



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 273 085**

51 Int. Cl.:

C08K 13/02 (2006.01)

C08K 13/02 (2006.01)

C08K 5/3435 (2006.01)

C08K 5/1515 (2006.01)

C08K 3/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03809320 .9**

86 Fecha de presentación : **24.10.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1572800**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **14.09.2005**

54

Título: **Estabilizadores para resinas halogenadas en formulaciones plastificadas.**

30

Prioridad: **25.10.2002 IT MI02A2275**

73

Titular/es: **Reagens S.p.A.**
Via Codronchi, 4
40016 S. Giorgio di Piano, IT

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2007

72

Inventor/es: **Berna, Mario**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2007

74

Agente: **Esteban Pérez-Serrano, María Isabel**

ES 2 273 085 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

Estabilizadores para resinas halogenadas en formulaciones plastificadas.

5 Campo de la invención

La invención se refiere a composiciones estabilizadoras para resinas halogenadas en formulaciones plastificadas, en particular policloruro de vinilo (PVC) flexible, y a resinas de policloruro de vinilo en formulaciones plastificadas que comprenden dichas composiciones estabilizadoras. Más específicamente la invención se refiere a composiciones que confieren a las resinas de policloruro de vinilo en formulaciones plastificadas una estabilidad excelente a la degradación térmica en la fase de procesado, una resistencia considerable al deterioro cuando se exponen a la luz del sol, y una mejora significativa en las propiedades de envejecimiento a temperaturas medias (70-120°C).

15 Estado de la técnica

Las resinas halogenadas y en particular policloruro de vinilo (PVC) pueden estabilizarse mediante numerosos aditivos. La investigación se ha dirigido cada vez en mayor medida a la sustitución de los estabilizadores con mayor impacto ecológico, tales como plomo o cadmio, con nuevas composiciones estabilizadoras que, manteniendo la misma eficacia de los estabilizadores mencionados anteriormente, presentan también características de mejor compatibilidad ecológica.

Habitualmente se sabe cómo los artículos hechos de PVC, cuando se exponen al aire durante un largo periodo de tiempo, están sometidos al deterioro de sus propiedades mecánicas y a una variación de color provocada por la luz del sol, luz ultravioleta, y diversos otros atmosféricos. La investigación ha dirigido su atención por lo tanto a formulaciones estabilizadoras que ayudan a mejorar el rendimiento también desde estos puntos de vista. En poliolefinas, se ha estudiado en profundidad el uso de aminas con impedimentos estéricos (HALS) por su capacidad para mejorar la estabilidad a la luz y a los rayos ultravioletas, de manera que generalmente se definen y se usan como estabilizadores para la luz para resinas halogenadas. En PVC, sin embargo, la adición de HALS normalmente no provoca los efectos deseados, probablemente por la acción del ácido clorhídrico sobre el grupo amina.

El uso de sustancias que contienen el grupo piperidinilo, característico de numerosas HALS, junto con percloratos, como se describe en las Patentes de Estados Unidos US 4.957.954 y US 5.025.051, en resinas de policloruro de vinilo, conduce a una mejora en la estabilidad a la luz pero sólo a un rendimiento modesto respecto a estabilidad térmica.

Respecto a esto, se han desarrollado estabilizadores térmicos basados en jabones de cinc, que presentan un buen nivel de eficacia, por ejemplo en combinación con compuestos epóxido terminales y cargas minerales inertes (documento US 5.492.949). También se sabe que el uso percloratos es válido para mejorar la estabilidad térmica. El estado de la técnica presenta también combinaciones de percloratos con compuestos epóxido como eficaces en la estabilización térmica de policloruro de vinilo en formulaciones para obtener policloruro de vinilo flexible (documento US 5.543.449 y documento US 5.519.077).

Se observa por tanto la necesidad de desarrollar nuevas composiciones estabilizadoras capaces de dar a las resinas halogenadas en formulaciones plastificadas, en particular policloruro de vinilo flexible (PVC), propiedades aún más mejoradas de estabilidad térmica, también a altas temperaturas, y de estabilidad a la luz y a la radiación ultravioleta.

Sumario de la invención

Ahora se ha descubierto que el uso combinado de un compuesto epóxido terminal con un perclorato y una amina con impedimentos estéricos (HALS), como componentes básicos de una composición estabilizadora para usar en resinas halogenadas en formulaciones plastificadas, en particular policloruro de vinilo flexible (PVC), por la sinergia de dichos componentes, conduce a un aumento considerable en la estabilidad térmica y estabilidad a la luz de dichas resinas halogenadas en formulaciones plastificadas, a diferencia de lo que ocurre con el uso de los componentes individuales o el uso de mezclas de dos cualquiera de ellos.

Se ha descubierto sorprendentemente una composición estabilizadora que comprende como componentes básicos: a) una amina con impedimentos (HALS), b) un compuesto epóxido terminal y c) un perclorato. Dicha composición estabilizadora puede conferir una alta estabilidad térmica y una alta estabilidad a la luz a resinas halogenadas en formulaciones plastificadas, en particular a policloruro de vinilo (PVC) flexible.

Descripción de las figuras

Las Figuras 1-6 muestran gráficos comparativos de la muestra sometida a un ensayo estático de estabilidad térmica a 180°C o 190°C como función del tiempo.

En detalle:

La Figura 1 da la variación de color como una función del tiempo de las muestras preparadas con mezclas que tienen composiciones como se indica en la Tabla 1, que usan como sistema estabilizador los productos indicados en las Tablas 2 y 3. Las mezclas que contienen la composición estabilizadora objeto de la presente invención (mezclas 1-5) muestran una intensidad de color y estabilidad final excelentes, que son mejores que las mostradas por los sistemas estabilizadores con sólo uno o dos componentes (mezclas 6-23).

La Figura 2 da la variación de color como una función del tiempo de las muestras preparadas con mezclas que tienen composiciones como se indica en la Tabla 1, que usan como sistema estabilizador los productos indicados en las Tablas 5 y 6. Las mezclas que contienen la composición estabilizadora que forman el objeto de la presente invención (mezclas 24-28) muestran una intensidad de color y una estabilidad final que son mejores que las mostradas por los sistemas estabilizadores con sólo uno o dos componentes (mezclas 29-46).

Las Figuras 3 y 4 dan la variación de color como una función del tiempo de las muestras preparadas con mezclas que tienen composiciones como se indica en la Tabla 1, que usan como sistema estabilizador los productos indicados en las Tablas 2 y 8. Las diferentes dosificaciones de los componentes fundamentales de la composición estabilizadora que forma el objeto de la invención garantizan siempre una eficacia considerable en términos de intensidad de color y una mejor estabilidad final.

La Figura 5 da la variación de color como una función del tiempo de las muestras preparadas con mezclas que tienen composiciones como se indica en la Tabla 1, que usan como sistema estabilizador los productos indicados en la Tabla 10. Las mezclas que contienen la composición estabilizadora que forma el objeto de la presente invención (mezclas 67-86) manifiestan una intensidad de color y estabilidad final excelentes.

La Figura 7 muestra la tabla de referencia colorimétrica para la evaluación térmica estática de la Figura 6 da la variación de color como una función del tiempo de las muestras preparadas con mezclas que tienen composiciones como se indica en la Tabla 1, que usan como sistema estabilizador los productos indicados en la Tabla 12. Las mezclas que contienen la composición estabilizadora que forma el objeto de la presente invención (mezclas 87-108) manifiestan una intensidad de color y estabilidad final excelentes.

La Figura 8 es un gráfico (Gráfico 1) que da los resultados del envejecimiento acelerado a la luz en un Medidor Meteorológico Ci 4000 de arco de Xenón; el envejecimiento se expresa como valor numérico usando el parámetro DE, que representa la diferencia cromática en el espacio colorimétrico. Las muestras preparadas con mezclas que tienen composiciones como se indica en la Tabla 1, que usan como sistema estabilizador los productos indicados en el ejemplo 5 de la Tabla 2, y los ejemplos 6, 9 y 23 de la Tabla 3 se sometieron a envejecimiento acelerado en las condiciones descritas por la norma ISO 4892-2, es decir:

Radiación: espectro total

Filtración del sistema óptico: Boros/Boros (filtro con borosilicatos que permiten el paso únicamente de radiación de 340 nm)

Irradiación a 340 nm: 0,47 W/m²

Temperatura del panel negro: 55°C

Control de la temperatura dentro de la cámara: 33°C

Humedad media en la cámara: 60%

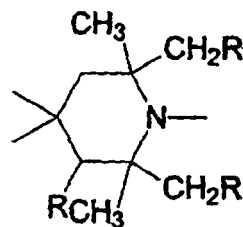
Ciclo seco/húmedo: 102 min/18 min.

Resulta evidente a partir del gráfico que la mezcla que contiene la composición estabilizadora que forma el objeto de la presente invención (mezcla 5) tiene una estabilidad a la luz significativamente mayor que las mezclas con composiciones estabilizadoras basadas en un único componente (mezcla 6) y una estabilidad a la luz mayor o equivalente a la de las mezclas basadas en dos componentes (mezcla 9 y 23, respectivamente): debe añadirse que, aunque la mezcla 23 tiene una estabilidad a la luz que es similar a la de la mezcla 6, muestra una menor estabilidad a la degradación térmica durante el procesado.

Descripción detallada de la invención

Por lo tanto, el objeto de la presente invención es una composición que comprende:

a) una amina con impedimentos de tipo polialquilpiperidina que contiene al menos una unidad estructural de fórmula (1)



(1)

en la que R es hidrógeno o metilo; estando dichos grupos polialquilpiperidinilo de fórmula (1) preferiblemente sustituidos en posición 4 con uno o dos sustituyentes polares;

b) un perclorato de fórmula $M(\text{ClO}_4)_n$, donde M^+ es H^+ , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} o Al^{3+} , y el índice n es 1, 2, 3 de acuerdo con la valencia de M;

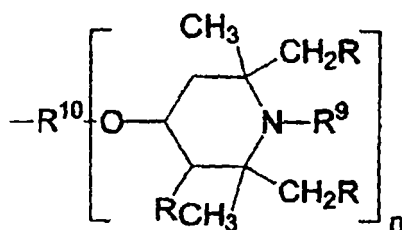
c) un compuesto epóxido terminal.

Aminas con impedimentos

Entre las aminas con impedimentos de tipo polialquilpiperidina de acuerdo con la presente invención, se da una preferencia particular a las composiciones descritas anteriormente, en las que el derivado de la polialquilpiperidina es una 2,2,6,6-tetrametilpiperidina ($R = \text{H}$ en la fórmula (1)).

Son importantes, en particular, las siguientes clases de polialquilpiperidinas con al menos un grupo de fórmula (1), descrito de la siguiente manera:

(I) compuestos que tienen la fórmula (2), que también se consideran preferidos:



(2)

en la que n es un número de 1 a 4, preferiblemente de 1 a 2, R es hidrógeno o metilo, R^9 es hidrógeno, *N*-óxido, hidroxilo, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, alquenoilo $\text{C}_3\text{-C}_8$, alquinilo $\text{C}_3\text{-C}_8$, arilalquilo $\text{C}_7\text{-C}_{12}$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, cicloalcoxi $\text{C}_5\text{-C}_8$, fenilalcoxi $\text{C}_7\text{-C}_9$, alcanooilo $\text{C}_1\text{-C}_8$, alquenoilo $\text{C}_3\text{-C}_5$, alcanooilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, benzoxi, glicidilo o un grupo $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{Z}$, donde Z es hidrógeno, metilo o fenilo; R^9 es preferiblemente hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, alilo, bencilo, acetilo, o acrililo, y R^{10} , en el caso en el que n sea igual a 1, es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ que puede estar interrumpido con uno o más átomos de oxígeno, cianoetilo, bencilo, glicidilo, un radical monovalente de un ácido carboxílico alifático, cicloalifático, arilalifático, insaturado o aromático, o de un ácido carbámico, o de un ácido que contiene fósforo, o de un radical sililo monovalente, preferiblemente un radical de un ácido carboxílico alifático que tiene de 2 a 18 átomos de carbono, o de un ácido carboxílico cicloalifático que tiene de 7 a 15 átomos de carbono; R^{10} , en el caso en el que n sea 2, es un alquilenilo $\text{C}_2\text{-C}_{12}$, alquilenilo $\text{C}_4\text{-C}_{12}$, xililenilo, un radical bivalente de un ácido dicarboxílico alifático, cicloalifático, arilalifático, aromático o de un ácido dicarbámico, o de un ácido que contiene fósforo, o de un radical sililo bivalente, preferiblemente un radical de un ácido dicarboxílico alifático que tiene de 2 a 36 átomos de carbono, o de un ácido dicarboxílico cicloalifático o aromático que tiene de 8 a 14 átomos de carbono, o de un ácido dicarbámico alifático, cicloalifático, o aromático que tiene de 8 a 14 átomos de carbono; R^{10} es, en el caso en el que n sea 3, un radical trivalente de un ácido tricarbónico alifático, cicloalifático, o aromático, o de un ácido tricarbámico aromático, o de un ácido que contiene fósforo, o de un radical sililo trivalente; R^{10} es, en el caso en el que n sea 4, un radical tetravalente de un ácido tetracarboxílico alifático, cicloalifático, o aromático.

