ácidos alcanosulfónicos están completamente fluorados y presentan de 1 a 18 átomos de carbono por molécula. Los ácidos fluoroalcanosulfónicos
35 pueden utilizarse como tales o en forma de sus sales, prefiriéndose en dicho caso las sales metálicas alcalinas. En el ámbito de la presente invención, el término "ácidos fluoroalcanosulfónicos" se refiere, en lo sucesivo, tanto a los ácidos fluoroalcanosulfónicos como tales, como asimismo a sus sales.

40 Los ejemplos válidos de ácidos fluoroalcanosulfónicos son el ácido trifluorometanosulfónico, el ácido perfluorotanosulfónico y el ácido perfluorooctanosulfónico.

Los ácidos fluoroalcanosulfónicos y las sales de los mismos pueden utilizarse individualmente o mezclados entre sí. De un modo particularmente preferible se utiliza ácido trifluorometanosulfónico o sales del mismo.

45 Preferentemente, se utilizan ácidos fluoroalcanosulfónicos en la forma de sus sales, en particular de sus sales metálicas alcalinas. De nuevo, se prefieren en dicho caso las sales de litio, de sodio y de calcio.

50 Los ácidos fluoroalcanosulfónicos se utilizan para la estabilización de plásticos orgánicos que contienen cloro, especialmente de PVC, en una cantidad comprendida entre 0,001 y 2 phr y en particular entre 0,01 y 0,5 phr. La expresión phr ("parts per hundred resin"), corriente para los expertos en la materia, indica cuántas partes en peso del componente existen en el plástico - con relación a 100 partes en peso del plástico.

55 Otro objetivo de la presente invención lo constituyen las composiciones de estabilizador para la estabilización de plásticos orgánicos que contienen cloro contra la degradación térmica o fotoquímica, caracterizadas porque dichas composiciones comprenden uno o varios ácidos fluoroalcanosulfónicos. En lo referente a la naturaleza de los ácidos fluoroalcanosulfónicos y de sus variantes preferibles, remítase a lo indicado anteriormente.

En una forma de realización según la presente invención, las composiciones del estabilizador que comprenden además uno o varios aditivos plásticos, que son seleccionados de entre el grupo constituido por:

- 60 (d1) cianacetilureas,
- (d2) aminouracilos,
- 65 (d3) percloratos,
- (d4) zeolitas,

ES 2 299 589 T3

(d5) compuestos laminares catiónicos,

(d6) compuestos CHAP,

(d7) katoita,

(d8) compuestos glicidílicos,

(d9) β -dicetonas y β -cetoésteres,

(d10) dihidropiridinas y polihidropiridinas,

(d11) polioles y alcoholes disacáridos,

(d12) aminas con impedimento estérico (compuestos tetraalquilpiperidínicos)

(d13) carbonatos dobles de sodio y aluminio (dawsonita),

(d14) compuestos alcalinos y alcalinotérreos,

(d15) antioxidantes,

(d16) agentes separadores y/o lubricantes,

(d17) plastificantes,

(d18) pigmentos,

(d19) cargas,

(d20) fosfitos,

(d21) tiofosfitos y tiofosfatos,

(d22) ésteres del ácido mercaptocarboxílico,

(d23) ésteres de ácidos grasos epoxidados,

(d24) sustancias protectoras contra la luz y sustancias absorbentes de radiación UV,

(d25) fermentos,

(d26) urea,

(d27) jabones para metales,

(d28) sustancias antiestáticas.

Los compuestos de las clases (d1) a (d28) resultan bien conocidas para los expertos en la materia como aditivos para plásticos halogenados, especialmente para el PVC. Remítase, a título de ejemplo, al documento EP-A-768 336 citado anteriormente, para ejemplos representativos de sustancias de dichas clases.

En relación con la utilización del término “aditivo” para los compuestos de las clases (d1) a (d28) se indica que los expertos en la materia en el campo del procesamiento de plásticos clasifican los aditivos tanto desde el punto de vista de sus propiedades estructurales como desde el punto de vista de sus propiedades funcionales.

Según la clasificación funcional son aditivos típicos para el plástico: las sustancias antiestáticas, los antiempañantes, los antioxidantes, los estabilizadores de UV, los agentes de adherencia, los adyuvantes de calandrado, los agentes de desmoldeo, los lubricantes, los agentes separadores, los agentes deslizantes, los plastificantes, los aromatizantes, los retardadores de llama, las cargas, los pigmentos, los agentes de expansión, los agentes para aumentar la termoes-
tabilidad (termoestabilizadores).

Las clases de aditivos mencionadas anteriormente (d1) a (d28) siguen ampliamente la clasificación estructural, o sea, la clasificación con respecto a la estructura química. Para algunas clases se prefirió, no obstante, la definición funcional.

Cabe destacar a continuación que los compuestos de una determinada clase de sustancias, compuestos que por lo tanto pueden clasificarse en la misma clase desde el punto de vista estructural, no desempeñan habitualmente en su utilización una única función, sino dos o más. Por ejemplo, los jabones de calcio pueden actuar como lubricantes y/o como agentes separadores, pueden servir asimismo - como en el procesamiento del plástico policloruro de vinilo (PVC) - como agentes para la mejora de la termoestabilidad.

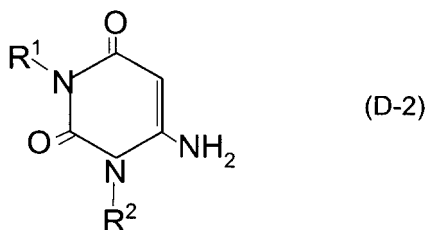
Para los compuestos de los grupos d1) a d28)

En el caso de los compuestos d1) se trata de cianoacetilureas. Éstas son sustancias que resultan conocidas para los expertos en la materia, que se representan mediante la fórmula (D-1).

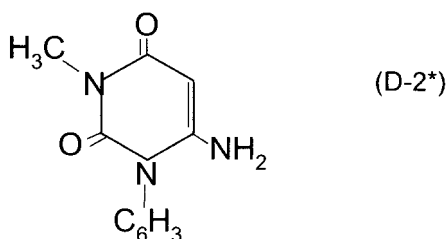


en la que los radicales R^1 y R^2 independientemente entre sí representan, respectivamente, un radical alquílico ramificado o sin ramificaciones, lineal o cíclico con 1 a 18 átomos de carbono que, dado el caso, puede estar sustituido por uno o más radicales alquílicos con 1 a 6 átomos de carbono respectivamente. En el ámbito de la presente invención, se prefiere en particular la N,N'-dimetil-N-cianoacetilurea; en el caso de dicho compuesto, los radicales R^1 y R^2 de la fórmula (D-1) representan respectivamente un grupo metilo.

En el caso de los compuestos d2) se trata de aminouracilos; éstos se representan mediante la fórmula (D-2)



en la que los radicales R^1 y R^2 , independientemente entre sí representan, respectivamente, hidrógeno o un radical alquílico ramificado o sin ramificaciones, lineal o cíclico con 1 a 18 átomos de carbono o un radical arílico con 6 a 18 átomos de carbono que, dado el caso, puede ser sustituido por uno o más radicales alquílicos con 1 a 6 átomos de carbono respectivamente. En dicho caso el dimetilaminouracilo (D-2*) resulta especialmente preferido.



En cuanto a los compuestos d3) se trata de percloratos. Se entiende por percloratos, a efectos de la presente invención, sales metálicas y sales amónicas del ácido perclórico. Constituyen unos ejemplos de percloratos aptos, según la presente invención, aquéllos de fórmula $\text{M}(\text{ClO}_4)_n$, en la que M corresponde especialmente a amonio, Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Zn, Al, La o Ce. El índice n corresponde a la carga de los cationes M 1, 2 ó 3.

Las sales de perclorato pueden formar complejos con alcoholes, como por ejemplo polioles, ciclodextrinas, o alcoholes de éteres o de ésteres, según convenga en cada caso, o bien disolverse en cualquiera de los mismos. Los alcoholes de ésteres comprenden asimismo los ésteres parciales de polioles. En el caso de los alcoholes o polioles polivalentes, se consideran asimismo sus dímeros, trímeros, oligómeros y polímeros, tales como los di-, tri-, tetra- y poliglicoles, así como los di-, tri- y tetrapentaeritrito o los alcoholes polivinílicos con diferentes grados de polimerización. Con respecto a los complejos perclorato-alcohol, éstos comprenden en particular los tipos conocidos para los expertos en la materia según el documento EP-B-394 547, página 3, filas 37 a 56.

Las sales de perclorato pueden utilizarse de distintos modos a los habituales, por ejemplo como sales o disoluciones en agua o en un solvente orgánico como tales o, alternativamente, dispuestas en un material de soporte tal como PVC, silicato cálcico, zeolita o hidrotalcita o, alternativamente, integrarse mediante reacciones químicas en una hidrotalcita o en otro compuesto de estructura de rejillas en capas. Como éteres parciales de polioles se prefieren el monoéter de glicerina y monotioéter de glicerina. Los percloratos pueden utilizarse tanto de forma individual como en forma de mezclas de los mismos.

ES 2 299 589 T3

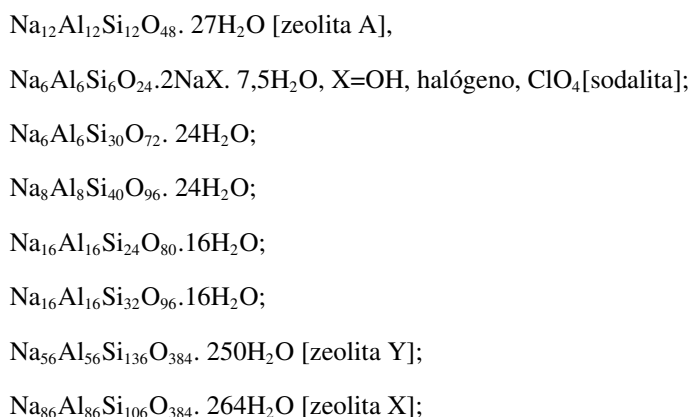
En cuanto a los compuestos d4) se trata de zeolitas. Las zeolitas son - como es sabido por los expertos en la materia - aluminosilicatos alcalinos o aluminosilicatos alcalinotérreos. Pueden representarse mediante la fórmula (D-4)



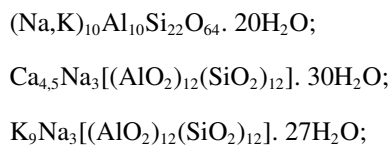
en la que,

- n es la carga de los cationes M;
- M es un elemento del primero o segundo grupo principal, como Li, Na, K, Mg, Ca, Sr o Ba;
- y:x un número comprendido entre 0,8 y 15, preferentemente comprendido entre 0,8 y 1,2; y
- w un número comprendido entre 0 y 300, preferentemente comprendido entre 0,5 y 30.