ES 2 273 085 T3

Los sustituyentes alquilo C_1-C_{12} , cuando están presentes, son por ejemplo: metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, *sec*-butilo, *terc*-butilo, n-hexilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, o n-dodecilo.

Los ejemplos de R^9 y R^{10} como alquilo C_1-C_{18} son, además de los grupos citados anteriormente, por ejemplo grupos n-tridecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo, n-octadecilo.

Son ejemplos de R^9 como alqueno C_3-C_8 1-propenilo, alilo, metalilo, 2-butenilo, 2-pentenilo, 2-hexenilo, 2-octenilo, y 4-*terc*-butil-2-butenilo.

R^9 como alquino C_3-C_8 es preferiblemente propargilo.

R^9 como arilalquilo C_7-C_{12} es en particular feniletilo y especialmente bencilo.

Son ejemplos de R^9 como alcano C_1-C_8 formilo, propionilo, butirilo, octanilo, aunque preferiblemente acetilo y como alqueno C_3-C_5 en particular acrililo.

R^{10} como radical monovalente de un ácido carboxílico es, por ejemplo, un radical de ácido acético, ácido caproico, ácido esteárico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido benzoico o ácido (3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil) propiónico.

R^{10} como radical divalente de un ácido dicarboxílico es, por ejemplo, un radical de ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido atípico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido ftálico, ácido dibutylmalónico, ácido dibencilmalónico, ácido butil(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibencil)malónico, o ácido bicicloheptendicarboxílico.

R^{10} como radical trivalente de un ácido tricarboxílico es, por ejemplo, un radical de ácido trimelítico, ácido cítrico, ácido nitrilotriacético.

R^{10} como radical tetravalente de un ácido tetracarboxílico es, por ejemplo, un radical de ácido butan-1,2,3,4-tetracarboxílico o ácido piromelítico.

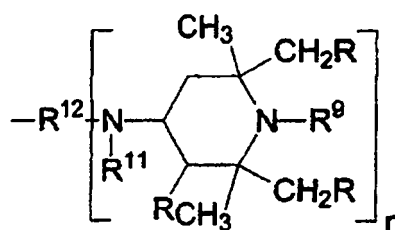
R^{10} como radical divalente de un ácido dicarbámico es, por ejemplo, un radical de ácido hexametilendicarbámico o ácido 2,4-toluenodicarbámico.

Se da preferencia a los compuestos de fórmula (2), en los que R es hidrógeno, R^9 es hidrógeno o metilo, n es 2, R^{10} es el radical diacilo de un ácido dicarboxílico alifático que tiene 4-12 átomos de carbono.

Son ejemplos de compuestos de esta clase los siguientes:

- 1) 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina
- 2) bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato
- 3) bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato
- 4) bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)glutarato
- 5) bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)adipato
- 6) bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)succinato
- 7) 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinol

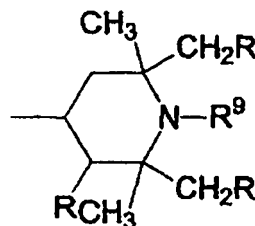
(II) compuestos que tienen la fórmula (3):



(3)

en la que n es 1 o 2, R y R^9 se definen como en (I), R^{11} es hidrógeno, alquilo C_1-C_{12} , hidroxialquilo C_2-C_5 , cicloalquilo C_5-C_7 , arilalquilo C_7-C_8 , alcanoílo C_2-C_{18} , alquenoílo C_3-C_5 , benzoílo, o un grupo de fórmula:

(3')



en la que R y R^9 tienen los significados especificados anteriormente, y R^{12} en el caso en el que n sea 1, es hidrógeno, alquilo C_1-C_8 , alquenoílo C_3-C_8 , cicloalquilo C_5-C_7 , alquilo C_1-C_4 sustituido con un grupo hidroxilo, ciano, alcocarbonilo, o carbamida, o es un glicidilo, o un grupo de fórmula $-CH_2-CH(OH)-Z$ o de fórmula $-CONH-Z$, donde Z es hidrógeno, metilo, fenilo;

R^{12} en el caso en el que n sea 2 es alquileo C_2-C_{12} , arileno C_6-C_{12} , xilileno, un grupo $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ o un grupo $-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-Y-O-$, donde Y es alquileo C_2-C_{10} , arileno C_6-C_{15} , cicloalquileo C_6-C_{12} , o, suponiendo que R^{11} no es alcanoílo, alquenoílo, o benzoílo, R^{12} puede ser un radical divalente de un ácido dicarboxílico o de un ácido dicarbámico alifático, cicloalifático o aromático, o el grupo $-CO-$ o, en el caso en el que n sea 1, R^{11} y R^{12} juntos pueden ser un radical divalente de un ácido dicarboxílico 1, 2- o 1, 3-alifático, cicloalifático o aromático.

Cada sustituyente alquilo C_1-C_{12} o alquilo C_1-C_{18} está presente como ya se ha definido en (I). Cada sustituyente cicloalquilo C_5-C_7 está presente en particular como ciclohexilo.

R^{11} como arilalquilo C_7-C_8 es en particular feniletilo o, especialmente, bencilo. R^{11} como hidroxialquilo C_2-C_5 es, en particular, 2-hidroxietilo o 2-hidroxipropilo.

Son ejemplos de R^{11} como alcanoílo C_2-C_{18} propionilo, butirilo, octanoílo, dodecanoílo, hexadecanoílo, octadecanoílo, aunque preferiblemente acetilo, y como alquenoílo C_3-C_5 , en particular, acrilólo.

Son ejemplos de R^{11} como alquenoílo C_2-C_8 alilo, metalilo, 2-butenilo, 2-pentenilo, 2-hexenilo y 2-octenilo.

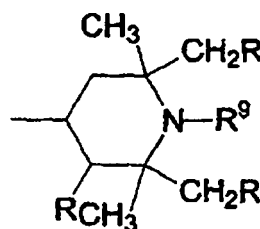
Son ejemplos de R^{12} como alquilo C_1-C_4 sustituido con un grupo hidroxilo, ciano, alcocarbonilo, o carbamida 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, 2-cianoetilo, metoxycarbonilmetilo, 2-etoxycarboniletilo, 2-aminocarbonilpropilo, y 2-(dimetilaminocarbonil) etilo.

Cada sustituyente alquileo C_2-C_{12} presente es, por ejemplo, etileno, propileno, 2,2-dimetilpropileno, tetrametileno, hexametileno, octametileno, decametileno, o dodecametileno.

Cada sustituyente arileno C_6-C_{15} presente es, por ejemplo, o-, m-, p-fenileno, 1,4-naftileno o 4, 4'-difenileno. Cicloalquileo C_6-C_{12} es en particular ciclohexileno.

Se da preferencia a los compuestos de fórmula (3), en la que n es 1 o 2, R es hidrógeno, R^9 es hidrógeno o metilo, R^{11} es hidrógeno, alquilo C_1-C_{12} o un grupo de fórmula:

(3')



en la que R y R^9 se definen como en el caso anterior, y R^{12} , en el caso en el que n sea 1, es hidrógeno o alquilo C_1-C_{12} , y en el caso en el que n sea 2, es alquileo C_2-C_8 . Son ejemplos de polialquilpiperidina de esta clase los siguientes compuestos:

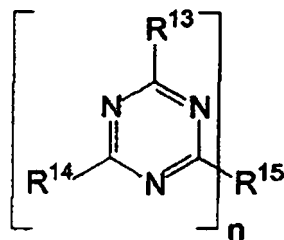
8) N,N' -bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil)hexametilen-1,6-diamina

9) N,N' -bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil)hexametilen-1,6-diacetamida

10) N,N' -bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil)-p-xililen diamina

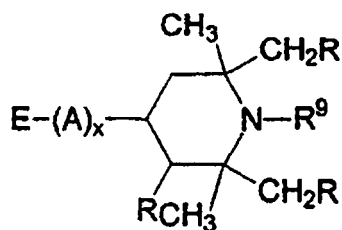
(III) compuestos que tienen la fórmula (4), que también se consideran preferidos:

(4)



en la que n es 1 o 2, y R¹³ es un grupo de fórmula:

(4')



en la que R y R⁹ se definen como en (I),

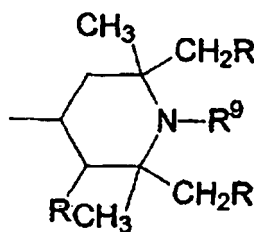
E es -O- o -NR⁹-,

A es alquilenos C₂-C₆ o -(CH₂)₃-O-, y x es 0 o 1,

R¹⁴ es idéntico a R¹³ o es uno de los grupos -NR¹⁶R¹⁷, -OR¹⁸, -NHCH₂OR¹⁸, o -N(CH₂OR¹⁸)₂,

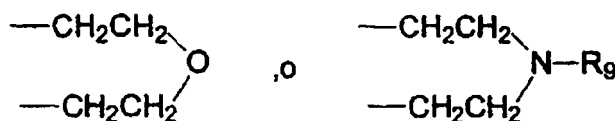
R¹, en el caso en el que n sea 1, es idéntico a R¹³ y R¹⁴, y, si n es 2, es un grupo -E-G-E-, donde G es un grupo alquilenos C₂-C₆, R¹⁵ es un alquilo C₁-C₁₂, ciclohexilo, bencilo o hidroxialquilo C₁-C₄ o un grupo de fórmula:

(4'')



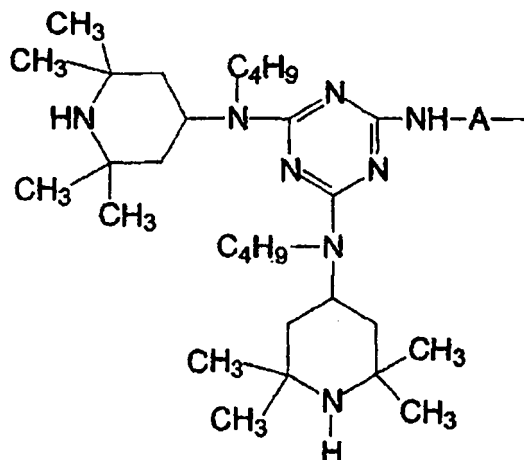
en la que R y R⁹ se definen como en (I),

R¹⁷ es un alquilo C₁-C₁₂, ciclohexilo, bencilo, hidroxialquilo C₁-C₄, y R¹⁸ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂ o fenilo, o R¹⁵ y R¹⁷ son juntos alquilenos C₄-C₅, oxalquilenos o aminoalquilenos, preferiblemente



en la que R⁹ tiene el significado indicado anteriormente,

o cada uno de R^{16} y R^{17} es un grupo de fórmula:



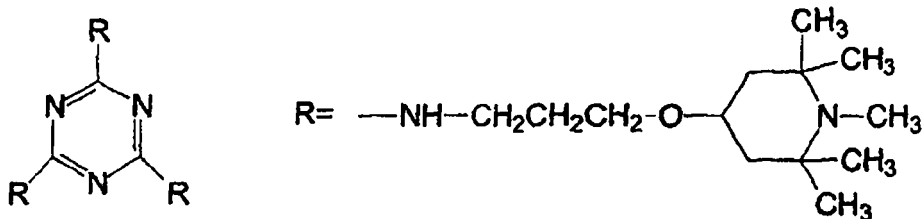
en la que A tiene el significado indicado anteriormente.

Cada sustituyente alquilo C_1 - C_{12} presente es, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, *sec*-butilo, *terc*-butilo, n-hexilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, o n-dodecilo.

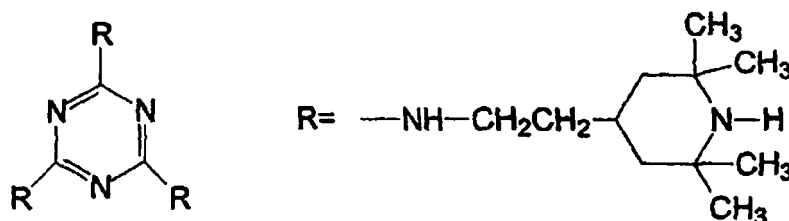
Cada sustituyente hidroxialquilo C_1 - C_4 presente es, por ejemplo, 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, 3-hidroxipropilo, 2-hidroxibutilo o 4-hidroxibutilo. Son ejemplos de A como alquilenos C_2 - C_6 son etileno, propileno, 2,2-dimetilpropileno, tetrametileno, pentametileno, y 3-oxapentametileno.

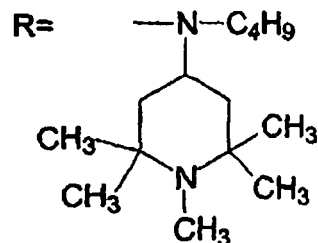
Son ejemplos de compuestos de polialquylpiperidina de esta clase:

11)



12)

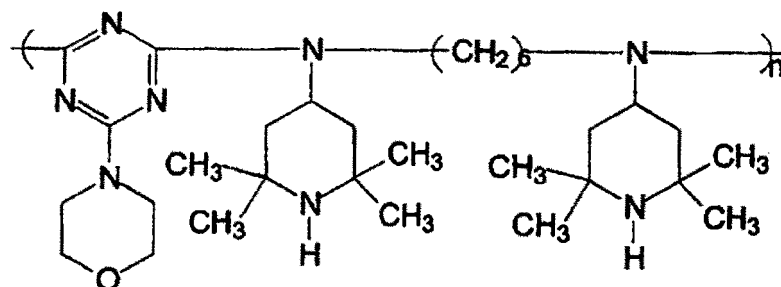


$$\left[\text{R} - \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array} - \text{NH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{N} - \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array} - \text{R} \right]_2$$


Son ejemplos de compuestos de polialquilpiperidina de esta clase:

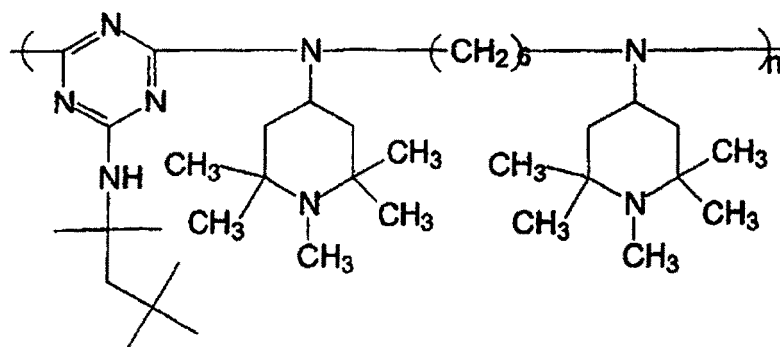
*c1nc2nc(NC3C(C)C(C)C3)cnc2n1CCN(C4C(C)C(C)C4)CC5C(C)C(C)C5

15)



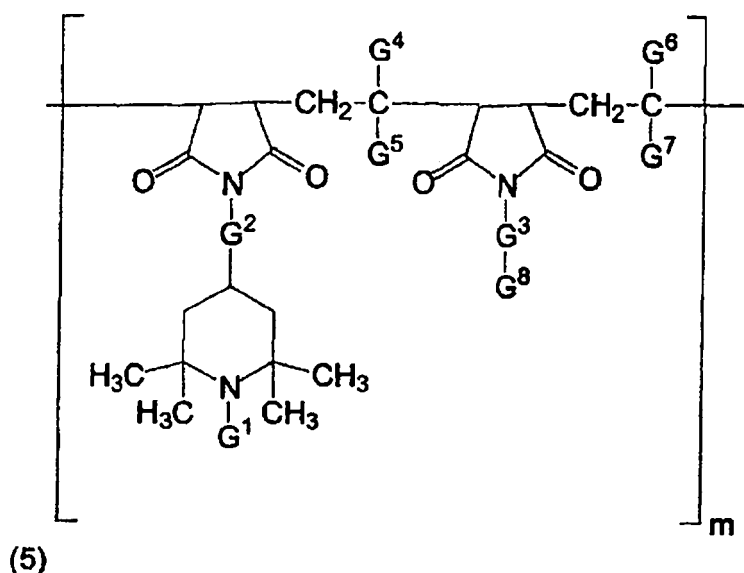
9

16)



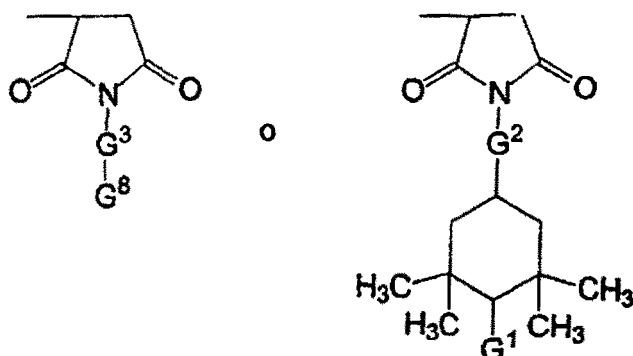
en la que n tiene un valor de 2 a 20,

(V) Compuestos que tienen la fórmula (5)

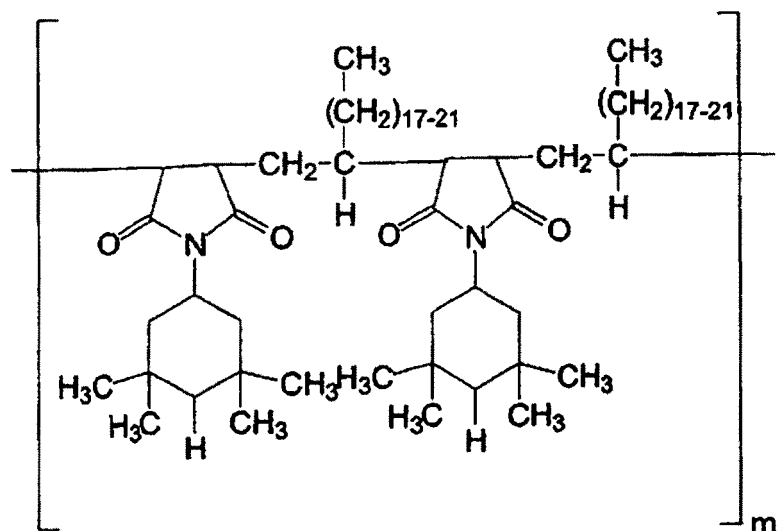


en la que G^1 se define como R^9 en (I), cada uno de G^2 y G^3 es independientemente un enlace directo o un grupo $-N(X_1)-CO-X_2-CO-N(X_3)$, donde cada uno de X_1 y X_3 es independientemente H, alquilo C_1-C_8 , cicloalquilo C_5-C_{12} , fenilo, fenilalquilo C_7-C_9 o un grupo de fórmula (1) y X_2 es un enlace directo o un alquileno C_1-C_4 ; cada uno de G^4 , G^5 , G^6 , G^7 es independientemente H, alquilo C_1-C_{30} , cicloalquilo C_5-C_{12} o fenilo, G^8 es H, alquilo C_1-C_{30} , cicloalquilo C_5-C_{12} , fenilalquilo C_7-C_9 , fenilo o un grupo de fórmula (1) y m es un número comprendido entre 1 y 50.

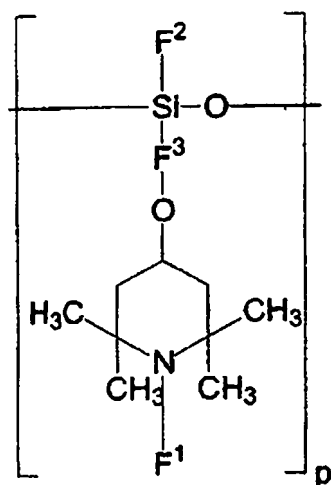
En los compuestos de fórmula (5) el grupo terminal unido al anillo de 2,5-dioxipirrolidina puede ser, por ejemplo, H y el grupo unido al radical $c(G^6)(G^7)$ puede ser, por ejemplo:



17)



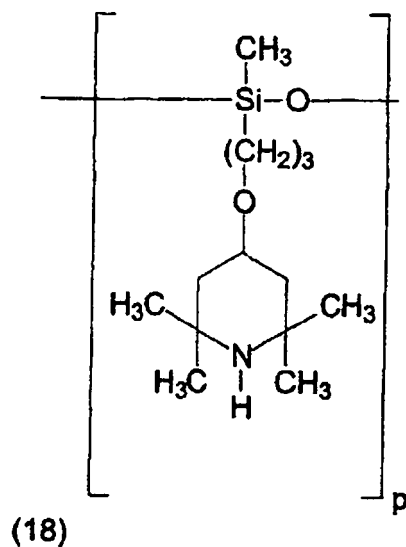
(VI) Compuestos que tienen la fórmula (6)



(6)

60

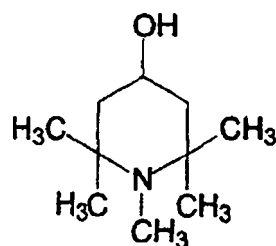
Un compuesto preferido que pertenece a esta clase es el siguiente:



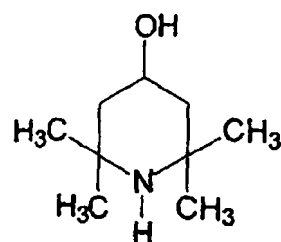
en la que p es un número comprendido entre 1 y 20,

Los siguientes compuestos se consideran preferidos para los propósitos de la presente invención:

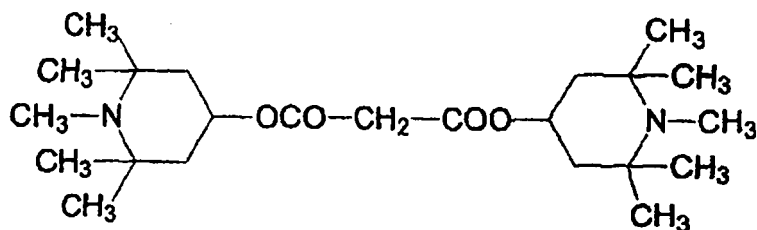
1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinol



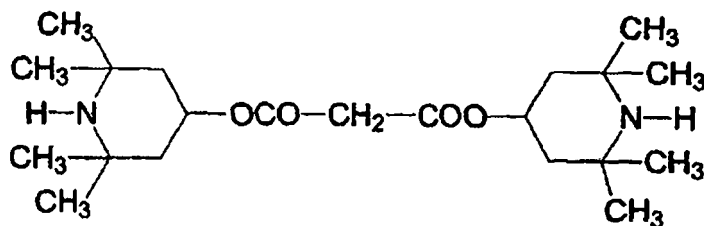
2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinol



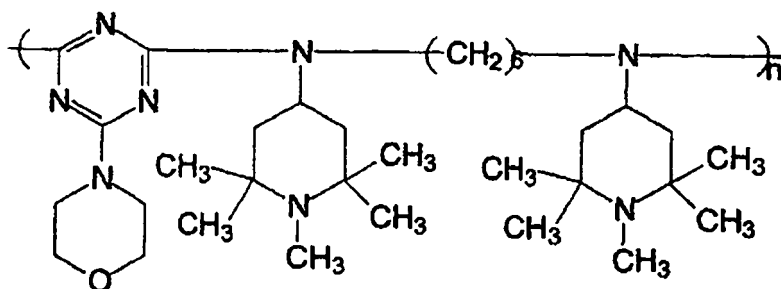
bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato



bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato



poli[6-morfolino-1,3,5-triazin-2,4-diil]-[(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)imino]hexametilen[(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil-imino)]

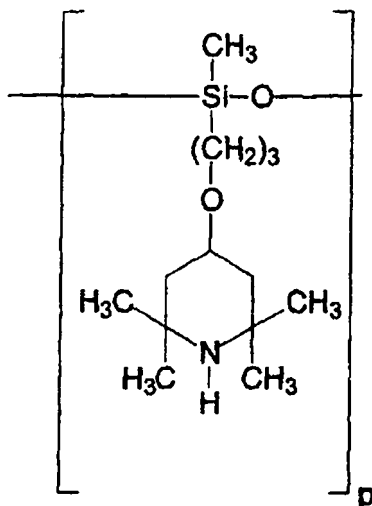


en la que n varía de 2 a 20, disponible en el mercado como Cyasorb UV-3529, producido por Cytec;

1,5,8,12-tetraquis[4,6-bis(*N*-butil-*N*-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilamino)-1,3,5-triazin-2-il]-1,5,8,12-tetra-azododecano;

poli[[6-[(1,1,3,3-tetrametilbutil)amino]-1,3,5-triazin-2,4-diil]-[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]hexametilen[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil-imino)]], que tiene un número de unidades de repetición que varía de 2 a 20.

poli-metil propil-3-oxi-(4(2,2,6,6-tetrametil)piperidinil)siloxano



en la que p es un número comprendido entre 1 y 20. Este compuesto se conoce en el mercado como Uvasil 299 HM producido por Great lakes Chemical Corp.

copolímero de *N*-(tetrametil-4-piperidinil)maleimida y α -olefina C_{20} - C_{24} que contiene un número de unidades de repetición comprendido entre 1 y 25, conocido en el mercado como Univul 5050H, producido por BASF.