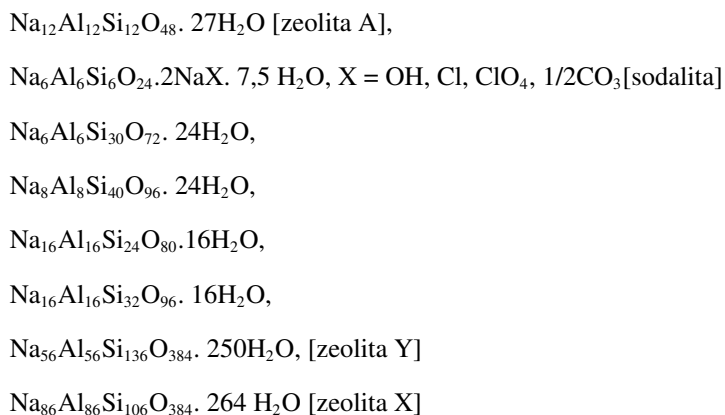
Ejemplos de zeolitas son los aluminosilicatos de sodio de fórmulas:



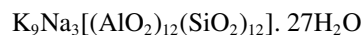
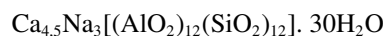
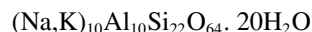
o las zeolitas que pueden obtenerse mediante la sustitución parcial o total de átomos de Na, o por átomos de Li, K, Mg, Ca, Sr o Zn, tales como



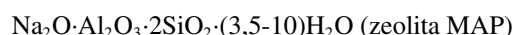
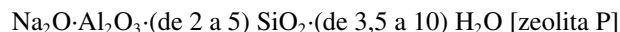
Preferentemente, zeolitas que corresponden a las fórmulas



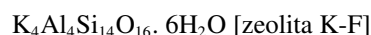
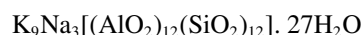
y aquellas zeolitas X e Y con una relación Al/Si aproximadamente de 1:1 o las zeolitas que pueden obtenerse mediante un intercambio parcial o total de los átomos de Na por átomos de Li, K, Mg, Ca, Sr, Ba o Zn, tales como



Dichas zeolitas pueden presentar asimismo un bajo contenido en agua, o bien ser anhidras. Otras zeolitas aptas son:



o las zeolitas que pueden obtenerse mediante la sustitución parcial o total de los átomos de Na por átomos de Li, K, o H, tales como



$\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ Zeolita D, como describen Barrer *et al.* en *J. Chem. Soc.* 1952, 1561-71, y en la patente US n.º 2.950.952.

Se han de mencionar asimismo las siguientes zeolitas:

K-offrerita, zeolita R, zeolita LZ-217, zeolita LZ-218 sin calcio, zeolita T, zeolita LZ-220, $\text{Na}_3\text{K}_6\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{27} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ [zeolita L]; zeolita LZ-211, zeolita LZ-212, zeolita O, zeolita LZ-217, zeolita LZ-219, zeolita Rho, zeolita LZ-214, zeolita ZK-19, zeolita W (K-M), $\text{Na}_{30}\text{Al}_{30}\text{Si}_{66}\text{O}_{192} \cdot 98\text{H}_2\text{O}$ [zeolita ZK-5, zeolita Q]. Con referencia a estos tipos de zeolita remítase, a título de ejemplo, al documento EP-A 768 336 y a la bibliografía allí citada (véase el documento EP-A 768 336 página 26, líneas 40 a 54).

De un modo particularmente preferido se utilizan zeolitas de los tipos P de la fórmula II, en las que x es un número comprendido entre 2 y 5, e y es un número comprendido entre 3,5 y 10. Resultan aptas muy particularmente las zeolitas MAP de la fórmula II, en las que x es 2, e y es un número comprendido entre 3,5 y 10. En particular se trata de la zeolita Na-P, es decir M es Na. Dicha zeolita aparece en general bajo las variantes Na-P-1, Na-P-2 y Na-P-3, que se diferencian por su estructura cúbica, tetragonal u ortorrómbica (véase el documento EP-A 768 336, el párrafo añadido a las páginas 26 y 27).

En el caso de la presente invención, se prestan a ser utilizados los aluminosilicatos sódicos insolubles en agua, finamente divididos, que precipitan y cristalizan ante agentes dispersantes orgánicos o inorgánicos solubles en agua. Preferentemente éstos se recogen en la mezcla de reacción antes o durante la precipitación o, alternativamente, antes o durante la cristalización.

En el ámbito de la presente invención resultan muy particularmente preferibles la zeolita de sodio A y la zeolita de sodio P.

En cuanto a las composiciones d5) se trata de compuestos catiónicos de estructura de rejillas en capas, compuestos apropiadamente conocidos por los expertos en la materia, cuya estructura y fabricación se describen por ejemplo en W. T. Reichle in Chemtec (Enero de 1986), páginas 58-63.

El prototipo de compuesto catiónico de estructura de rejillas en capas es el mineral hidrotalcita $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}](\text{CO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. La hidrotalcita se obtiene estructuralmente a partir de la brucita $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$. La brucita cristaliza formando una estructura laminar con los iones metálicos en cavidades octaédricas entre dos capas de iones (OH^-) empaquetados densamente y en forma hexagonal. En dicha estructura, únicamente se ocupa una de cada dos láminas de las cavidades octaédricas con iones metálicos M, de tal modo que se originan paquetes de láminas con la estructura $(\text{OH})\text{-M-(OH)}$. En la brucita, las capas intermedias se encuentran vacías, en la hidrotalcita, algunos de los iones Mg(II) - aproximadamente entre cada dos y cada cinco, según las estadísticas - se reemplazan por iones de Al(III) . El paquete laminar adquiere de este modo una carga neta positiva. Dicha carga se compensa con aniones que se encuentran en las láminas intermedias junto con agua en forma de hidratos que pueden separarse fácilmente. El esquema 1 representa esquemáticamente la estructura laminar de la hidrotalcita.

ES 2 299 589 T3

Esquema 1

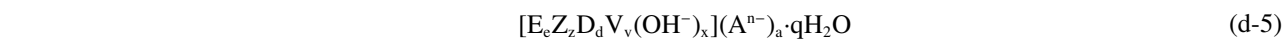
Estructura de la hidrotalcita

5	capa catiónica	Mg^{2+} OH^- Al^{3+} OH^-
10	capa intermedia	$(\text{CO}_3)^{2-}$ H_2O
15	capa catiónica	Mg^{2+} OH^- Al^{3+} OH^-

20 La hidrotalcita forma compuestos pulverulentos, de aspecto talcoso con superficies de hasta aproximadamente 150 m²/g. La bibliografía da a conocer dos vías de síntesis principales: una posibilidad de síntesis comprende tratar disoluciones acuosas de las sales metálicas correspondientes con una disolución alcalina, de tal modo que precipita la hidrotalcita que se va formando. Otra posibilidad parte de compuestos originales tales como óxidos e hidróxidos metálicos. Se trata en este caso de reacciones heterogéneas, que habitualmente se llevan a cabo en autoclaves.

30 Tal como se ha mencionado anteriormente, la hidrotalcita es solamente el compuesto laminar catiónico prototipo. Sin embargo, se recurre asimismo generalmente a los procedimientos de síntesis de hidrotalcita conocidos, para la síntesis de los compuestos laminares catiónicos preferidos. Como es sabido por los expertos en la materia, dichos procedimientos de síntesis se clasifican generalmente como síntesis hidrotérmicas. En un sentido menos amplio se entiende en la presente memoria por síntesis hidrotérmica la síntesis de minerales a partir de suspensiones acuosas calentadas a alta temperatura - superior a 100°C de temperatura y superior a 1 atm de presión; las síntesis hidrotérmicas se realizan casi siempre en recipientes sometidos a presión, puesto que las temperaturas empleadas son ampliamente superiores a la temperatura de ebullición del agua, casi siempre incluso superiores a su temperatura crítica.

35 Se entiende por compuestos de estructura de rejillas en capa en el ámbito de la presente invención compuestos de la fórmula general (D-5)



en la que:

- 45 - E es un catión monovalente del grupo de los metales alcalinos,
- e es un número comprendido entre 0 y 2,
- Z es un catión metálico bivalente,
- 50 - z es un número comprendido entre 0 y 6,
- D es un catión metálico trivalente,
- d es un número comprendido entre 0 y 3,
- 55 - V es un catión metálico tetravalente,
- v es un número comprendido entre 0 y 1,
- 60 - (Aⁿ⁻) es un anión ácido con carga n-, donde n es un número entero comprendido entre 1 y 3, y
- q es un número comprendido entre 1 y 10,
- con la condición de que $x > a$ y $e + 2z + 3d + 4v = x + na$

65

ES 2 299 589 T3

En una forma de realización v tiene valor igual a cero en la fórmula general (D-5). Dichos compuestos laminares se representan, por tanto, mediante la fórmula general (D-5*):



en la que:

- E es un catión monovalente del grupo de los metales alcalinos,
- e es un número comprendido entre 0 y 2,
- Z es un catión metálico divalente,
- z es un número comprendido entre 0 y 6,
- D es un catión metálico trivalente,
- d es un número comprendido entre 0 y 3,
- (Aⁿ⁻) es un anión ácido con carga n-, donde n es un número entero comprendido entre 1 y 3, y
- q es un número comprendido entre 1 y 10,
- con la condición de que $x > a$ y $e + 2z + 3d = x + na$

En una forma de realización adicional e equivale a cero en la fórmula general (D-5). Dichos compuestos laminares se representan, por tanto, mediante la fórmula general (D-5**):



en la que:

- Z es un catión metálico bivalente,
- z es un número comprendido entre 0 y 6,
- D es un catión metálico trivalente,
- d es un número comprendido entre 0 y 3,
- V es un catión metálico tetravalente,
- v es un número comprendido entre 0 y 1,
- (Aⁿ⁻) es un anión ácido con carga n-, donde n es un número entero comprendido entre 1 y 3, y
- q es un número comprendido entre 1 y 10,
- con la condición de que $x > a$ y $2z + 3d + 4v = x + na$

En una forma de realización preferida e y v equivalen ambos a cero en la fórmula general (D-5). Dichos compuestos laminares se representan, por tanto, mediante la fórmula general (D-5***):



en la que:

- Z es un catión metálico bivalente,
- z es un número comprendido entre 0 y 6,
- D es un catión metálico trivalente,
- d es un número comprendido entre 0 y 3,

ES 2 299 589 T3

- (A^{n-}) es un anión ácido con carga $n-$, donde n es un número entero comprendido entre 1 y 3, y
- q es un número comprendido entre 1 y 10,
- con la condición de que $x > a$ y $2z + 3d = x + na$

Los compuestos laminares según la fórmula (D-5****) presentan, por consiguiente, en cuanto a la composición, la estructura de las hidrocalcitas clásicas, que resulta conocida para los expertos en la materia. Entre los mismos, se prefieren de nuevo, aquellos para los que D es aluminio, d el número 1 y z un número comprendido entre 1 y 5. Dichas hidrotalcitas especiales se representan por la fórmula general (D-5****):



donde:

- Z es un metal catiónico bivalente,
- z es un número comprendido entre 1 y 5,
- (A^{n-}) es un anión ácido con carga $n-$, donde n es un número entero comprendido entre 1 y 3, y
- q es un número comprendido entre 1 y 10,
- con la condición de que $x > a$ y $2z + 3 = x + na$.

Según la presente invención se prefieren los compuestos laminares catiónicos (D-5), en los que Z comprende un ión metálico por lo menos divalente, seleccionado de entre el grupo constituido por el magnesio, el calcio y el cinc. Preferentemente Z comprende exactamente *un* ion metálico bivalente de dicho grupo y, en particular, comprende magnesio. Se prefieren en particular los compuestos laminares catiónicos de la fórmula general I, en los que A^{n-} comprende un anión ácido con carga ($n-$) seleccionado de entre el grupo constituido por los aniones carbonato, hidrogenocarbonato, perclorato, acetato, nitrato, tartrato, oxalato y yoduro, en particular carbonato. Cuando en la explicación de la fórmula I se habla de por lo menos un ión metálico bivalente, quiere expresarse que en el compuesto laminar catiónico pueden existir diferentes iones metálicos bivalentes próximos. Los índices x , y , y z , así como m pueden ser números fraccionarios o enteros dentro de las condiciones dadas. Resultan particularmente convenientes los compuestos laminares catiónicos de la fórmula general (D-5) en los que Z es magnesio y A^{n-} es carbonato.

En el caso de los compuestos d6) se trata de los llamados compuestos CHAP. Éstos son hidrogenofosfitos de calcio e hidroxialuminio y/o hidratos de los mismos. Dichos compuestos presentan la fórmula general (D-6a)



en la que:

- x = un número comprendido entre 2 y 8 y
- m = un número comprendido entre 0 y 12,

o, alternativamente, la fórmula general (D-6b)



en la que:

- x = un número comprendido entre 2 y 12,
- la condición es válida para, $(2x + 5) / 2 > y > 0$ y
- m = un número comprendido entre 0 y 12,
- con la condición de que $y = 1$ excepto si x = un número comprendido entre 2 y 8.

Los compuestos CHAP pueden obtenerse, por ejemplo, mediante un procedimiento en el que se aplican mezclas de hidróxido cálcico y/o óxido cálcico, hidróxido de aluminio e hidróxido sódico, o bien de hidróxido cálcico y/o óxido sódico y aluminato sódico con ácido fosfórico en cantidades correspondientes a la obtención de los hidrogenofosfitos cálcicos y de hidroxialuminio, y el producto de la reacción se separa y se extrae mediante un procedimiento convencional. El producto de reacción obtenido directamente, según el procedimiento descrito anteriormente, puede separarse del medio acuoso de reacción mediante procedimientos conocidos, preferentemente mediante filtración. El procedimiento de separación del producto de reacción tiene lugar igualmente mediante un procedimiento conocido, por ejemplo mediante el lavado de la torta de filtro y el secado del residuo lavado a temperaturas de por ejemplo 60 a 130°C, preferentemente a entre 90 y 120°C.

Para la transformación puede utilizarse tanto hidróxido de aluminio activo, finamente dividido en combinación con hidróxido sódico, como asimismo aluminato sódico. Puede utilizarse calcio en forma de óxido cálcico finamente dividido o hidróxido cálcico o mezclas de los mismos. El ácido fosfórico puede utilizarse en diferentes concentraciones. Las temperaturas de transformación se encuentran comprendidas preferentemente entre 50 y 100°C, más preferentemente entre 60 y 85°C. No resultan necesarios catalizadores o aceleradores de reacción si bien no resultan perjudiciales. En cuanto a los compuestos, el agua en forma de hidratos puede eliminarse parcial o totalmente mediante tratamiento térmico.

En su utilización como estabilizadores, los hidrogenofosfitos cálcicos y de hidroxialuminio secados a, por ejemplo, las temperaturas habituales comprendidas entre 160 y 200°C para el procesamiento del PVC duro no desprenden agua, de tal modo que no aparece ninguna protuberancia en las piezas moldeadas.

Para mejorar su capacidad dispersante en las resinas termoplásticas halogenadas, los compuestos CHAP pueden recubrirse con agentes tensoactivos mediante procedimientos conocidos.

En el caso de los compuestos d7) se trata de katoitas. Éstos son compuestos de estructura (D-7)



en la que m es un número comprendido entre 0 y 10. Las katoitas pueden presentar, dado el caso, superficies modificadas. Presentan una estructura cristalina en forma de capas de rejillas (la llamada estructura de hidrogranate), por la que se diferencian de otros compuestos de calcio e hidroxialuminio. Dichas estructura cristalina en forma de capas de rejillas, junto con las distancias entre capas de rejillas, se describen en el artículo de C. Cohen-Addad *et P. Ducros* in *Acta Cryst.* (1967), 23, páginas 220 a 225. Por lo tanto se trata de estructuras cristalinas de capas de rejilla con formas cúbicas. El aluminio se encuentra rodeado por seis oxígenos, que llevan cada uno de los mismos un hidrógeno. El calcio se encuentra rodeado por 8 oxígenos, que conforman un cubo deformado, que se describe asimismo como un dodecaedro triangular.

Las katoitas de fórmula general $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ pueden obtenerse según el documento DE 2 424 763 a partir de los hidróxidos cálcicos y de aluminio en las cantidades estequiométricas correspondientes en medio acuoso. Se forman con unos diámetros medios de partículas diferentes según la temperatura del ensayo y los períodos de reacción.

Se prefieren unas temperaturas comprendidas entre 50 y 150°C y unos tiempos de reacción comprendidos entre 0,1 y 9 horas. De este modo, se producen katoitas con diámetros medios de partícula comprendidos entre 0,1 y 100 μm , preferentemente entre 0,5 y 30 μm . Puede ocurrir que como subproductos se obtengan pequeñas cantidades de hidroxialuminatos cálcicos (hidrocalumita), que presentan una estructura laminar y que se representan mediante la fórmula molecular indicada anteriormente. En la obtención de katoitas se pueden utilizar asimismo remanentes de hidróxido cálcico o de aluminio, formándose mezclas de hidróxido de aluminio y/o de calcio sin reaccionar y katoita. Dichas mezclas pueden utilizarse igualmente según la presente invención.

En el caso de que se desee, las superficies de las katoitas de la fórmula anterior pueden modificarse con uno o más aditivos seleccionados de entre los grupos

v-a) alcoholes alcoxilados con uno o más grupos hidroxilo,

v-b) ácidos grasos parcial o totalmente epoxidados, alcoholes grasos y/o sus derivados,

v-c) ésteres enteros o totales con entre 3 y 30 átomos de carbono y entre 2 y 6 grupos hidroxilo con ácidos carboxílicos con entre 6 y 22 átomos de carbono,

v-d) alquil- y arilfosfitos,

v-e) homo- y heteropolímeros de ácido acrílico y metacrílico,

v-f) sulfonato de naftalina y sulfonato de lignina y/o ácidos grasos trímeros,

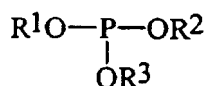
v-g) sales de ácidos grasos.

Como aditivos del grupo v-a) se consideran tanto alcoholes monofuncionales como también polioles de entre 3 y 30 átomos de carbono y entre 2 y 6 grupos hidroxilo, que, dado el caso, pueden estar alcoxilados, preferentemente etoxilados. Del grupo de los alcoholes monofuncionales se utilizan, preferentemente, los ácidos grasos de entre 6 y 22 átomos de carbono como el alcohol caprílico, el alcohol láurico, el alcohol palmítico, el alcohol esteárico, el alcohol oleico, el alcohol linoleico, el alcohol araquídico y el alcohol behénico, así como sus mezclas técnicas como las que pueden obtenerse a partir de aceites y grasas naturales. De un modo particularmente preferido, entre dichos alcoholes grasos se encuentran los representantes de los mismos que presentan entre 2 y 15 mol de óxido de etileno. Del grupo de los polioles se dispone de los dioles con entre 3 y 30 átomos de carbono, tales como los butanodiolos, los hexanodiolos, los dodecanodiolos, así como el trimetilolpropano, el pentaeritrito, la glicerina y sus mezclas oligoméricas con grados de condensación medios comprendidos entre 2 y 10. Del grupo de los polioles se prefieren en particular los que presentan de 3 a 30 átomos de carbono, los que llevan por cada 3 átomos de carbono, por lo menos un grupo hidroxilo o un éter oxigenado, preferentemente la glicerina y/o las mezclas técnicas con grados de condensación medios comprendidos entre 2 y 10.

En el caso de los aditivos del grupo v-b) se trata de ácidos grasos o alcoholes insaturados parcial o totalmente epoxidados de entre 6 y 22 átomos de carbono o derivados de los mismos. Como derivados de los ácidos grasos o alcoholes epoxidados resultan particularmente aptos los ésteres de los mismos, pudiéndose los ácidos grasos epoxidados y los alcoholes epoxidados esterificarse entre sí, o asimismo con ácidos carboxílicos no epoxidados o con alcoholes no epoxidados monovalentes o polivalentes. Los ácidos grasos epoxidados se obtienen preferentemente a partir del ácido palmítico, del ácido oleico, del ácido elaídico, del ácido petroselinico, del ácido ricinoleico, del ácido linoleico, del ácido gadoleico o del ácido erúico, que se epoxidan parcial o totalmente mediante procedimientos conocidos. Los alcoholes grasos epoxidados se obtienen preferentemente a partir de los alcoholes insaturados oleico, elaídico, ricinoleico, linoleico, linolénico, gadoleico, araquidónico o del alcohol erúico que, según el caso, se epoxidan parcial o totalmente mediante procedimientos conocidos. Los ésteres aptos de los ácidos grasos epoxidados son los ésteres de alcoholes mono-, bi- y/o trivalentes, que se esterifican completamente con ácidos carboxílicos insaturados epoxidados de entre 6 y 22 átomos de carbono como metil-, 2-etilhexil-, etilenglicol-, butanodiol-, neopentilglicol-, glicerina- y/o trimetilolpropanéster del ácido lauroleico, palmitoleico, oleico, ricinoleico, linoleico y/o linolénico epoxidados. Se prefieren los ésteres de alcoholes trivalentes y ácidos carboxílicos completamente epoxidados e insaturados, con entre 12 y 22 átomos de carbono, y en particular ésteres de glicerina con ácidos carboxílicos insaturados sustancialmente totalmente epoxidados. Tal como resulta habitual en la química del carbono, los glicéridos de ácidos carboxílicos pueden asimismo formar mezclas técnicas, que se obtienen mediante epoxidación de grasas insaturadas naturales. Se prefieren sobre todo el aceite de colza, el aceite de soja epoxidado y el aceite de girasol de cosecha reciente epoxidado.