Percloratos

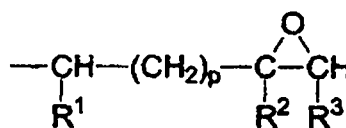
Con respecto a los percloratos de acuerdo con la presente invención, puede usarse ácido perclórico o los percloratos en diversas formas, por ejemplo en forma de sales o soluciones, acuosas u orgánicas, soportadas sobre diversos

5 materiales, tales como PVC, silicato cálcico, zeolitas o hidrotalcitas, o unidas a una hidrotalcita mediante reacción química. Además, se consideran y se usan preferentemente complejos de perclorato metálico, por ejemplo perclorato sódico, trietilenglicol, butil diglicol y polietilenglicol. Entre todos los percloratos que pueden usarse para los propósitos de la presente invención los más interesantes son los percloratos de metales alcalinos y alcalinotérreos y aún más en particular: perclorato sódico, perclorato de magnesio, perclorato cálcico.

Compuestos epóxido terminales

10 Los compuestos epóxido terminales de acuerdo con la presente invención son compuestos que poseen al menos un grupo funcional de tipo oxirano terminal. Los compuestos epóxido terminales que pueden usarse en la presente invención pueden tener una estructura alifática, cicloalifática, aromática, arilalifática, heterocíclica que contiene el grupo epóxido en una cadena lateral. Los grupos epóxido se unen preferiblemente al resto de la molécula como grupos glicidilo mediante enlaces éter o éster, o son *N*-glicidil derivados de aminas, amidas o imidas heterocíclicas. Los compuestos epóxido de este tipo se conocen en términos generales y están disponibles en el mercado.

15 Los compuestos epóxido de acuerdo con la presente invención contienen al menos un radical epóxido de fórmula (5):



(5)

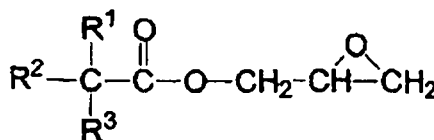
20 en la que R¹ y R³ son ambos hidrógeno, R² es hidrógeno o metilo y p es igual a 0, o en la que R¹ y R³ son juntos -CH₂-CH₂- o -CH₂-CH₂-CH₂-, R² es hidrógeno, y p es 0 o 1, y este epóxido se une directamente a átomos de carbono, oxígeno, nitrógeno, o azufre.

25 Se da preferencia a compuestos que contienen como grupos funcionales al menos dos epóxidos terminales. Sin embargo, en principio es posible usar compuestos que contienen un único grupo epóxido.

30 Los compuestos epóxido, en particular compuestos diglicidilo, que tienen grupos aromáticos son los más usados. Si se desea, puede usarse una mezcla de diferentes epóxidos.

Son ejemplos de compuestos epóxido terminales que pueden usarse:

- diglicidil éteres de bisfenol A, resinas epoxi líquidas, tales como Epikote® 828 o Epikote 214;
- diglicidil éteres de bisfenol A, resinas epoxi sólidas, tales como Epikote® 1001, Epicote® 1002, Epicote® 1004, Epikote® 1007, o Epikote® 1009;
- diglicidil éteres de bisfenol F, resinas epoxi líquidas, tales como Araldit® PY281, o Araldit® PY306
- glicidil ésteres líquidos de ácidos carboxílicos, tales como el glicidil éster de un ácido versático C₁₀ muy ramificado de fórmula (6):



(6)

50 en la que R¹ es metilo, R², R³ son grupos alquilo, conocidos como Shell Cardura® E10, tereftalatos, trimelitados, Araldit® PY284; y

55 - resinas epoxi heterocíclicas sólidas, tales como por ejemplo la resina epoxi trifuncional de triglicidil isocianurato, conocida como Araldit® PT810, o la resina epoxi multifuncional, mezcla de los glicidil ésteres de ácido tereftálico y de ácido trimelítico, conocida como Araldit® PT 910.

60 Son compuestos epóxido terminales usados preferentemente de acuerdo con la presente invención:

65 Epikote® 828 (producido por Shell), Araldit® PT810 y Araldit® PT910 (comercializado por Vantico).

Otra mejora en el ya alto grado de estabilidad térmica y estabilidad a la luz obtenido mediante la sinergia de los componentes esenciales anteriores, puede conseguirse usando, en combinación con los componentes esenciales, al menos uno de los siguientes compuestos: d) jabones metálicos, e) fosfitos orgánicos, f) antioxidantes, g) co-estabilizadores orgánicos (β -dicetonas y dihidropiridinas o polidihidropiridinas, derivados de uracilo), h) polioles, i) zeolitas e hidrotalcitas, j) hidratos y óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos. Las ventajas de la presente invención pueden conseguirse, por lo tanto, mediante una composición que comprende: a) una amina con impedimentos, b) un compuesto epóxido terminal, c) un perclorato, y puede mejorarse adicionalmente con la posible adición de compuestos que pertenecen a las siguientes clases: d) jabones metálicos, e) fosfitos, f) antioxidantes, g) co-estabilizadores orgánicos (β -dicetonas y dihidropiridinas o polidihidropiridinas, derivados de uracilo), h) polioles i) zeolitas e hidrotalcitas, j) hidratos y óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos.

En consecuencia, otro asunto de la presente invención es una composición estabilizadora que comprende, además de los componentes básicos a los que se ha hecho referencia anteriormente, al menos uno de los compuestos elegidos entre el grupo constituido por: d) jabones metálicos, e) fosfitos orgánicos, f) antioxidantes, g) co-estabilizadores orgánicos (β -dicetonas y dihidropiridinas o polidihidropiridinas, derivados de uracilo), h) polioles, i) zeolitas e hidrotalcitas, j) hidratos y óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos.

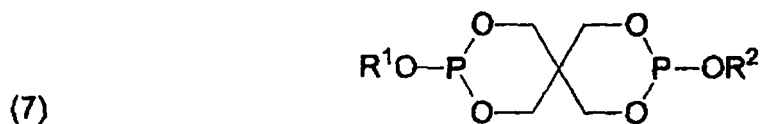
Jabones metálicos

Por jabones metálicos de acuerdo con la presente invención se entienden todos los jabones metálicos usados habitualmente como estabilizadores para PVC; estos son principalmente carboxilatos metálicos de ácidos carboxílicos de cadena larga. Los ejemplos conocidos y habituales son los lauratos y los estearatos, aunque también etilhexoatos, oleatos y sales de ácidos alquilcarboxílicos de cadena corta. Se da preferencia a jabones metálicos orgánicos de la serie constituida por carboxilatos alifáticos C_2 - C_{22} saturados, carboxilatos alifáticos C_3 - C_{22} insaturados, carboxilatos alifáticos C_2 - C_{22} saturado que están sustituidos con al menos un grupo OH, carboxilatos cíclicos y bicíclicos que tienen 5-22 átomos de carbono y que están no sustituidos, sustituidos con al menos un grupo OH, y/o fenilcarboxilatos C_1 - C_{16} , que están sustituidos con alquilo, no sustituidos, sustituidos con al menos un grupo OH, o naftilcarboxilatos sustituidos con alquilo C_1 - C_{16} -, fenil alquil C_1 - C_{16} carboxilatos, naftil carboxilatos C_1 - C_{16} , sustituidos con alquilo o no sustituidos, o fenolatos, talatos, resينات sustituidos con alquilo C_1 - C_{12} . Se da preferencia a los carboxilatos de calcio, cinc, magnesio y potasio de ácidos carboxílicos que tienen de 7 a 18 átomos de carbono, por ejemplo benzoatos o alcanatoatos, preferiblemente estearatos, oleatos, lauratos, n-octoatos, palmitatos, behenatos, hidroxiestearatos, dihidroxiestearatos, y 2-etilhexoatos. Los carboxilatos superbásicos, tales como, por ejemplo octanoato de cinc superbásico, deben considerarse preferidos. También es posible usar una mezcla de carboxilatos que tienen una estructura diferente. Se da preferencia a las composiciones como se ha descrito anteriormente que comprenden un jabón de cinc y/o calcio. Las sales de Zn, Li, K, Mg y Ca de los ácidos grasos mencionados anteriormente presentan una sinergia notable con los componentes fundamentales de la presente invención.

Fosfitos

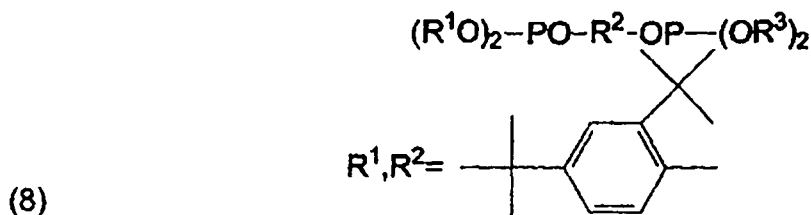
Los fosfitos útiles de acuerdo con la presente invención son fosfitos orgánicos de fórmula general $P(OR)_3$, en la que los radicales R son iguales o diferentes entre sí y pueden ser alquilo C_6 - C_{18} , alquenoilo C_6 - C_{18} , fenilo, mono-alquilfenilo o di-alquilfenilo, o cicloalquilo C_5 - C_7 . Se consideran también fosfitos ácidos de fórmula general $P(OH)R_2$, donde los radicales R son iguales o diferentes entre sí, y son alquilo C_6 - C_{18} , alquenoilo C_6 - C_{18} , fenilo, mono-alquilfenilo o di-alquilfenilo, o cicloalquilo C_5 - C_7 .

Pueden usarse también fosfitos de fórmula general (7):

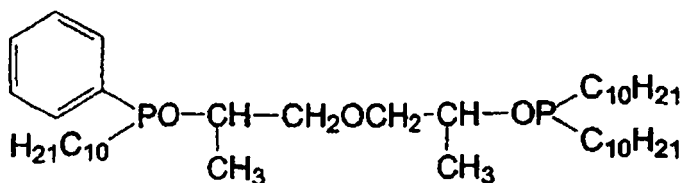


en la que R^1 y R^2 son iguales o diferentes entre sí y son alquilo C_6 - C_{18} , alquenoilo C_6 - C_{18} , fenilo, mono-alquilfenilo o di-alquilfenilo, o cicloalquilo C_5 - C_7 . Se consideran preferentes los fosfitos de fórmula (7), en la que R^1 , R^2 = estearilo o

Pueden usarse también fosfitos de fórmula general (8)



en la que R¹ y R³ son iguales o diferentes entre sí y son alquilo C₆-C₁₈, alqueno C₆-C₁₈, fenilo, mono-alquilfenilo o di-alquilfenilo, o cicloalquilo C₅-C₇, R² es alquilo, alquilo, arilo o arilalquilo. En el caso en el que los sustituyentes R¹ o R³ sean diferentes entre sí, el compuesto de fórmula (8') también se considera preferente



(8')

Cada sustituyente alquilo C₆-C₁₈ presente es, por ejemplo, n-hexilo, n-octilo, n-nonilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo. Se da preferencia a los grupos que tienen de 8 a 18 átomos de carbono. Grupos sustituidos con fenilo para R, R¹, R², R³ son por ejemplo toliilo, etilfenilo, xililo, cumilo, cimilo, cresilo, 4-metoxifenilo, 2,4-dimetoxifenilo, etoxifenilo, butoxifenilo, p-n-octil fenilo, p-n-nonilfenilo, o p-n-dodecilfenilo.

Entre los fosfitos usados preferentemente están los siguientes:

tri(isodecil)fosfito, tri(nonilfenil)fosfito, tri(isotridecil)fosfito, difenil isodecil fosfito, di(isodecil)fenil fosfito, di(nonilfenil)fosfito, tetrafenil dipropilenglicol difosfito, 4,4'-isopropilidendifenol tetra(alcohol C₁₂₋₁₅)fosfito, bis(2,4-di-t-butilfenil)pentaeritritol difosfito, distearil pentaeritritol difosfito.