En el caso de los aditivos del grupo v-c) se trata de ésteres totales o parciales, que se obtienen mediante los procedimientos pertinentes de la química orgánica de preparación, por ejemplo mediante transformación catalítica ácida de polioles con ácidos carboxílicos. Como componentes de polioles se consideran los polioles de los tipos reseñados anteriormente a propósito del grupo a). Como componentes ácidos se prefieren los ácidos carboxílicos saturados y/o insaturados de entre 6 y 22 átomos de carbono tales como el ácido caprónico, el ácido caprílico, el ácido caprílico, el ácido láurico, el ácido mirístico, el ácido palmítico, el ácido palmitoleico, el ácido esteárico, el ácido oleico, el ácido ricinoleico, el ácido linoleico, el ácido linolénico, el ácido behénico o el ácido erúico. Tal como resulta habitual en la química de las grasas, los ácidos carboxílicos pueden estar presentes en forma de mezcla técnica, tal como la que se produce en la descomposición a presión de grasas y aceites naturales. Se prefieren los ésteres parciales de glicerina y en particular de las mezclas técnicas oligoglicéricas de la misma con grados de condensación medios comprendidos entre 2 y 10 con ácidos carboxílicos alifáticos saturados y/o insaturados de entre 6 y 22 átomos de carbono.

Finalmente, en cuanto al grupo v-d), pueden utilizarse fosfitos alquílicos y arílicos, preferentemente aquellos con la siguiente fórmula general



en la que R^1 , R^2 y R^3 independientemente entre sí, representan cada uno un radical alquílico que presenta entre 1 y 18 átomos de carbono o un radical fenilo. Ejemplos típicos de aditivos del grupo d) son el fosfito de tributilo, el fosfito de trifenilo, el fosfito de dimetilfenilo y/o el fosfito de dimetilestearilo. Se prefiere el fosfito de difenildecilfosfito.

En el caso de los aditivos del grupo v-e) se trata preferentemente de polímeros del ácido acrílico y metacrílico, así como de sus copolímeros. El concepto de copolímero debe entenderse con un doble sentido: por una parte como copolímeros puros del ácido acrílico y del ácido metacrílico y, por otra, como copolímeros del ácido metacrílico con más monómeros vinílicos insaturados, aptos para la polimerización. Constituyen unos ejemplos de otros monómeros aptos para la polimerización los monómeros insaturados que comprenden grupos de ácido fosfónico y grupos de ácido sulfónico, los ácidos carboxílicos alifáticos insaturados de entre 3 y 5 átomos de carbono, las amidas de ácidos carboxílicos alifáticos insaturados de entre 3 y 5 átomos de carbono, los monómeros insaturados que comprenden grupos amino y/o sus sales, el vinilacetato, la acroleína, el cloruro de vinilo, el acronitrilo, el cloruro de vinilideno, el 1,3-butadieno, el estirolo, los alquilestirolos de entre 1 y 4 átomos de carbono en el resto alquílico. Los ejemplos de aditivos del grupo v-e) son los ácidos poliacrílicos, los ácidos polimetacrílicos - en adelante, el ácido acrílico y el ácido metacrílico, así

ES 2 299 589 T3

como sus derivados, se abreviarán de forma simplificada como ácido (met)acrílico o, alternativamente, sus derivados - y/o sus sales como el (met)acrilato de polisodio, los copolímeros del ácido (met)acrílico con ácido maleico, el ácido maleico anhidro, el ácido estiroilsulfónico, el α -metistirolo, la 2-vinilpiridina, el 1-vinilimidazol, la dimetilaminopropil(met)acrilamida, el ácido 2-(met)acrilamido-2-metilpropanosulfónico, la (met)acrilamida, la N-hidroxidimetil(met)acrilamida, y/o las sales de los mismos. Se prefiere en particular entre los aditivos poliméricos aquellos que presentan un carácter predominantemente aniónico, es decir, los que llevan grupos ácidos mayoritariamente libres o en forma de sus sales. Resultan particularmente preferidos los polímeros del ácido (met)acrílico, así como sus productos copolimerizados con estirolo, la acroleína, los alquilestiroles con entre 1 y 4 átomos de carbono en el radical alquílico, el ácido estiroilsulfónico, el ácido maleico y/o las sales de los mismos, en particular sus sales de sodio y el ácido maleico anhidro. Convenientemente, los aditivos poliméricos del grupo e) presentan un peso molecular comprendido entre 1000 y 10000. La fabricación de los aditivos polímeros puede alcanzarse mediante procedimientos conocidos como polimerización en disolución o en sustancia.

En cuanto a los aditivos del grupo v-g), se trata de sales de ácidos grasos. Los ácidos grasos aptos se enumeraron anteriormente haciendo referencia a los aditivos del grupo v-c). Se prefieren, en este caso, las sales alcalinas de los ácidos grasos saturados.

Para la modificación de la katoita pueden utilizarse uno o varios de los grupos v-a) a v-g), de tal modo que la cantidad conjunta de aditivos se encuentre comprendida entre el 0,1 y el 10% en peso, con relación a la katoita. Para las combinaciones de los aditivos polímeros v-e) con mas aditivos de los grupos v-a) a v-d), y v-f) y v-g) se prefiere disponer de los aditivos en unas cantidades comprendidas entre el 50 y el 90% en peso, con relación a la cantidad total de aditivos,. Se prefieren particularmente entre las katoitas de superficie modificada, aquellas que se han modificado con uno o más aditivos de los grupos v-b), v-e) y v-g).

La modificación de la katoita puede realizarse bien en el acto o bien posteriormente.

En el caso de la modificación en el acto, las katoitas se pulverizan finamente con disoluciones acuosas de los aditivos, preferentemente con molinos y especialmente con molinos de bolas y finalmente con un secado convencional. Si se trata de aditivos líquidos a temperatura ambiente o con unos puntos de fusión bajos, naturalmente no hace falta utilizar ninguna disolución. Por lo demás, en el caso de los aditivos v-a) a v-g) lo mejor es emplear disoluciones acuosas claras o disoluciones con disolventes orgánicos polares.

El concepto de los disolventes orgánicos polares comprende, a temperatura ambiente (entre 15 y 25°C), hidrocarburos que presentan por lo menos un sustituyente más electronegativo que el carbono. Dentro de este grupo se encuentran los hidrocarburos clorados, los alcoholes, las cetonas, los ésteres, los éteres y/o los glicóesteres. Son disolventes orgánicos polares adecuados el metanol, el etanol, el n-butanol, la acetona, la metiletilcetona, la metilisobutilcetona, la ciclohexanona, la isoforona, el etilacetato, el etiléster del ácido láctico, el 2-metoxietilacetato, el tetrahidrofurano, el etilglicolmonometiléter, el dietilenglicolmonoetiléter.

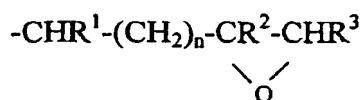
Para que la superficie de la katoita pueda modificarse uniformemente, en presencia de los aditivos del grupo v-e), conviene que éstos se encuentren disueltos en disolventes orgánicos polares del tipo descrito anteriormente y/o en agua con unos valores de pH comprendidos entre 8 y 12. El término soluble significa en este caso que los aditivos poliméricos v-e) se encuentran completamente disueltos en las disoluciones orgánicas polares y en una disolución acuosa con un pH 10, ajustada con hidróxidos alcalinos a 20°C, por lo menos en un 0,01% en peso, preferentemente un 0,1% en peso - con relación a la disolución - y, sobre todo, en las condiciones indicadas.

La modificación puede realizarse asimismo en el acto, es decir, los aditivos, en caso necesario en forma de sus disoluciones, se pueden añadir directamente a las disoluciones de calcio e hidroxialuminio a las que se une la katoita.

Pero por último, resulta posible asimismo combinar ambas formas de modificación, lo que se recomienda para la modificación con varios aditivos, sobre todo cuando presentan diferentes solubilidades.

En el caso de los compuestos d8) se trata de compuestos glicídlicos. Contienen el grupo glicidil

55



encontrándose éste directamente unido a átomos de carbono, de oxígeno, de nitrógeno o de azufre, y en el que o bien R^1 y R^3 son ambos hidrógeno, R^2 es hidrógeno o metilo y $n = 0$, o bien R^1 y R^3 son, conjuntamente, $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ o $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, R^2 es hidrógeno y $n = 0$ ó 1.

Constituyen ejemplos de compuestos glicídlicos los grupos d8-I) a d8-V) que se describen a continuación.

65

Compuestos del grupo d8-I)

Ésteres de glicidil y β -metilglicidil que pueden obtenerse mediante la transformación de un compuesto con por lo menos un grupo carboxílico en la molécula y epiclorhidrina o, alternativamente, gliceriniclorhidrina o, alternativamente, b-metil-epiclorhidrina. Convenientemente, la transformación tiene lugar en presencia de bases.

Como compuestos con por lo menos un grupo carboxílico en la molécula se pueden utilizar ácidos carboxílicos alifáticos. Los ejemplos de dichos ácidos carboxílicos son el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido pimélico, el ácido subérico, el ácido acelaico, el ácido sebácico o el ácido linoleico dimerizado o, alternativamente, trimerizado, el ácido acrílico y metacrílico, el ácido caprónico, el ácido caprílico, el ácido láurico, el ácido mirístico, el ácido palmítico, el ácido esteárico y el ácido pelárgico.

Pero pueden utilizarse asimismo ácidos carboxílicos cicloalifáticos, tales como por ejemplo el ácido ciclohexanocarboxílico, el ácido tetrahidroftálico, el ácido 4-metiltetrahidroftálico, el ácido hexahidroftálico o el ácido 4-metilhexahidroftálico.

Adicionalmente pueden utilizarse ácidos carboxílicos aromáticos, tales como por ejemplo el ácido benzoico, el ácido ftálico, el ácido isoftálico, el ácido trimetálico o el ácido piromélico.

Pueden utilizarse asimismo aductos con grupos carboxílicos terminales, por ejemplo el ácido trimélico y polioles como por ejemplo la glicerina o el 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)propano.

Compuestos del grupo d8-II)

Éteres glicidílicos o β -metilglicidílicos que pueden obtenerse mediante la transformación de un compuesto con por lo menos un grupo hidroxil alcoholico libre y/o un grupo hidroxil fenólico y una epiclorhidrina sustituida apta en medio alcalino, o en presencia de un catalizador ácido y un tratamiento alcalino inmediatamente posterior.

Los éteres de dichos tipos provienen de alcoholes acrílicos, como el etilenglicol, el dietilenglicol y poli-(oxietilen)-glicoles superiores, del propano-1,2-diol, o de poli-(oxipropilen)-glicoles, del propano-1,3-diol, del butano-1,4-propano, del bistrimetilolpropano, del pentaeritrito, del sorbitol, así como de poliepiclorhidrinas, del butanol, del alcohol amílico, del pentanol, así como de alcoholes monofuncionales como el isooctanol, el 2-etilhexanol, el isodecanol así como de alcanos C_7 - C_9 y de alcanos C_9 - C_{11} .

Pero se obtienen asimismo, por ejemplo, de alcoholes cicloalifáticos tales como el 1,3-6 1,4-dihidroxiciclohexano, el bis-(4-hidroxiciclohexil)-metano, el 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano o el 1,1-bis-(hidroximetil)-ciclohex-3-eno o presentan núcleos aromáticos tales como la N,N-bis-(2-hidroxietil)anilina o el p,p'-bis-(2-hidroxietilamino)-difenilmetano.

Los compuestos epoxídicos pueden asimismo proceder de fenoles mononucleares, tales como por ejemplo el fenol, la resorcina o la hidroquinona; o se basan en fenoles de más de un núcleo como por ejemplo el bis-(4-hidroxifenil)metano, el 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, el 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano, la 4,4'-dihidroxifenil-sulfona o en productos de condensación de fenoles con formaldehído tales como la fenol-novolaca, que se obtienen en medio ácido.

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

Compuestos del grupo d8-III)

Los compuestos (N-glicidil) que pueden obtenerse mediante la deshidrocloración de los productos de reacción de la epiclorhidrina con aminas, que presentan por lo menos un átomo de hidrógeno amino. En el caso de dichas aminas, se trata por ejemplo de la anilina, de la N-metilanilina, de la toluidina, de la n-butilamina, del bis-(4-aminofenil)-metano, de la m-xilendiamina o del bis-(4-metilaminofenil)-metano, pero asimismo del N,N,O-triglicidil-m-aminofenol o del N,N,O-triglicidil-p-aminofenol.

Pero entre los compuestos N-glicidil se encuentran asimismo los N,N'-di-, N,N',N''-tri- y N,N',N'',N'''-tetraglicidil derivados de cicloalquilureas, tales como la etilenurea o la 1,3-propilenurea, y N,N'-diglicidil derivados de hidantoínas, como de la 5,5-dimetilhidantoína o del glicoluril y del triglicidilisocianurato.

Compuestos del grupo d8-IV)

Los compuestos S-glicidil, tales como por ejemplo los di-S-glicidil derivados, que se obtienen a partir de ditioles, tales como por ejemplo etan-1,2-ditiole o bis-(4-mercaptopetilfenil)-éter.

ES 2 299 589 T3

Compuestos del grupo d8-V)

Compuestos epoxídicos con un radical de la fórmula I, en la que R_1 y R_3 significan, conjuntamente, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ y $n = 0$, son bis-(2,3-epoxyciclofenil)-éter, 2,3-epoxyciclopentilglicidiléter ó 1,2-bis-(2,3-epoxyciclopentiloxi)-etano. Una resina epoxídica con un radical de la fórmula I, en la que R_1 y R_3 significan, conjuntamente, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ y $n = 1$, es por ejemplo el 3,4-epoxi-6-metil-ciclohexanocarboxil-(3',4'-epoxi-6'-metil-ciclohexil)-metiléster.

Los epóxidos terminales aptos son por ejemplo (TM significa ®):

- bisfenol-A-diglicidiléter líquido tal como AralditTM GY 240, AralditTM GY 250, AralditTM GY 260, AralditTM GY 266, AralditTM GY 2600, AralditTM GMY 790;

- bisfenol-A-diglicidiléter sólido tal como AralditTM GT 6071, AralditTM GT 7071, AralditTM GT 7072, AralditTM GT 6063, AralditTM GT 7203, AralditTM GT 6064, AralditTM GT 7304, AralditTM GT 7004, AralditTM GT 6084, AralditTM GT 1999, AralditTM GT 7077, AralditTM GT 6097, AralditTM GT 7097, AralditTM GT 7008, AralditTM GT 6099, AralditTM GT 6608, AralditTM GT 6609, AralditTM GT 6610;

- bifenol-F-diglicidiléter líquido tal como AralditTM GY 281, AralditTM PY 302, AralditTM PY 306;

- poliglicidiléter sólido de tetrafeniletano tal como CG Epoxy ResinTM0163;

- poliglicidiléter sólido y líquido de novolaca de fenol-formaldehído tal como EPN 1138, EPN 1139, GY 1180, PY 307;

- poliglicidiléteres sólidos y líquidos del novolaca de o-cresol-formaldehído tales como ECN 1235, ECN 1273, ECN 1280, ECN 1299;

- glicidilésteres líquidos de alcoholes tales como ShellTM glicidiléter 162, AralditTM DY 0390, AralditTM DY 0391;

- glicidilésteres líquidos de ácidos carboxílicos tales como ésteres ácidos de tereftalato ShellTM Cardura E, triésteres del ácido melítico, AralditTM PY-284;

- resinas epoxídicas heterocíclicas (triglicidilisocianurato) tales como AralditTMPY-810;

- resinas epoxídicas cicloalifáticas líquidas tales como AralditTMCY 179;

- N,N,O- triglicidilésteres líquidos de p-aminofenol como AralditTMMY-0510;

- tetraglicidil-4-4'-metilenbenzammina o N,N,N',N'-tetraglicidildiaminofenilmetano tal como AralditTM MY 720, AralditTM MY 721.

Preferentemente, se utilizan compuestos epoxídicos con dos grupos funcionales. Pueden utilizarse, sin embargo, asimismo compuestos epoxídicos con uno, tres o más grupos funcionales.

Se utilizan principalmente los compuestos epoxídicos, sobre todo los compuestos diglicidílicos, que comprenden grupos aromáticos.

Dado el caso se puede utilizar asimismo una mezcla de diferentes compuestos epoxídicos.

En particular, se prefieren como compuestos epoxídicos terminales diglicidiléteres obtenidos a partir de bisfenoles, como por ejemplo de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A), bis-(4-hidroxifenil)-metano o mezclas de bis-(orto/para-hidroxifenil)-metano (Bisfenol F).

Los compuestos epoxídicos terminales pueden utilizarse en una cantidad preferentemente por lo menos de 0,1 partes, por ejemplo entre 0,1 hasta 50, siendo conveniente entre 1 y 30 y en particular entre 1 y 25 partes en peso, con relación a 100 partes en peso de PVC.

En el caso de los compuestos d9) se trata de β -dicetonas y β -cetoésteres. Los compuestos 1,3-dicarbonílicos que se pueden utilizar pueden ser dicarbonilos lineales o cíclicos. Preferentemente se utilizan compuestos dicarbonílicos de la siguiente fórmula (D-9),



en la que:

- R^1 : alquilos $\text{C}_1\text{-C}_{22}$, hidroxialquilos $\text{C}_5\text{-C}_{10}$, alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{18}$, fenilo sustituido por OH, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$ o halógenos, fenilalquilo $\text{C}_7\text{-C}_{10}$, cicloalquilo $\text{C}_5\text{-C}_{12}$, cicloalquilo $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ sustituido por alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, o un grupo $-\text{R}^5\text{-S-R}^6$ o $-\text{R}^5\text{-O-R}^6$,

ES 2 299 589 T3

- R²: hidrógeno, alquilo C₁-C₈, alquenilo C₂-C₁₂, fenilo, alquilfenilo C₇-C₁₂, fenilalquilo C₇-C₁₀ o un grupo -CO-R⁴-,

- R³: uno de los significados dados para R¹ o C₁-C₁₈-alcoxi,

- R⁴: alquilo C₁-C₄ o fenilo,

- R⁵: alquilenilo C₁-C₁₀,

- R⁶: alquilo C₁-C₁₂, fenilo, alquilfenilo C₇-C₁₈ o fenilalquilo C₇-C₁₀.

A ellas pertenecen las dicetonas que comprenden grupos hidroxilo de la patente EP-346 279 y las oxa- y tiadice-tonas del documento EP-307 358, así como los cetoésteres que se basan en el ácido isociánico de la patente US n.º 4.339.383.

R¹ y R³ como alquilo pueden ser sobre todo alquilos C₁-C₁₈, tales como por ejemplo grupos metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, decilo u octadecilo.

R¹ y R³ como hidroxialquilo representan sobre todo un grupo -(CH₂)_n-OH, en el que n es 5, 6 ó 7.

R¹ y R³ como alquenilo pueden ser, por ejemplo grupos vinilo, alilo, metalilo, 1-butenilo, 1-hexenilo o olefílo, preferentemente alilo.

R¹ y R³ como fenilo sustituido por OH, por alquilo, por alcoxi o por halógenos pueden ser por ejemplo grupos toliilo, xililo, terc-butil-fenilo, metoxifenilo, etoxifenilo, hidroxifenilo, clorfenilo o diclorfenilo.

R¹ y R³ como fenilalquilo son sobre todo bencilo.

R² y R³ como cicloalquilo o alquilocicloalquilo son en particular ciclohexilo o metilciclohexilo.

R² como alquilo puede ser sobre todo alquilo C₁-C₄, R² como alquenilo C₂-C₁₂ puede ser sobre todo alilo. R² como alquilfenilo puede ser sobre todo toliilo. R² como fenilalquilo puede ser sobre todo bencilo. Preferentemente R² es hidrógeno. R³ como alcoxi puede ser por ejemplo los grupos metoxi, etoxi, butoxi, hexiloxi, octoxi, dodeciloxi, trideciloxi, tetradeciloxi u octadeciloxi. R⁵ como alquilen C₁-C₁₀ es sobre todo alquilen C₂-C₄. R⁶ como alquilo es sobre todo alquilo C₄-C₁₂, como por ejemplo los grupos butilo, hexilo, octilo, decilo o dodecilo. R⁶ como alquilfenilo es sobre todo toliilo. R⁶ como fenilalquilo es sobre todo bencilo.

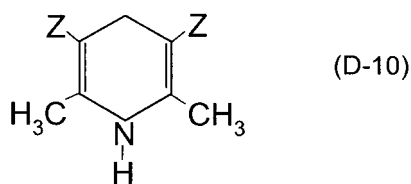
Constituyen ejemplos de compuestos 1,3-dicarbonílicos de la fórmula mencionada anteriormente la acetilacetona, la butanoacetilacetona, la heptanoilacetona, la estearoilacetona, la palmitoilacetona, la lauroilacetona, la benzoilacetona, el dibenzoilmetano, el lauroilbenzoilmetano, el palmitoilbenzoilmetano, el estearoilbenzoilmetano, el isooctilbenzoilmetano, el 5-hidroxicapronilbenzoilmetano, el tribenzoilmetano, el bis(4-metilbenzoil)metano, el benzoil-p-clorobenzoilmetano, el bis(2-hidroxibenzoil)metano, el 4-metoxibenzoilbenzoilmetano, el bis(4-metoxibenzoil)metano, el 1-benzoil-1-acetilnonano, el benzoilacetilfenilmetano, el estearoil-4-metoxibenzoilmetano, el bis(4-terc-butilbenzoil)metano, el benzoilformilmetano, el benzoilfenilacetilmetano, el bis-ciclohexanolilmetano, el dipivaloilmetano, la 2-acetilciclopentanona, la 2-benzoilciclopentanona, el éster diacetoacetilmetílico, -etilico y -alílico, el éster benzoílico, propionílico y butirilacetoacetilmetílico y-etílico, el triacetilmetano, el éster acetoacetilmetílico, -etilico, -hexílico, -octílico-, -dodecílico, o-octadecílico, el éster benzoilacetilmetílico, -etilico, -butílico, -2-etilhexílico, -dodecílico o-octadecílico, así como ésteres propionílicos y alquilésteres C₁-C₁₈ butirilacéticos. El éster estearoilacetoetilico-, el -propílico, el -butílico, el -hexílico o el -octílico, así como los β-cetoésteres polinucleares tales como los descritos en la patente EP 433.230 y el ácido deshidroacético, así como sus derivados de cinc, magnesio o sales de metales alcalinos.