Antioxidantes orgánicos

Los antioxidantes orgánicos usados en la presente invención se eligen entre los ya conocidos como aditivos para materiales plásticos. Los antioxidantes manifiestan un efecto sinérgico con los componentes citados anteriormente, incluyéndose los ejemplos de los mismos dentro de las siguientes clases:

1. *Alquiliden bisfenoles*, por ejemplo 4,4'-isopropiliden difenol, 2,2'-metilen-bis(6-*terc*-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilen-bis(6-*terc*-butil-4-etilfenol), 2,2'-metilen-bis[4-metil-6-(α -metilciclohexil)fenol], 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metilen-bis(6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metilen-bis(4,6-di-*terc*-butilfenol), 2,2'-etiliden-bis(4,6-di-*terc*-butilfenol), 2,2'-etiliden-bis(6-*terc*-butil-4-isobutilfenol), 2,2'-metilen-bis[6-(α -metilbencil)-4-nonilfenol], 2,2'-metilen-bis[6-(α,α -dimetilbencil)-4-nonilfenol], 4,4'-metilen-bis(2,6-di-*terc*-butilfenol), 4,4'-metilen-bis(6-*terc*-butil-2-metilfenol), 1,1-bis(5-*terc*-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 2,6-bis(3-*terc*-butil-5-metil-2-hidroxibencil)-4-metilfenol, 1,1,3-tri(5-*terc*-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 1,1-bis(5-*terc*-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-3-n-dodecilmercaptobutano, etilenglicol bis[3,3-bis(3'-*terc*-butil-4'-hidroxifenil)butirato], bis(3-*terc*-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)diclo-pentadieno, bis[2-(3'-*terc*-butil-2'-hidroxi-5'-metilbencil)-6-*terc*-butil-4-metil-fenil]tereftalato, 1,1-bis(3,5-dimetil-2-hidroxifenil)butano, 2,2-bis(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(5-*terc*-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-4-n-dodecilmercaptobutano, 1,1,5,5-tetra(5-*terc*-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)pentano.

2. *Ésteres de ácido β -(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)propiónico con mono- o poli-alcoholes*, por ejemplo con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentil glicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, dipentaeritritol, tris(hidroxi-etil)isocianurato, *N,N'*-bis(hidroxi-etil)oxalamida, 3-tioundecanol, 3-tiopentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, ditrimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo-[2,2,2]-octano.

3. *Ésteres de ácido β -(5-*terc*-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propiónico con mono- o poli-alcoholes*, por ejemplo con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentil glicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, dipentaeritritol, tris(hidroxi-etil)isocianurato, *N,N'*-bis(hidroxi-etil)oxalamida, 3-tioundecanol, 3-tiopentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo-[2,2,2]-octano.

4. *Ésteres de ácido β -(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propiónico con mono- o poli-alcoholes*, por ejemplo con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentil glicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxi-etil)isocianurato, *N,N'*-bis(hidroxi-etil)oxalamida, 3-tioundecanol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2, 6,7-trioxabicyclo-[2,2,2]-octano. Se prefiere particularmente 2,2'-metilen-bis(6-*terc*-butil-4-metilfenol), disponible en el mercado como Lowinox[®] 22 M46, producido por Great Lakes Chem. Corp., y ésteres de ácido β -(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)propiónico con octadecanol y con pentaeritritol, conocido como Arenox[®] A76 y Arenox[®] A10 respectivamente, producidos por Reagens, y bisfenol A.

Co-estabilizadores orgánicos

Para aumentar la eficacia del sistema estabilizador, se usan co-estabilizadores orgánicos; en particular se usan los siguientes: 1) compuestos β -dicetona, 2) dihidropiridinas o polidihidropiridinas, 3) derivados de uracilo.

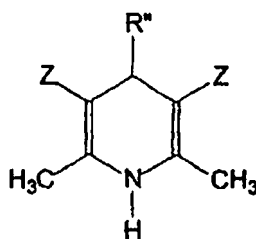
1. *Compuestos β -dicetona* Los compuestos 1,3-dicarbonílicos que pueden usarse son compuestos dicarbonílicos lineales o cíclicos. Se da preferencia a los compuestos dicarbonílicos de fórmula (9):



(9)

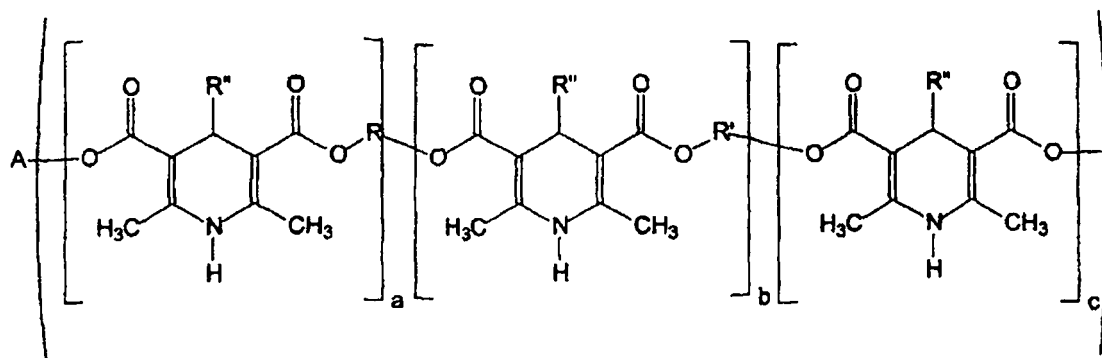
en la que R^1 es alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$, hidroxialquilo $\text{C}_5\text{-C}_{10}$, alqueno $\text{C}_3\text{-C}_7$, fenilo, fenilo sustituido con OH, con alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, con halogenoalquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, fenilalquilo $\text{C}_7\text{-C}_{10}$, cicloalquilo $\text{C}_5\text{-C}_{12}$, cicloalquilo $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ sustituido con alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, R^2 es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$, alqueno $\text{C}_3\text{-C}_7$, fenilo $\text{C}_2\text{-C}_{12}$, alquilfenilo $\text{C}_7\text{-C}_{12}$, fenilalquilo $\text{C}_7\text{-C}_{10}$, R^3 tiene el mismo significado dado a R^1 . Se prefiere particularmente dibenzoilmetano, estearoilbenzoilmetano y ácido deshidroacético.

2. *Dihidropiridina (DHP) o polidihidropiridina (poliDHP)*. Los derivados monoméricos de dihidropiridina que pueden usarse ventajosamente son ésteres de ácidos carboxílicos cuya fórmula puede indicarse de manera genérica mediante:



en la que Z es $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{CO}_2(\text{n-C}_{12}\text{H}_{25})$, R'' es hidrógeno, o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, alcóxicarbonilo $\text{C}_2\text{-C}_{18}$, o arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$. Se prefiere particularmente 3-bisdodeciloxycarbonil-2,6-dimetil-1,4-dihidropiridina, disponible en el mercado como Stavisor® D507, comercializado por Atochem.

Las polidihidropiridinas apropiadas son especialmente compuestos expresados mediante la siguiente fórmula:



en la que A es alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$, que puede estar no sustituido o sustituido con alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, alquiltio $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, hidroxilo, acrililo, meta-acrililo, halógeno, fenilo, a y b son números de 0 a 20,

c es 0 o 1,

d es un número de 1 a 6, y se satisfacen las condiciones $d(a+b+c) > 1$ y $a+b > 0$,

cada uno de R y R' es, independientemente del otro, metileno o fenileno o un alqueno del tipo $(-\text{C}_r\text{H}_{2r}-\text{X}-)_s\text{C}_r\text{H}_{2r}-$,

en la que r es un número de 2 a 18

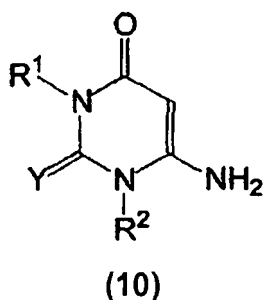
s es un número de 0 a 10

X es oxígeno o azufre

R'' es hidrógeno, o alquilo C₁-C₁₈, alcoxycarbonilo C₂-C₁₈, o arilo C₆-C₁₀. Se prefiere particularmente tiodietilen-bis[5-metoxycarbonil-2,6-dimetil-1,4-dihidropiridina-3-carboxilato], conocido en el mercado como Synesal[®] M, producido por Lagor.

3. Derivados de uracilo

Los derivados de uracilo que pueden usarse ventajosamente se describen de manera genérica mediante la fórmula (10):



en la que cada R¹ y R² es, independientemente del otro, hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, alqueno C₃-C₆, cicloalquilo C₅-C₈, no sustituido o sustituido con de 1 a 3 alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, cicloalquilo C₅-C₈ o hidroxilo o con átomos de cloro, o fenilalquilo C₇-C₉, no sustituido o sustituido en el anillo de fenol con de 1 a 3 alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, cicloalquilo C₅-C₈ o hidroxilo, o con átomos de cloro; Y puede ser oxígeno o azufre.

Alquilo C₁-C₄ es por ejemplo: metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo, *sec*-butilo, o *terc*-butilo.

Alquilo C₁-C₁₂ son, además de los radicales mencionados anteriormente, por ejemplo: pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, isooctilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo.

Alcoxi C₁-C₄ es por ejemplo: metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, isobutoxi.

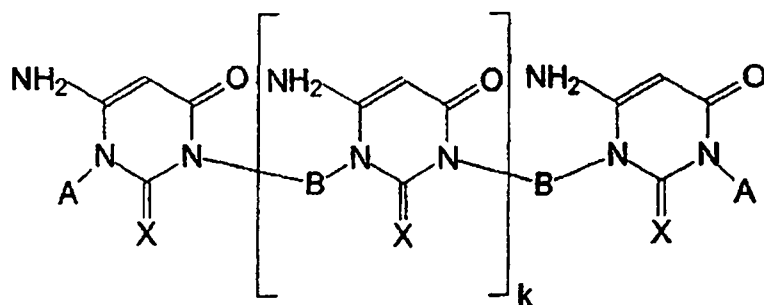
Cicloalquilo C₅-C₈ es por ejemplo: ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo.

Fenilalquilo C₇-C₉ es por ejemplo: bencilo, 1- o 2-feniletilo, 3-fenilpropilo, a,a-dimetilbencilo o 2-fenilisopropilo, preferiblemente bencilo. Cuando los grupos cicloalquilo o fenilo del radical fenilalquilo están sustituidos, están sustituidos entonces con uno o dos sustituyentes y preferiblemente con cloro, hidroxilo, metilo o metoxi.

Alqueno C₃-C₆ es por ejemplo: vinilo, alilo, metileno, 1-butenilo, o 1-hexenilo, preferiblemente alilo.

Se da preferencia a un compuesto de fórmula (10), en el que cada R¹ y R² es, independientemente del otro, alquilo C₁-C₄ e hidrógeno; el compuesto de fórmula (10) es particularmente preferido, donde R¹ y R² son metilo.

También se usan y son válidos derivados oligoméricos o poliméricos del compuesto de fórmula (10), o compuestos de fórmula general (11):



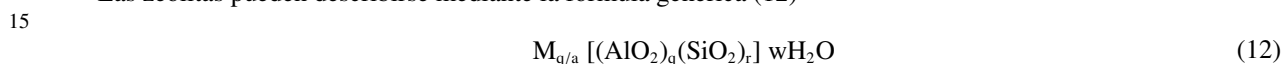
en la que A es n-octilo, n-octadecilo, olefeno, fenilo, ciclohexilo, o 3-hidroxifenilo, y B es hexametileno, 3-metilen-3,5,5-trimetilciclohexan-1-ilo, 4,4'-metilen-bis-ciclohexilo, 4,4'-metilen-bis-fenilo, X es oxígeno o, en el caso en el que A es fenilo y B es hexametileno, es azufre; k varía de 0 a 17, preferiblemente de 0 a 2. Los derivados oligoméricos descritos anteriormente deben considerarse preferidos.

Polioles

Son ejemplos de compuestos que pueden usarse ventajosamente: pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, bistrimetilolpropano, bistrimetiloleto, trimetilolpropano, inosita, polialcohol vínfico, sorbitol, maltita, isomaltita, lactita, licasina, manitol, lactosa, leucrosa, tris(hidroxietil)isocianurato, palatinita, tetrametilolciclohexanol, tetrametilolciclopentanol, tetrametilolciclopiranol, glicerol, diglicerol, poliglicerol, tiodiglicerol, o 1-0-a-D-glicopiranosil-D-manitol dihidrato. Entre estos compuestos se consideran preferidos tris(hidroxietil)isocianurato (THEIC), pentaeritritol, dipentaeritritol, trimetilolpropano, bistrimetilolpropano, sorbitol.