Se prefieren los compuestos 1,3-dicetónicos con la fórmula mencionada anteriormente, en la que R¹ es alquil C₁-C₁₈, fenil, fenil sustituido por OH, por metil o por metoxi, fenilalquil C₇-C₁₀ o ciclohexil, R² es hidrógeno y R³ presenta uno de los significados dados para R¹.

Los compuestos 1,3-dicarbonílicos de la fórmula anterior pueden ser utilizados solos, como mezclas y/o como quelatos de metales alcalinos, de metales alcalinotérreos y de cinc.

Los compuestos 1,3-dicetónicos pueden utilizarse, por ejemplo, en una cantidad comprendida entre 0,01 y 10, siendo conveniente entre 0,01 y 3 y, en particular, entre 0,01 y 2 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de PVC.

En cuanto a los compuestos d10), se trata de dihidropiridinas y de polidihidropiridinas. Se consideran como dihidropiridinas monoméricas compuestos tales como por ejemplo los descritos en los documentos FR 2 039 496, EP 2 007, EP 362 012 y EP 24 754. Se prefieren los de fórmula molecular (D-10).

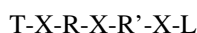


5

10 en la que Z es CO_2CH_3 , $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{CO}_2^{\text{n}}\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ o $-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}^{\text{n}}\text{C}_{12}\text{H}_{25}$. El superíndice n significa en este caso que el radical $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ -alquil no está ramificado.

15

Como polidihidropiridinas se consideran caso sobre todo los compuestos con la fórmula siguiente



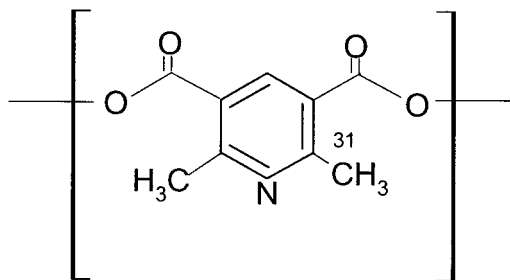
20

en la que

- X es el radical

25

30



35

- T es alquilo C_{1-12} no sustituido,

- L tiene el mismo significado que T.

40

- m y n son números comprendidos entre 0 y 20,

- k es 0 ó 1.

45

- R y R', independientemente entre sí, son etileno, propileno, butileno o un grupo alquileo o cicloalquilenbismetileno del tipo $-(\text{C}_p\text{H}_{2p}\text{-X})_t\text{C}_p\text{H}_{2p}-$.

- p es un número comprendido entre 2 y 8,

- t es un número comprendido entre 0 y 10

50

- X es oxígeno o azufre.

55

En el documento EP 286 887 se describen más detalladamente compuestos del mismo tipo.

Las (poli-)dihidropiridinas pueden utilizarse en polímeros clorados convenientemente entre 0,001 y 5, y sobre todo, entre 0,005 y 1 parte en peso, con relación al polímero.

60

Se prefieren, en particular, el tiodietilen-bis-[5-metoxycarbonil-2,6-dimetil-1,4-dihidropiridin-3-carboxilato] y el tiodietilen-bis-[5-metoxycarbonil-2,6-dimetil-1,4-dihidropiridin-3-carboxilato].

65

En el caso de los compuestos d11) se trata de polioles y poliolderivados. Como polioles se prefieren en particular el pentaeritrito, el dipentaeritrito, el tripentaeritrito, el bistrimetilolpropano, la inosita, el alcohol polivinílico, el bistrimetiloleto, el trismetilolpropano, la sorbita, la maltita, la isomaltita, la lactita, la licasina, la manita, la lactosa, la leucrosa, el tris-(hidroxietil)isocianurato (THEIC), la palatinita, el tetrametilolciclohexanol, el tetrametilolciclopentanol, el tetrametilolciclopiranol, la glicerina, la diglicerina, la poliglicerina o la tioglicerina, así como los productos de transformación de dichos polioles con etilenoóxido y/o propilenoóxido.

Los polioles pueden ser esterificados o eterificados según se pretenda con uno o varios grupos OH. Se prefieren los derivados de polioles que representan ésteres de polioles con ácidos carboxílicos, por ejemplo ésteres parciales de glicerina correspondientes a ácidos grasos, tales como por ejemplo el glicerínmonooleato, el glicerindioleato, el glicerínmonoestearato, el glicerindiestearato, el pentaeritrito, o ésteres parciales de TMP o ésteres de ácidos dicarboxílicos (por ejemplo del ácido adípico, del ácido maleico) con polioles como el pentaeritrito, la glicerina o el trismetilolpropano.

Los polioles o, alternativamente, los derivados poliólicos pueden utilizarse solos o en mezclas de los mismos.

Los polioles o, alternativamente, los derivados poliólicos pueden utilizarse por ejemplo en una cantidad comprendida entre 0,01 y 20, prefiriéndose entre 0,1 y 20 y, en particular, entre 0,1 y 10 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del plástico orgánico halogenado.

Con respecto a los ejemplos de compuestos d12) aptos remítase, a título de referencia, a la página 7, línea 22 hasta la página 25, línea 21, del documento EP-A-768 336 citado anteriormente. Las aminas impedidas estéricamente mencionadas en dicho documento, se recogen a título de referencia en la descripción de la presente invención.

Con respecto a ejemplos de compuestos d13) aptos, véase la página 27, línea 17 hasta la 28, línea 9 del documento EP-A-768 336 citada anteriormente. Las dawsonitas mencionadas en dicho documento se recogen a título de referencia en la descripción de la presente invención.

En cuanto a los compuestos d14) se trata de compuestos de metales alcalinos y alcalinotérreos. Por ellos se entiende sobre todo los carboxilatos de los ácidos descritos en d27), pero asimismo los óxidos, o alternativamente los hidróxidos o (hidrógeno)carbonatos correspondientes. Se han de mencionar asimismo las mezclas de los mismos con ácidos orgánicos, constituyendo ejemplos el NaOH, el estearato sódico, el bicarbonato sódico, el KOH, el estearato cálcico, el bicarbonato cálcico, el LiOH, el Li_2CO_3 , el estearato de litio, el CaO, el $\text{Ca}(\text{OH})_2$, el MgO, el $\text{Mg}(\text{OH})_2$, el estearato de magnesio, el CaCO_3 , el MgCO_3 y la dolomita, la huntita, la creta, el carbonato básico de magnesio, así como otras sales sódicas y potásicas de ácidos grasos.

Como carboxilatos de metales alcalinotérreos y de cinc, se pueden utilizar asimismo aductos de los mismos con MO o $\text{M}(\text{OH})_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr o Zn}$), los llamados compuestos superbásicos.

Además, se utilizan asimismo para la mezcla de estabilización, según la presente invención, carboxilatos de metales alcalinos, de metales alcalinotérreos y/o de aluminio.

Haciendo referencia a los ejemplos de compuestos d15), véase a título de referencia la página 31, línea 34 hasta la página 33, línea 4 del documento EP-A-768 336 mencionado anteriormente. Los antioxidantes mencionados en dicho documento se incorporan a la descripción de la presente invención como referencia.

En lo se refiere a las sustancias del grupo (d16), pueden utilizarse tanto lubricantes como agentes separadores, así como asimismo mezclas de lubricantes y agentes separadores. Según la utilización habitual del lenguaje de los expertos en la materia se denominan agentes separadores los productos que reducen las resistencias a la fricción, sobre todo entre esmaltes poliméricos y superficies de acero de las máquinas utilizadas en el procesamiento de moldeo; la reducción de la resistencia a la fricción tiene como consecuencia la reducción de la presión de masas del esmalte. En contraste, los lubricantes actúan predominantemente en el esmalte polimérico y rebajan la energía de fricción interna, por lo que los esmaltes mantienen un buen flujo plástico asimismo para altos contenidos en agentes de relleno, lo que resulta importante para el relleno de las herramientas de moldeo.

En una forma de realización de la presente invención se utilizan como lubricantes, o alternativamente, como agentes separadores a 20°C sales de calcio sólidas o líquidas y/o sales de magnesio y/o sales de aluminio que se seleccionan de entre

- Sales de calcio de ácidos monocarboxílicos lineales o ramificados, saturados o insaturados, de entre 6 y 36 átomos de carbono.

- Sales de calcio del ácido benzoico que tienen radicales alquilo C_{1-4} como sustituyentes, o que no presentan sustituyentes.

- Sales de magnesio de ácidos monocarboxílicos lineales o ramificados, saturados o insaturados, de entre 6 y 36 átomos de carbono,

- Sales de magnesio de ácidos dicarboxílicos saturados o insaturados de entre 6 y 10 átomos de carbono,

- Sales de aluminio de ácidos monocarboxílicos lineales o ramificados, saturados o insaturados, de entre 6 y 36 átomos de carbono.

Las sales de calcio, de magnesio y de aluminio mencionadas anteriormente pueden utilizarse tanto solas como en mezcla.

Otros lubricantes o, alternativamente, agentes separadores que pueden utilizarse como componentes d16), solos o en combinación entre sí, son las sustancias conocidas según el estado de la técnica, aptas para ello. Constituyen una posibilidad, preferentemente, las siguientes sustancias: ceras de hidrocarburo que se funden en unos valores de temperaturas comprendidos entre 70 y 130°C, ceras polietilénicas oxidadas, ácidos grasos libres con entre 8 y 22 átomos de carbono y sus isómeros ramificados, tales como por ejemplo el ácido esteárico o asimismo el ácido hidroxiesteárico, las α -olefinas, ésteres de ceras, es decir, ésteres de ácidos monocarboxílicos y monoalcoholes de cadenas largas, alcoholes superiores saturados e insaturados, primarios y secundarios, con preferentemente entre 16 y 44 átomos de carbono en la molécula, el etileno diamino diestearato, los ésteres del ácido montánico de dioles, tal como por ejemplo de etanodiol, 1,3-butanodiol y glicerina, mezclas de este tipo de ésteres del ácido montánico con ácidos montánicos no esterificados, los ésteres parciales de ácidos grasos con entre 8 y 22 átomos de carbono en la molécula y polioles de entre 2 y 6 átomos de carbono en la molécula y entre 2 y 6 grupos hidroxilo, que comprenden, en promedio, por lo menos un grupo poliol-hidroxilo libre por molécula. Además, se pueden utilizar los ésteres mixtos con un número de grupos hidroxilo o, alternativamente, de ácidos de entre 0 y 6, descritos en el documento DE-C-19 07 768, ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos o aromáticos de entre 2 y 22 átomos de carbono en la molécula, polioles alifáticos de entre 2 y 6 grupos hidroxilo en la molécula y ácidos monocarboxílicos alifáticos de entre 12 y 30 átomos de carbono en la molécula. Constituyen ejemplos de los mismos los ésteres mixtos de ácido maleico-pentaeritrito-ácido behénico, los ésteres mixtos de ácido adípico-pentaeritrito-ácido oleico y los ésteres mixtos de ácido adípico-pentearitrito-ácido esteárico. Según la presente invención pueden utilizarse lubricantes o agentes separadores del mismo tipo tanto de manera aislada como asimismo en combinación entre sí, así como asimismo en combinación con las sales de calcio mencionadas anteriormente, de magnesio o de aluminio.