10 *Aluminosilicatos alcalinos o alcalinotérreos (zeolitas) e hidrotalcitas**Zeolitas*

Las zeolitas pueden describirse mediante la fórmula genérica (12)



en la que a es la carga del catión M,

20 M es un elemento del primer o segundo grupo principal, en particular Na, K, Mg, q es un número mayor de o igual a 2,

25 q:r es un número mayor de o igual a 0,4, preferiblemente un número entre 0,4 y 10,5, y w es un número entre 0 y 300,

Las zeolitas que pueden usarse de acuerdo con la invención se describen en "Atlas of Zeolite Structure Types", W. M. Meier y D. H. Olson, ed. Butterworths, 3ª Edición, 1992.

30 Se da una preferencia particular a zeolitas cuyo tamaño de partícula esté predominantemente en el intervalo de 0,5 a 10 micrómetros.

Las zeolitas preferidas, que son conocidas por sí mismas, tienen un diámetro medio eficaz de la cavidad de 3-5 Å y pueden prepararse usando procedimientos conocidos.

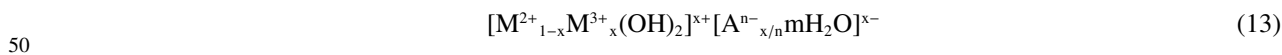
35 Se da una preferencia particular a las zeolitas del tipo NaA, que tienen un diámetro medio eficaz de la cavidad de 4 Å y que, en consecuencia, se conocen como zeolitas 4A, indicadas mediante la fórmula:



Se da una preferencia particular a zeolitas, que corresponden de nuevo a la fórmula general (12), denominadas zeolitas X indicadas mediante la fórmula $(Na_2, Ca, Mg)_{29}Al_{58}Si_{134}O_{384} \cdot 240H_2O > \text{zeolita X}$

45 *Hidrotalcitas*

Las hidrotalcitas pueden describirse mediante la fórmula genérica (13):



en la que M^{2+} representa al menos un catión metálico divalente del grupo formado por Mg, Zn, Ni, Ca; M^{3+} representa al menos un catión metálico trivalente del grupo formado por Al, Fe; A^{n-} es un anión, x y m representan números positivos que satisfacen las siguientes expresiones:

$$55 \quad 0,2 < x \leq 0,33$$

$$m > 0$$

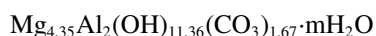
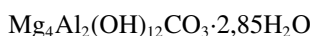
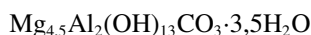
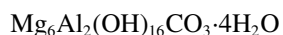
60 En la fórmula (13), A^{n-} representa un anión que tiene una valencia n tal que CO_3^{2-} , OH^- , HCO_3^- , ClO_4^- , un ión acetato (-), un ión salicilato (-), un ión tartrato (2-) y



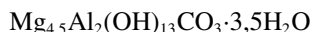
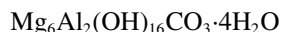
satisfacen la condición. Son especialmente preferidos CO_3^{2-} , OH^- .

ES 2 273 085 T3

Las fórmulas empíricas para la hidrotalcita natural y para algunas hidrotalcitas sintéticas son:



Entres éstas, se consideran preferidas:



Óxidos e hidratos de metales alcalinos y alcalinotérreos

Son ejemplos de compuestos que pueden usarse ventajosamente:

óxido de litio, óxido de sodio, óxido de potasio, óxido de magnesio, óxido de calcio, e hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio.

Composiciones

Las composiciones estabilizadoras a las que se ha hecho referencia anteriormente confieren propiedades excelentes de estabilidad térmica y estabilidad a la luz a resinas halogenadas en formulación plastificada, y en particular a policloruro de vinilo en formulación plastificada (PVC flexible).

En consecuencia, otro propósito de la presente invención es obtener una composición para resinas halogenadas en formulación plastificada, en particular PVC flexible, con una estabilidad térmica y estabilidad a la luz excelentes así como una capacidad excelente para mantener las características iniciales a temperaturas medias. Dichas características son significativas para la mejora de la resistencia al envejecimiento de los productos.

En consecuencia, un objeto adicional de la presente invención son resinas halogenadas en formulación plastificada, y en particular policloruro de vinilo en formulación plastificada (PVC flexible), que comprenden las composiciones estabilizadoras a las que se ha hecho referencia anteriormente.

Las formulaciones preferidas en la presente invención respecto a resinas halogenadas que comprenden las composiciones estabilizadoras a las que se ha hecho referencia anteriormente, policloruro de vinilo en formulación plastificada (PVC flexible), que comprenden las composiciones estabilizadoras, con un contenido de plastificante de entre 5 y 120 partes en peso por 100 partes en peso de PVC, preferentemente entre 20 y 70 partes en peso por 100 partes en peso de PVC.

Las formulaciones típicas de PVC flexible que comprenden las composiciones estabilizadoras de acuerdo con la presente invención en general suponen de 0,05 a 1,0 partes en peso, preferentemente de 0,1 a 0,5 partes en peso, de amina con impedimentos por 100 partes en peso de PVC; de 0,05 a 1,0 partes en peso, en particular de 0,1 a 0,5 partes en peso, de perclorato por 100 partes en peso de PVC; de 0,5 a 8,0 partes en peso, en particular de 1,0 a 4,0 partes en peso, de compuesto epóxido terminal por 100 partes en peso de PVC.

La ausencia o cantidad inadecuada de uno de los componentes hace insuficiente el rendimiento del estabilizador, empeorando tanto el color inicial como la estabilidad térmica a medio y largo plazo. El rendimiento del estabilizador puede mejorarse adicionalmente por adición de los componentes de d) a j). En general, de 0,05 a 1,0 partes en peso, en particular de 0,1 a 0,5 partes en peso, de jabón metálico por 100 partes en peso de PVC; de 0,3 a 3,0 partes en peso, en particular de 0,5 a 2,0 partes en peso, de fosfito por 100 partes en peso de PVC; de 0,05 a 0,8 partes en peso, en particular de 0,1 a 0,4 partes en peso, de antioxidante orgánico por 100 partes en peso de PVC; de 0,05 a 0,8 partes en peso, en particular de 0,1 a 0,4 partes en peso, de co-estabilizador orgánico por 100 partes en peso de PVC; de 0,05 a 1,0 partes en peso, en particular de 0,1 a 0,3 partes en peso, de polioles por 100 partes en peso de PVC; de 0,1 a 3,0 partes en peso, en particular de 0,3 a 1,0 partes en peso, de hidrotalcitas o zeolitas por 100 partes en peso de PVC; de 0,05 a 1,0 partes en peso, en particular de 0,1 a 0,3 partes en peso, de óxidos o hidratos por 100 partes en peso de PVC.

Ejemplos

Se prepararon mezclas de PVC flexible que tienen las composiciones dadas en la Tabla 1, mezclando homogéneamente los componentes, cuyas cantidades se expresan en partes en peso.

ES 2 273 085 T3

TABLA 1

Composición de las mezclas	
PVC K 70 ¹	100
DIDP ²	30
estabilizador	a.g. ³
Notas: 1) Evipol SH7020 suministrado por EVC 2) ftalato de diisodecilo 3) como se indica en las Tablas 2, 2'3, 5, 6, 8,10, 12, 14	

Las mezclas se gelificaron durante 3 minutos a 145°C en una calandria.

Ensayo estático de estabilidad térmica

Se cortaron muestras rectangulares (1,5 x 24 cm) de cada lámina (cuyo espesor es de 0,3-0,5 mm). Las muestras se fijaron en la bandeja deslizante de un horno dinámico Wemer-Mathis, calentado a 180°C, a 190°C o a 200°C y se sometieron a calentamiento. La bandeja salió del horno a una velocidad de 0,5 cm cada 2 minutos a 180°C y 190°C y de 0,4 cm cada minuto a 200°C. A intervalos regulares de 15 minutos, el grado de variación del color se juzgó visualmente. Cada evaluación se realizó de acuerdo con un patrón de acuerdo con el siguiente criterio: 1 = blanco y transparente,..., 10 = negro (completamente degradado). La Figura 7 da la escala colorimétrica usada para las evaluaciones. Las puntuaciones intermedias tienen en cuenta las posibles variaciones de color en el intervalo de amarillo, rojo, y verde debido a la degradación parcial. El mayor retraso es el cambio de color hacia negro y el menos marcado es el cambio inicial de color de blanco, siendo lo más duradero la intensidad de color y mejor es el estabilizador.

Ensayo para determinar la estabilidad térmica de Rojo Congo

La estabilidad térmica se midió también a lo largo de las líneas del procedimiento previstas por la norma DIN VDE 0472 (614), midiendo el tiempo necesario para obtener un cambio de color de un papel indicador puesto encima de una muestra de 50 mg tomada de cada lámina y calentada a 180°C.

Ensayo de envejecimiento a la luz

Se cortaron muestras rectangulares (6 x 14 cm) de cada lámina. Las muestras se sometieron a envejecimiento acelerado en un Ometro Xenon Weather, de acuerdo con las condiciones especificadas por la norma ISO 4892-2. A intervalos sucesivos de 400 horas, se midió la diferencia cromática, en el espacio colorimétrico Lab, como un valor numérico único expresado por DE.

$$DE = [(DL)^2 + (Da)^2 + (Db)^2]^{1/2}$$

Cuando L es la variable luminosidad, a y b son las coordenadas de cromaticidad, y DL, Da, Db son las diferencias, respectivamente, de L, a, b entre el estado final y el estado inicial a tiempo cero.

Ejemplos

Las HALS a las que se hace referencia explícita en los ejemplos se definen de la siguiente manera:

HALS1: bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato

HALS3: poli[[6-[(1,1,3,3-tetrametilbutil)amino]-1,3,5-triazin-2,4-diil]-[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]hexametileno] [(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil-imino)]

HALS4: 1,5,8,12-tetraquis[4,6-bis(N-butil-N-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilamino)-1,3,5-triazin-2-il]-1,5,8,12-tetraazododecano

HALS8: bis(1,2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato

HALS15: poli[6-morfolino-1,3,5-triazin-2,4-diil]-[(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)imino]hexametileno[(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil-imino)].

ES 2 273 085 T3

HALS22: copolímero de *N*-(tetrametil-4-piperidinil)maleimida y α -olefina C₂₀-C₂₄.

HALS44: poli-metil-propil-3-oxi-(4(2,2,6,6-tetrametil)piperidinil)siloxano

5 HALS54: 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinol

HALS55: 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinol

10 Cl/500, y Cl/510, a las que se hace referencia explícita en los ejemplos, consisten en dos soluciones orgánicas diferentes de perclorato sódico (perclorato sódico monohidrato al 46% y al 36% del total, respectivamente).

Serie de ejemplos 1-5 y serie de ejemplos comparativos 6-23

15 Se prepararon mezclas que tienen composiciones como se indica en la Tabla 1, que usan como sistema estabilizador los productos indicados en la Tabla 2 y Tabla 3, cuyas cantidades se expresan en partes en peso por 100 partes en peso de PVC.

TABLA 2

Ejemplo	1	2	3	4	5
Epikote 828	2	2	2	2	2
CL/500	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
HALS 1	0,3				
HALS 3		0,3			
HALS 4			0,3		
HALS 8				0,3	
HALS 15					0,3

TABLA 3

Ejemplo	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Epikote 828	2			2		2			2
CL/500		0,3		0,3	0,3			0,3	
HALS 1			0,3		0,3	0,3			
HALS 3							0,3	0,3	0,3
HALS 4									
HALS 8									
HALS 15									
ejemplo	15	16	17	18	19	20	21	22	23
Epikote 828			2			2			2
CL/500		0,3			0,3			0,3	

ES 2 273 085 T3

5	HALS 1								
	HALS 3								
	HALS 4	0,3	0,3	0,3					
	HALS 8				0,3	0,3	0,3		
10	HALS 15							0,3	0,3
								0,3	

No proporcionado tras la clasificación

15 Dada la considerable eficacia del sistema, se realizaron ensayos estabilidad térmica en las mezclas de los ejemplos 1-5 a 190°C. La Tabla 4 bis muestra los resultados obtenidos:

TABLA 4 bis

20			0 min	15 min	30 min	45 min	60 min	75 min	90 min
	1	180°C	1	2	3	4	5	5	5
25		190°C	1	3	4	5	7	10	10
	2	180°C	1	2	2	3	3	3	3
		190°C	1	2	3	4	4	5	6
30	3	180°C	1	2	3	4	4	4	4
		190°C	1	2	4	5	5	6	8
35	4	180°C	1	1	2	3	4	4	4
		190°C	1	4	3	4	5	7	10
40	5	180°C	1	1	2	3	3	4	4
		190°C	1	2	4	4	5	7	10

Serie de ejemplos 1'-8'

45 Se prepararon mezclas que tienen composiciones como se indica en la Tabla 1, que usan como sistema estabilizador los productos indicados en la Tabla 2', cuyas cantidades se expresan en partes en peso por 100 partes en peso de PVC.