Con respecto a ejemplos de compuestos d17) aptos remítase, a título de referencia, a la página 29, línea 20, hasta la página 30, línea 26, del documento EP-A-768 336 citado anteriormente. Los plastificantes mencionados en dicho documento se recogen a título de referencia en la descripción de la presente invención.

Con respecto a ejemplos de compuestos d18) aptos remítase, a título de referencia, a la página 30, línea 28, hasta la página 30, línea 35 del documento EP-A-768 336 citado anteriormente. Los pigmentos mencionados en dicho documento se recogen a título de referencia en la descripción de la presente invención. Se prefiere como pigmento d18) el dióxido de titanio.

Con respecto a ejemplos de compuestos d19) aptos remítase, a título de referencia, a la página 30, línea 37, hasta la página 30, línea 43 del documento EP-A-768 336 citado anteriormente. Los agentes de relleno mencionados en dicho documento se recogen a título de referencia en la descripción de la presente invención. Como agentes de relleno d19) se prefieren el carbonato de calcio (creta), el talco, el caolín y similares. Se prefiere en particular la creta.

Con respecto a ejemplos de compuestos d20) aptos remítase, a título de referencia, a la página 30, línea 45, hasta la página 31, línea 3 del documento EP-A-768 336 citado anteriormente. Los fosfitos mencionados en dicho documento se recogen, a título de referencia, en la descripción de la presente invención.

Con respecto a ejemplos de compuestos d21) aptos remítase, a título de referencia, a la página 31, línea 5, hasta la página 31, línea 19 del documento EP-A-768 336 citado anteriormente. Los tiofosfitos y tiofosfatos mencionados en dicho documento se recogen a título de referencia en la descripción de la presente invención.

Con respecto a ejemplos de compuestos d22) aptos remítase, a título de referencia, a la página 31, línea 21, hasta la página 31, línea 25 del documento EP-A-768 336 citado anteriormente. Los ésteres del ácido mercaptocarboxílico mencionados en dicho documento se recogen, a título de referencia, en la descripción de la presente invención.

Con respecto a ejemplos de compuestos d23) aptos remítase, a título de referencia, a la página 31, línea 27, hasta la página 31, línea 32 del documento EP-A-768 336 citado anteriormente. Los ésteres ácidos grasos epoxidados mencionados en dicho documento se recogen, a título de referencia, en la descripción de la presente invención.

Con respecto a ejemplos de compuestos d24) aptos remítase, a título de referencia, a la página 33, línea 6, hasta la página 34, línea 7 del documento EP-A-768 336 citado anteriormente. Los agentes de absorción de la luz mencionados en dicho documento se recogen, a título de referencia, en la descripción de la presente invención.

Con respecto a ejemplos de compuestos d25) aptos remítase, a título de referencia, a la página 35, línea 9, hasta la página 35, línea 12 del documento EP-A-768 336 citado anteriormente. Los agentes de desmoldeo mencionados en dicho documento se recogen, a título de referencia, en la descripción de la presente invención.

Con respecto a los ejemplos de compuestos d26), debe destacarse que se refieren a la urea y, por lo tanto, a una sustancia conocida para los expertos en la materia, de estructura definida.

Con respecto a los ejemplos de compuestos d27) se refieren a jabones para metales, en particular a jabones de los metales cinc, magnesio, calcio, aluminio, plomo, bario, estaño y cadmio.

En el caso de los compuestos orgánicos de cinc con un enlace Zn-O se trata de enolatos de cinc y/o de carboxilatos de cinc. Los últimos son por ejemplo compuestos de la serie de los carboxilatos alifáticos saturados C₂-C₂₂, de los carboxilatos alifáticos insaturados C₃-C₂₂, de los carboxilatos alifáticos C₂-C₂₂, que presentan como sustituyente por

lo menos un grupo OH o cuya cadena se encuentra interrumpida, por lo menos, por un átomo de oxígeno (oxácidos), de los carboxilatos cíclicos y bicíclicos de entre 5 y 22 átomos de carbono, de los fenilcarboxilatos sin sustituyentes, con por lo menos un grupo OH como sustituyentes y/o fenilcarboxilatos con sustituyentes alquílicos C_{1-16} , de los fenilalquilcarboxilatos C_{1-16} , o de los fenolatos con sustituyentes alquílicos C_{1-12} , o del ácido abiético.

5 Como ejemplos deben mencionarse, en particular, las sales de cinc de los ácidos carboxílicos monovalentes, tales como el ácido acético, el ácido propiónico, el ácido butírico, el ácido valerianoico, el ácido hexanoico, el ácido enántico, el ácido octanoico, el ácido neodecanoico, el ácido 2-etilhexanoico, el ácido pelargónico, el ácido decanoico, el ácido tridecanoico, el ácido mirístico, el ácido palmítico, el ácido láurico, el ácido isoesteárico, el ácido esteárico, el ácido 10 12-hidroxiesteárico, el ácido 9,10-dihidroxiesteárico, el ácido oleico, el ácido 3,6-dioxaheptanoico, el ácido 3,6,9-trioxodecanoico, el ácido behénico, el ácido benzoico, el ácido p-terc-butilbenzoico, el ácido dimetilhidroxibenzoico, el ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoico, el ácido toluico, el ácido dimetilbenzoico, el ácido etilbenzoico, el ácido n-propilbenzoico, el ácido salicílico, el ácido p-terc-octilsalicílico y el ácido sórbico; sales de cinc de los ácidos carboxílicos derivados o, alternativamente, sus monoésteres, tales como el ácido oxálico, el ácido malónico, el ácido 15 succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido fumárico, el ácido pentan-1,5-dicarboxílico, el ácido hexan-1,6-dicarboxílico, el ácido heptan-1,7-dicarboxílico, el ácido octan-1,8-dicarboxílico, el ácido 3,6,9-trioxodecan-1,10-dicarboxílico, el ácido láctico, el ácido malónico, el ácido maleico, el ácido tartárico, el ácido cinámico, el ácido mandélico, el ácido málico, el ácido glicólico, el ácido oxálico, el ácido salicílico, el ácido poliglicol-dicarboxílico, (el grado de oligopolimerización del poliglicol preferentemente entre 10 y 12), el ácido ftálico, el ácido isoftálico, el 20 ácido tereftálico y el ácido hidroxiftálico; y los di- o triésteres de los ácidos tri- o tetraivalentes, tales como el ácido hemimelítico, el ácido trimelítico, el ácido piromelítico, el ácido cítrico, así como además los llamados carboxilatos superbásicos de cinc superbásicos.

En el caso de los enolatos de cinc, se prefieren los enolatos de las acetilacetonas, de las benzoacetonas, de los 25 dibenzoilmetanos, así como los enolatos de los ésteres del ácido acético y del ácido benzoilacético, así como también los del ácido deshidroacético. Además, se pueden utilizar asimismo compuestos inorgánicos de cinc, como el óxido de cinc, el hidróxido de cinc, el sulfito de cinc o el carbonato de cinc.

Se prefieren los carbonatos de cinc de un ácido carboxílico de entre 7 y 25 átomos de carbono (jabones de cinc) 30 como, por ejemplo el benzoato o el alcanolato, preferentemente el alcanolato C_8 , el estearato, el oleato, el laurato, el palmitato, el behenato, el versatato, el hidroxiestearato, el dihidroxiestearato, el p-terc-butilbenzoato, o el (iso) octanoato. Se prefieren en particular el estearato, el oleato, el versatato, el benzoato, el p-terc-butilbenzoato y el 2-etilhexanoato.

Además de dichos compuestos de cinc, se consideran asimismo compuestos orgánicos de aluminio, de cerio o 35 de lantano que presentan un enlace metal-O. Entre los compuestos de aluminio preferidos y que pueden utilizarse se encuentran los carboxilatos y los enolatos.

En el caso de los compuestos d28) se trata de agentes antiestáticos. Como resulta conocido para los expertos en la 40 materia, se diferencia entre agentes antiestáticos exteriores y agentes antiestáticos interiores. Los agentes antiestáticos exteriores son productos que se aplican como capas finas en la superficie de piezas moldeadas de PVC. La desventaja de dicha aplicación de superficie es la baja consistencia del efecto antiestático, de modo que el efecto protector se reduce con el tiempo y sobre todo que con la limpieza y el lavado resulta necesario un nuevo tratamiento. Los agentes antideslizantes internos son elementos de los compuestos de PVC y se añaden con otros aditivos del PVC. La ventaja 45 decisiva de los agentes antiestáticos internos es el efecto duradero que puede alcanzarse.

Los ejemplos de agentes antiestáticos aptos los constituyen las sales de amonio cuaternario, derivados aminos tales como aminas etoxiladas y, más en particular, ésteres del ácido fosfórico, además de sustancias higroscópicas tales como la glicerina, el glicol y otros polioles.

50 Constituye un objetivo adicional de la presente invención un procedimiento para la estabilización de plásticos orgánicos que contienen cloro, en especial del PVC, contra la degradación térmica y/o fotoquímica, para lo que se añade a los plásticos uno o varios ácidos fluoroalcanosulfónicos, en particular en forma de sales metálicas alcalinas de los mismos. Preferentemente, se entremezclan íntimamente los compuestos, así como el PVC dispuesto para ello y 55 los ácidos fluoroalcanosulfónicos en aparatos aptos para ello. La preparación de la composición estabilizadora según la presente invención puede obtenerse, convenientemente, mediante los siguientes procedimientos:

- como emulsión o dispersión (una posibilidad es por ejemplo la formación de una mezcla pastosa. Una ventaja 60 de la combinación según la presente invención comprende, según dicha forma de presentación, es la estabilidad de la pasta);

- como mezcla seca durante el entremezclado de los componentes de adición o mezclas de polímeros:

- añadiéndolos directamente a los aparatos de preparación (por ejemplo calandra, mezclador, masticador, extrusor 65 y similares) o

- como disolución o masa fundida.

Constituye un objetivo adicional de la presente invención un PVC que comprende uno o varios ácidos fluoroalcanosulfónicos. Un PVC estabilizado de este modo puede fabricarse mediante un procedimiento convencional, mediante el empleo de equipos conocidos como por ejemplo los aparatos de preparación mencionados anteriormente, para lo que se mezclan con el PVC los ácidos fluoroalcanosulfónicos o, alternativamente, una composición de estabilización según la presente invención, así como otros aditivos para el plástico de uso convencional.

Preferentemente el PVC estabilizado contiene los ácidos fluoroalcanosulfónicos en una cantidad comprendida entre 0,001 y 2 phr y, en particular, entre 0,01 y 0,5 phr. La expresión phr ("parts per hundred resin"), corriente para los expertos en la materia, indica cuantas partes en peso hay de un componente en el PVC, con relación a 100 partes en peso de PVC.

Al PVC estabilizado según la presente invención se le puede dar la forma pretendida de un modo conocido. Tales procedimientos son por ejemplo la molienda, el calandrado, la extrusión, el moldeado en inyección, el sinterizado o el hilado, además de la extrusión-soplado o una manipulación mediante procesos del plastisol.

Se prefieren en particular como procedimientos para el procesado del PVC estabilizado, según la presente invención, la extrusión y el moldeado por inyección.

El PVC estabilizado según la presente invención se presta para formulaciones de resinas, formulaciones semirrígidas y formulaciones blandas.

Plásticos orgánicos que contienen cloro

En cuanto a los plásticos orgánicos que contienen cloro, que pueden estabilizarse con los ácidos fluoroalcanosulfónicos o, alternativamente, con la composición estabilizadora según la presente invención, se trata sobre todo de polímeros clorados o reciclados de los mismos. Constituyen ejemplos de tales polímeros clorados estabilizadores o de sus reciclados: los polímeros del cloruro de vinilo, las resinas de vinilo, los compuestos que comprenden cloruro de vinilo en su estructura, tales como los copolímeros del cloruro de vinilo y los vinilésteres de ácidos alifáticos, en particular el acetato de vinilo, los copolímeros del cloruro de vinilo con ésteres del ácido acrílico y metacrílico y con acrilnitrilo, los copolímeros del cloruro de vinilo con compuestos diénicos y los ácidos dicarboxílicos insaturados anhidros de los mismos, así como los copolímeros del cloruro de vinilo con dietilmaleato, el dietilfumarato o el ácido maleico anhidro, los polímeros posclorados y los copolímeros del cloruro de vinilo, los copolímeros del cloruro de vinilo y los cloruros de vinilideno con aldehídos insaturados, cetonas y otros compuestos tales como la acroleína, el crotonaldehído, la vinilmetilcetona, el vinilmetiléter, el vinilisobutiléter y similares; polímeros del cloruro de vinilo y copolímeros del mismo con cloruro de vinilo y otros compuestos polimerizables, los polímeros del cloruro de vinilcloroacetato y del diclorodiviniléter; los polímeros clorados del acetato de vinilo, ésteres poliméricos del ácido acrílico y del ácido acrílico α -sustituido; polímeros de estiroles clorados, por ejemplo dicloroestirolo; polímeros clorados del etileno; polímeros y polímeros post-clorados del clorobutadieno y copolímeros de los mismos con cloruro de vinilo; así como mezclas de los polímeros mencionados entre sí o con otros compuestos polimerizables.

Además, se comprenden los polimerizados de injerto de PCV con EVA, ABS y MBS. Son asimismo sustratos preferidos las mezclas de los homopolimerizados y copolimerizados mencionados anteriormente, en particular de clorovinilpolimerizados y homopolimerizados con otros polímeros termoplásticos o/y con polímeros elastómeros, en especial mezclas con ABS, MBS, NBR, SAN, EVA, CPE, MBAS, PMA, PMMA, EPDM y polilacetonas.

Se prefieren asimismo polímeros de suspensiones y polímeros en masa, así como polímeros obtenidos por emulsión.

Como polimerizado clorado resulta especialmente preferido el cloruro de polivinilo, en particular el polimerizado en suspensión y el obtenido mediante polimerización en masa.

En el ámbito de la presente invención se pueden entender también como PVC, los copolimerizados o polimerizados mediante injerto de PVC con compuestos polimerizables como el acrilnitrilo, el acetato de vinilo o el ABS, pudiéndose tratar de polimerizados en suspensión, en masa, o mediante emulsión. Se prefiere el PVC homopolímero asimismo en combinación con poliacrilatos.

Además, se debe hacer referencia asimismo a los polímeros clorados reciclados, tratándose en este caso de los polímeros descritos anteriormente con mayor detalle, que han sufrido algún daño durante el procesamiento, la utilización o el almacenamiento. Se prefiere en particular el reciclado de PVC. En los reciclados pueden existir asimismo pequeñas cantidades de impurezas, tales como por ejemplo papel, pigmentos, pegamentos, que a menudo son difíciles de eliminar. Dichas impurezas pueden proceder asimismo del contacto con diversos materiales durante la utilización o durante el tratamiento, como por ejemplo restos de combustible, partes de barniz, trazas de metal y restos de iniciador.

Ejemplos

Para las sustancias empleadas

- 5 Evipol SH 6030 = SPVC (valor de k = 60)
- Omyalithe 95 T = creta
- zeolita A
- 10 dipentaeritrito
- estearato de magnesio
- 15 ácido trifluorometanosulfónico, sal de sodio
- dimetilaminouracilo (según la fórmula dada en la descripción) como producto habitual
- N,N'-dimetil-N-cianacetilurea = sustancia habitual
- 20

Ejemplos 1 a 8

25 En la tabla 1 que aparece a continuación se muestran por una parte los componentes de las formulaciones de ensayo analizadas, y por otra los resultados del análisis. En la primera fila de la tabla aparecen los números correspondientes a los ejemplos. Las proporciones de los componentes individuales se dan en phr; significando phr "part per hundred resin" e indicando cuántas partes en peso de los respectivos componentes existen tras añadir la composición de PVC, con relación a 100 partes en peso de PVC. Por consiguiente, las formulaciones comprenden en cada caso 100 partes de PVC (Evipol SH 6030).

30 Los ejemplos 2 y 4, así como del 6 al 8 se refieren a la presente invención. Los ejemplos 1, 3 y 5 sirven para la comparación.

En el caso de las formulaciones analizadas se llevaron a cabo - parcial o totalmente - las siguientes mediciones:

35 - *Ensayo de estabilidad para la carga térmica*: se fabricaron recubrimientos para rodamientos según las formulaciones y se estimó su termoestabilidad estática a 180°C. La fabricación de los recubrimientos para los rodamientos se realizó mediante la homogeneización y la plastificación de la mezcla en polvo de PVC y de dichos compuestos de las formulaciones en un laminador de laboratorio durante 5 minutos a una temperatura de 170°C. De los recubrimientos para rodamientos de unos 0,5 mm de espesor obtenidas de este modo se extrajeron piezas para analizar (piezas sólidas de ensayo) de un tamaño de 17 x 17 mm. Las piezas para ensayo se dispusieron dentro del armario calentador en placas de vidrio a 180°C sobre bandas giratorias y se extrajeron nuevamente al exterior en intervalos de 15 minutos, hasta que todas las muestras estuvieron "quemadas" (es decir, hasta que hubieron alcanzado un aspecto ennegrecido).

45 - *Medición de color del recubrimiento para rodamientos*: además, en el caso de los recubrimientos para rodamientos, se consultó el procedimiento L*,a*,b* (consúltase la norma DIN 6174), que resulta conocido para los expertos en la materia, a título de caracterización adicional. El valor L indica en este caso la claridad. En las mediciones, se empleó un aparato con la designación "Micro Color" de utilización habitual (de la casa Dr. Lange).

50 - *Prueba de estabilidad según el procedimiento del rojo congo*: además, en el caso de los recubrimientos para rodamientos se consultó, para una caracterización adicional, el procedimiento del rojo congo, que resulta conocido para los expertos en la materia, según la normativa europea EN 60811-3-2:1995, párrafo 9. Para ello, se recogieron en cada caso pequeñas muestras (50 ± 5 mg) de los recubrimientos para rodamientos y se calentaron a 200°C (± 0,5°C) en los correspondientes tubos de ensayo dentro de un bloque de metal. En el borde superior de los tubos de ensayo se introdujo una tira de papel indicador universal. Se determinó el tiempo transcurrido hasta que el color del papel indicador viró a rojo.

60

65

ES 2 299 589 T3

TABLA 1

	1	2	3	4	5	6	7	8	
5	Receptores - indicación de los componentes en phr								
	Evipol SH 6030	100	100	100	100	100	100	100	
	Omialita 95 T	3	3	3	3	3	3	3	
	Zeolita A	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84	
10	Estearato de magnesio	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	
	Dipentaeritrito	0,33	0,33	-	-	-	-	-	
	Dimetilaminouracilo	-	-	0,33	0,33	-	-	-	
	N,N'-dimetil-N-cianacetilurea (*)	-	-	-	-	0,33	0,33	0,33	
15	Ácido trifluorometanosulfónico sal de sodio	-	0,05	-	0,1	-	0,002	0,013	0,05
	Medición del color en los recubrimientos para rodamientos - claridad \[L]								
20	Trasladado a otro almacén	67	79	80	78	80	80	80	
	15 min a T = 180 °C	26	67	75	73	75	74	77	75
	30 min a T = 180 °C		55	66	69	46	66	69	72
25	Tiempo final de estabilización tras almacenamiento en estufa (T = 180 °C)								
	[min]	15	75	45	60	45	60	60	60
	Tiempo final de estabilización según el rojo congo (T = 200 °C)								
30	[min]	13	17	9	14	12	14	17	19

REIVINDICACIONES

- 5 1. Utilización de ácidos fluoroalcanosulfónicos para la estabilización de plásticos que contienen cloro contra la degradación térmica y/o fotoquímica.
2. Utilización según la reivindicación 1, en la que los ácidos fluoroalcanosulfónicos contienen un grupo de ácido sulfónico por molécula.
- 10 3. Utilización según la reivindicación 1 ó 2, en la que los ácidos fluoroalcanosulfónicos son ácidos alcanosulfónicos completamente fluorados con entre 1 y 18 átomos de carbono por molécula.
4. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que los ácidos fluoroalcanosulfónicos se utilizan en forma de sus sales.
- 15 5. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que se utilizan como ácidos fluoroalcanosulfónicos, ácidos trifluorometanosulfónicos como tal o en forma de sus sales.
- 20 6. Composiciones de estabilización para la estabilización de plásticos orgánicos que contienen cloro contra la degradación térmica y/o fotoquímica, **caracterizadas** porque dichas composiciones contienen uno o más ácidos fluoroalcanosulfónicos.
7. Procedimiento para la estabilización de plásticos orgánicos que contienen cloro, en el que se añade a dichos plásticos una composición de estabilización que comprende uno o más ácidos fluoroalcanosulfónicos y se mezclan completamente los compuestos en aparatos apropiados para este fin.
- 25

30

35

40

45

50

55

60

65