TABLA 2'

50	Ejemplo	1'	2'	3'	4'	5'	6'	7'	8'
55	Epikote 828	2	2	2	2	2	2	2	2
	CL/510	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
	HALS 22	0,3	0,6						
60	HALS 44			0,3	0,6				
	HALS 54					0,3	0,6		
65	HALS 55							0,3	0,6

ES 2 273 085 T3

Las muestras se sometieron al ensayo de estabilidad estático a 200°C, estabilidad térmica a Rojo Congo a 180°C, obteniendo los resultados mostrados en la Tabla 3':

TABLA 3'

Ejemplo	RC	0 min	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min
1'	105	1	2	3	4	5	9
2'	180	1	2	3	4	4	5
3'	150	1	2	3	4	4	5
4'	200	1	2	3	4	4	7
5'	150	1	2	3	5	8	10
6'	180	1	1	3	4	7	10
7'	105	1	2	3	5	10	10
8'	125	1	2	3	5	9	10

Un aumento adicional de la temperatura en el ensayo de estabilidad estático, realizado a 200°C, permite aumentar la eficacia del sistema respecto al color inicial y a la intensidad de color con el tiempo.

Serie de ejemplos 24-28 y serie de ejemplos comparativos 29-46

Con las formulaciones dadas, se prepararon mezclas que tenían composiciones como las indicadas en la Tabla 1, que usan, como sistema estabilizador, los productos indicados en la Tabla 5 y Tabla 6, usándose como fuente de percloratos, perclorato potásico, y cuyas cantidades se expresan en partes en peso por 100 partes en peso de PVC.

TABLA 5

Ejemplo	24	25	26	27	28
Epikote 828	2	2	2	2	2
KClO ₄	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
HALS 1	0,3				
HALS 3		0,3			
HALS 4			0,3		
HALS 8				0,3	
HALS 15					0,3

ES 2 273 085 T3

TABLA 6

Ejemplo	29	30	31	32	33	34	35	36	37
Epikote 828	2			2		2			2
KClO ₄		0,15		0,15	0,15			0,15	
HALS 1			0,3		0,3	0,3			
HALS 3							0,3	0,3	0,3
HALS 4									
HALS 8									
HALS 15									
Ejemplo	38	39	40	41	42	43	44	45	46
Epikote 828			2			2			2
KClO ₄		0,15			0,15			0,15	
HALS 1									
HALS 3									
HALS 4	0,3	0,3	0,3						
HALS 8				0,3	0,3	0,3			
HALS 15							0,3	0,3	0,3

Las muestras se sometieron al ensayo de estabilidad estático a 180°C (Figura 2), y al ensayo de estabilidad térmica a rojo Congo (CR), de nuevo a 180°C, obteniendo los resultados mostrados en la Tabla 7:

TABLA 7

Ejemplo	RC	0 min	15 min	30 min	45 min	60 min	75 min	90 min
29	22	2	3	4	4	6	6	8
30	5	1	2	4	4	4	4	5
31	9	1	9	10	10	10	10	10
32	16	1	2	4	4	4	4	5
33	0	1	9	10	10	10	10	10
34	100	1	2	4	4	5	6	7
24	115	1	3	4	4	5	5	6
35	18	1	3	9	10	10	10	10
36	14	1	3	10	10	10	10	10
37	72	1	3	7	8	9	9	10
25	110	1	3	4	5	7	9	10
38	9	1	9	10	10	10	10	10

ES 2 273 085 T3

39	10	1	3	10	10	10	10	10
40	62	1	3	7	8	9	10	10
5	26	80	1	2	4	5	7	8
	41	10	1	9	10	10	10	10
	42	10	1	9	10	10	10	10
10	43	75	1	2	3	4	5	7
	27	98	1	2	3	4	4	5
	44	5	1	10	10	10	10	10
15	45	4	1	10	10	10	10	10
	46	25	1	3	9	10	10	10
20	28	30	1	3	9	10	10	10

También en este caso, la validez del sistema estabilizador es evidente. De hecho, las mezclas que contienen la composición estabilizadora de la presente invención (mezclas 24-28) muestran una intensidad de color y una estabilidad final que son mejores que las mostradas por los sistemas estabilizadores con sólo uno o dos componentes (mezclas 29-46).

Serie de ejemplos 47-66

Con las formulaciones dadas, se prepararon mezclas que tenían composiciones como las indicadas en la Tabla 1, que usan como sistema estabilizador los productos indicados en la Tabla 8, cuyas cantidades se expresan en partes en peso por 100 partes en peso de PVC.

TABLA 8

35	Ejemplo	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56
	Epikote 828	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
40	CU500	0,1	0,6	0,1	0,6	0,1	0,6	0,1	0,6	0,1	0,6
	HALS 1	0,1	0,1	0,6	0,6						
	HALS 3					0,1	0,1	0,6	0,6		
45	HALS 4									0,1	0,1
	HALS 8										
	HALS 15										
50	Ejemplo	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66
	Epikote 828	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
55	CU500	0,1	0,6	0,1	0,6	0,1	0,6	0,1	0,6	0,1	0,6
	HALS 1										
	HALS 3										
60	HALS 4	0,6	0,6								
	HALS 8			0,1	0,1	0,6	0,6				
65	HALS 15							0,1	0,1	0,6	0,6

Para observar una degradación significativa, el ensayo de estabilidad térmica tuvo que realizarse a 190°C (Figuras 3 y 4), y se obtuvieron los resultados que aparecen en la Tabla 9.

ES 2 273 085 T3

TABLA 9

Ejemplo	RC	0 min	15 min	30 min	45 min	60 min	75 min	90 min
1	115	1	2	4	5	5	8	10
47	110	1	2	4	5	5	8	10
48	41	1	2	4	10	10	10	10
49	130	1	2	4	5	7	10	10
50	138	1	2	4	4	5	8	10
2	170	1	2	3	3	4	5	6
51	135	1	2	3	4	4	5	7
52	47	1	2	4	8	10	10	10
53	175	1	2	3	4	4	5	9
54	197	1	2	2	3	3	5	6
3	122	1	2	4	5	5	7	10
55	65	1	2	4	5	7	9	10
56	45	1	2	4	10	10	10	10
57	152	1	2	3	4	5	9	10
58	162	1	2	3	4	4	5	6
4	75	1	2	3	5	9	10	10
59	107	1	2	3	4	5	7	10
60	47	1	2	4	10	10	10	10
61	150	1	2	3	3	5	10	10
62	127	1	2	3	5	7	10	10
5	135	1	2	3	4	5	7	10
63	115	1	2	4	4	5	7	10
64	50	1	2	4	9	10	10	10
65	140	1	2	3	3	5	8	10
66	180	1	2	2	3	4	5	7

Puede observarse que, también en las formulaciones que son más pobres en los componentes básicos del estabilizador de la presente invención, el color inicial permanece excelente y que hay amplias posibilidades de identificar la formulación más eficaz de acuerdo con la aplicación prevista.

Serie de ejemplos 67-86

Con las formulaciones dadas, se prepararon mezclas que tenían composiciones como las indicadas en la Tabla 1, que usan como sistema estabilizador los productos indicados en la Tabla 10, cuyas cantidades se expresan en partes en peso por 100 partes en peso de PVC.

TABLA 10

Ejemplo	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76
Epikote 828	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
CU500	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3					
AD2/Na ¹						0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
HALS 1	0,3					0,3				
HALS 3		0,3					0,3			
HALS 4			0,3					0,3		
HALS 8				0,3					0,3	
HALS 15					0,3					0,3
Ejemplo	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Epikote 828	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
AD2/Ca ²	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6					
AD2/Mg ³						0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
HALS 1	0,3					0,3				
HALS 3		0,3					0,3			
HALS 4			0,3					0,3		
HALS 8				0,3					0,3	
HALS 15					0,3					0,3
1) Perclorato sódico soportado en silicatos (NaClO ₄ al 25%)										
2) Perclorato de calcio soportado en silicatos (CaClO ₄ al 25%)										
3) Perclorato de magnesio soportado en silicatos (MgClO ₄ al 25%)										

Para observar una degradación significativa, el ensayo de estabilidad térmica tuvo que realizarse a 190°C (Figura 5), y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 11.

Las mezclas que contienen la composición estabilizadora que forma el objeto de la presente invención (mezclas 67-86) manifiestan una intensidad de color y estabilidad final excelentes.

(Tabla pasa a página siguiente)

TABLA 11

Ejemplo	RC	0 min	15 min	30 min	45 min	60 min	75 min	90 min
67	112	1	3	4	5	7	10	10
72	131	1	2	3	4	5	9	10
77	147	1	3	3	3	3	6	10
82	132	1	3	3	3	3	6	10
68	130	1	2	3	4	4	5	6
73	185	1	2	3	4	4	6	7
78	201	1	2	3	3	3	3	4
83	179	1	2	3	3	3	3	4
69	98	1	2	4	5	5	6	8
74	138	1	2	3	4	5	5	6
79	210	1	2	3	3	3	4	5
84	167	1	2	3	4	4	5	6
70	160	1	3	3	4	5	7	10
75	145	1	2	3	4	5	7	10
80	177	1	2	2	3	3	4	7
85	118	1	3	3	4	5	6	10
71	106	1	2	4	4	5	7	10
76	187	1	2	3	3	4	7	10
81	193	1	2	3	3	4	4	5
86	155	1	2	3	3	4	4	5

Las mezclas que contienen la composición estabilizadora que forma el objeto de la presente invención (mezclas 67-86) manifiestan una intensidad de color y estabilidad final excelentes.

Como puede deducirse de la Tabla 11, el uso de percloratos sobre un soporte sólido también es ventajoso.

Serie de ejemplos 87-108

Con las formulaciones dadas, se prepararon mezclas que tenían composiciones como las indicadas en la Tabla 1, que usan como sistema estabilizador los productos indicados en la Tabla 12, cuyas cantidades se expresan en partes en peso por 100 partes en peso de PVC.

ES 2 273 085 T3

TABLA 12

Ejemplo	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98
Araldit PT910	2	2	2	2	2			2	2	2	2	2
Araldit PT810						2	2					
CL/500	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3					
AD2/Na ¹								0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
HALS 1	0,3							0,3				
HALS 3		0,3							0,3			
HALS 4			0,3			0,3				0,3		
HALS 8				0,3			0,3				0,3	
HALS 15					0,3							0,3
Ejemplo	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108		
Araldit PT910	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
AD2/Ca ²	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6							
AD2/Mg ³						0,6	0,6	0,6	0,6	0,6		
HALS 1	0,3											
HALS 3		0,3										
HALS 4			0,3									
HALS 8				0,3								
HALS 15					0,3							
1) Perclorato sódico soportado en silicatos (NaClO ₄ al 25%)												
2) Perclorato de calcio soportado en silicatos (CaClO ₄ al 25%)												
3) Perclorato de magnesio soportado en silicatos (MgClO ₄ al 25%)												

También en este caso, el ensayo de estabilidad térmica se realizó a 190°C (la Figura 6 muestra los resultados obtenidos con los ejemplos 87-93), y los resultados aparecen en la Tabla 13:

TABLA 13

Ejemplo	RC	0 min	15 min	30 min	45 min	60 min	75 min	90 min
87	150	1	2	3	4	6	8	10
88	175	1	2	3	3	4	6	8
89	185	1	2	3	3	4	6	8
90	150	1	2	3	3	5	8	10
91	190	1	2	3	3	4	6	8

ES 2 273 085 T3

5	92	205	1	2	3	3	4	4	7
	93	190	1	2	3	4	4	5	6
	94	155	1	2	3	4	5	7	9
	95	205	1	2	3	3	4	5	6
	96	200	1	2	3	3	4	5	7
10	97	190	1	2	3	3	4	6	8
	98	215	1	2	3	4	4	5	7
	99	152	1	2	3	4	5	8	10
15	100	215	1	2	3	3	4	5	7
	101	210	1	2	3	3	4	5	7
	102	190	1	2	3	3	4	5	8
20	103	215	1	2	3	3	4	5	7
	104	130	1	2	3	4	7	9	10
	105	175	1	2	3	3	4	6	7
25	106	170	1	2	3	3	4	7	8
	107	120	1	2	3	3	4	7	10
30	108	155	1	2	3	3	4	5	7

Según varían el compuesto epóxido preferido y el perclorato preferido, los resultados con respecto al color inicial, estabilidad térmica, e intensidad de color son decididamente positivos y en línea con los resultados obtenidos anteriormente, con todas las HALS consideradas.

Serie de ejemplos 109-118 y serie comparativa 119-132

Se preparan mezclas que tienen una composición como la indicada en la Tabla 1, que tiene como sistema estabilizador los productos indicados en la Tabla 14 y 15, cuyas cantidades se expresan como partes en peso por 100 partes en peso de PVC.

TABLA 14

Ejemplo	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
Epicote 828	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
CL/510	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
HALS 1		0,3								
HALS 3									0,3	0,3
HALS 4				0,3						
HALS 8					0,3					
HALS 15	0,3					0,3		0,3		
HALS 22			0,3							
HALS 44							0,3			

ES 2 273 085 T3

TABLA 15

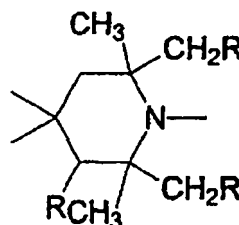
Ejemplo	118	119	120	121	122	123	124
Epicote 828	2	2	2	2	2	2	2
CU510	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
Laurato de Zn	0,5						
Estearato de Ca		0,5					
Laurato de Ca			0,5				
Chel 210 ¹				1			
Chel 294 ²					1		
Irganox 1010 ³						0,2	
Rhodiastab 83 ⁴							0,2
HALS 1		0,3					
HALS 4				0,3	0,3		
HALS 8						0,3	
HALS 15	0,3						0,3
HALS 22			0,3				
Ejemplo	125	126	127	128	129	130	131
Epicote 828	2	2	2	2	2	2	2
CU510	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
Stavinor 507 ⁵	0,2						
1,3-dimetil-6-amino uracilo		0,2					
THEIC			0,3				
di-PTE ⁶				0,3			
Zeolita A					0,5		
Ca(OH) ₂						0,5	
Mg(OH) ₂							0,5
HALS 3					0,3	0,3	0,3
HALS 15			0,3	0,3			
HALS 44	0,3	0,3					
1) Reactivos difenilisodecilfosfito 2) aril alquil fosfito 3) suministrado por Ciba 4) suministrado por Roída 5) suministrado por Atochem 6) de pentaeritrita							

La Tabla 16 muestra que usando compuestos que pertenecen a las clases citadas anteriormente de componentes no esenciales se obtiene un efecto sinérgico: de hecho, el color inicial, la estabilidad estática a 200°C y valor de Rojo Congo a 180°C mejoran adicionalmente.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:

a) una amina con impedimentos de tipo polialquilpiperidina, que contiene al menos una unidad estructural de fórmula (1):



(1)

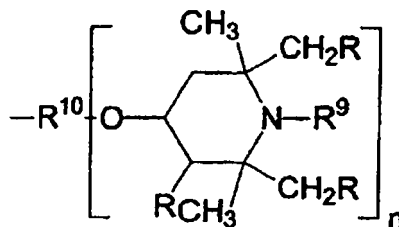
en la que R es hidrógeno o metilo; estando dichos grupos polialquilpiperidinilo de fórmula (1) preferiblemente sustituidos en posición 4 con uno o dos sustituyentes polares;

b) un perclorato de fórmula $M(\text{ClO}_4)_n$ donde M^+ es H^+ , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} o Al^{3+} , y el índice n es 1, 2, 3 de acuerdo con la valencia de M; y c)

un compuesto epóxido terminal.

2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la amina con impedimentos de tipo polialquilpiperidina se elige entre el grupo constituido por:

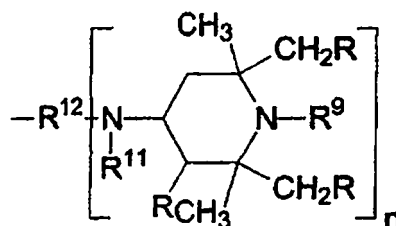
(I) compuestos que tienen la fórmula (2):



(2)

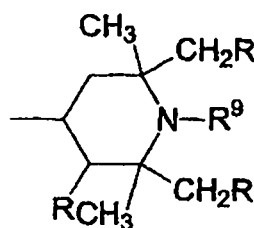
en la que n es un número de 1 a 4, preferiblemente de 1 a 2, R es hidrógeno o metilo, R^9 es hidrógeno, *N*-óxido, hidroxilo, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, alquenoilo $\text{C}_3\text{-C}_8$, alquinilo $\text{C}_3\text{-C}_8$, arilalquilo $\text{C}_7\text{-C}_{12}$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, cicloalcoxi $\text{C}_5\text{-C}_8$, fenilalcoxi $\text{C}_7\text{-C}_9$, alcanoilo $\text{C}_1\text{-C}_8$, alquenoilo $\text{C}_3\text{-C}_5$, alcanoilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, benzoxi, glicidilo o un grupo $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{Z}$, donde Z es hidrógeno, metilo o fenilo; R^9 es preferiblemente hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, alilo, bencilo, acetilo, acrililo; y R^{10} , en el caso en el que n sea igual a 1, es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, opcionalmente interrumpido con uno o más átomos de oxígeno, cianoetilo, bencilo, glicidilo, un radical monovalente de un ácido carboxílico alifático, cicloalifático, arilalifático, insaturado o aromático, o de un ácido carbámico, o de un ácido que contiene fósforo, o de un radical sililo monovalente, preferiblemente un radical de un ácido carboxílico alifático que tiene de 2 a 18 átomos de carbono, o de un ácido carboxílico cicloalifático que tiene de 7 a 15 átomos de carbono; R^{10} , en el caso en el que n sea 2, es un alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{12}$, alquenoileno $\text{C}_4\text{-C}_{12}$, xilileno, un radical bivalente de un ácido dicarboxílico alifático, cicloalifático, arilalifático, aromático, o de un ácido dicarbámico, o de un ácido que contiene fósforo, o de un radical sililo bivalente, preferiblemente un radical de un ácido dicarboxílico alifático que tiene de 2 a 36 átomos de carbono, o de un ácido dicarboxílico cicloalifático o aromático que tiene de 8 a 14 átomos de carbono, o de un ácido dicarbámico alifático, cicloalifático, aromático que tiene de 8 a 14 átomos de carbono; R^{10} es, en el caso en el que n sea 3, un radical trivalente de un ácido tricarbámico alifático, cicloalifático, aromático, o de un ácido tricarbámico aromático que contiene fósforo, o de un radical sililo trivalente; R^{10} es, en el caso en el que n sea 4, un radical tetravalente de un ácido tetracarboxílico alifático, cicloalifático, aromático;

(II) compuestos que tienen la fórmula (3):



(3)

en la que n es 1 o 2, R y R⁹ se definen como en (I), R¹¹ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, hidroxialquilo C₂-C₅, cicloalquilo C₅-C₇, arilalquilo C₇-C₈, alcanoílo C₂-C₁₈, alquenoílo C₃-C₅, benzoílo, o un grupo de fórmula (3'):

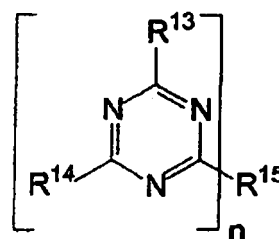


(3')

en la que R y R⁹ tienen el significado indicado anteriormente, y R¹², en el caso en el que n sea 1, es hidrógeno, alquilo C₁-C₈, alquenoílo C₃-C₈, cicloalquilo C₅-C₇, alquilo C₁-C₄ sustituido con un grupo hidroxilo, ciano, alcóxicarbonilo, o carbamida, o es un glicidilo, o un grupo de fórmula -CH₂-CH(OH)-Z o de fórmula -CONH-Z, donde Z es hidrógeno, metilo, fenilo;

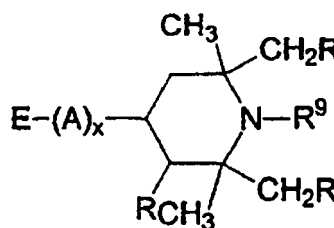
R¹², en el caso en el que n sea 2, es alquilenos C₂-C₁₂, arilenos C₆-C₁₂, xilileno, un grupo -CH₂-CH(OH)-CH₂- o un grupo -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-Y-O-, donde Y es alquilenos C₂-C₁₀, arilenos C₆-C₁₅, cicloalquilenos C₆-C₁₂, o, con la condición de que R¹¹ no sea alcohol, alquenoílo, o benzoílo, R¹² puede ser un radical divalente de un ácido dicarboxílico o de un ácido dicarbámico alifático, cicloalifático, o aromático, o el grupo -CO- o, en el caso en el que n sea 1, R¹¹ y R¹² juntos pueden ser un radical divalente de un ácido 1,2- o 1,3-dicarboxílico alifático, cicloalifático o aromático;

(III) compuestos que tienen la fórmula (4):



(4)

en la que n es 1 o 2, y R¹³ es un grupo de fórmula:



(4')

en la que R y R⁹ se definen como en (I),

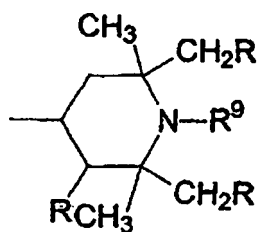
E es -O- o -NR⁹-,

5 A es alquileo C₂-C₆ o -(CH₂)₃-O-, y x es 0 o 1,

R¹⁴ es idéntico a R¹³ o es uno de los grupos -NR¹⁶R¹⁷, -OR¹⁸, -NHCH₂OR¹⁸, o N(CH₂OR¹⁸)₂,

10 R¹⁵, en el caso en el que n sea 1, es idéntico a R¹³ y R¹⁴ y, si n es 2, es un grupo -E-G-E-, donde G es un grupo alquileo C₂-C₆,

R¹⁶ es un grupo alquilo C₁-C₁₂, ciclohexilo, bencilo o hidroxialquilo C₁-C₄, o un grupo de fórmula:



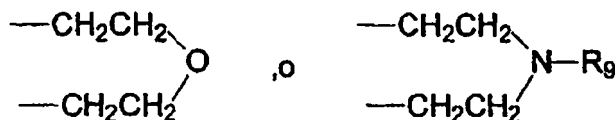
(4'')

en la que R y R⁹ se definen como en (I),

R¹⁷ es un alquilo C₁-C₁₂, ciclohexilo, bencilo, hidroxialquilo C₁-C₄, y

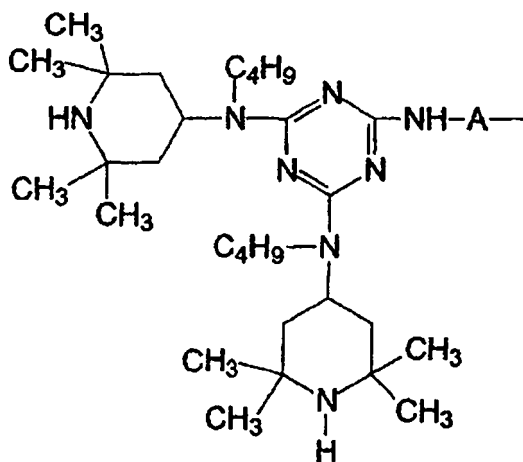
30 R¹⁸ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂ o fenilo, o

R¹⁶ y R¹⁷ son juntos alquileo C₄-C₅, oxalquileo o aminoalquileo, preferiblemente:



40 en la que R⁹ tiene el significado indicado anteriormente,

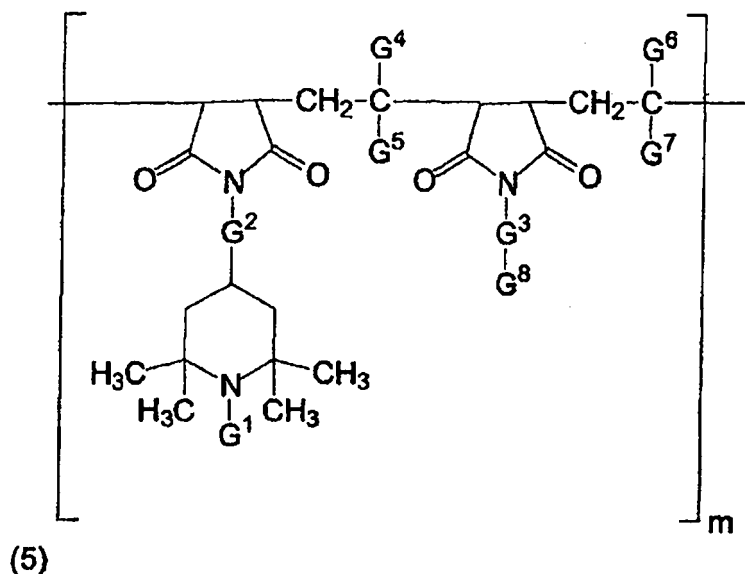
o cada uno de R¹⁶ y R¹⁷ es un grupo de fórmula:



en la que A tiene el significado indicado anteriormente;

65 (IV) compuestos oligoméricos o poliméricos, cuya unidad estructural repetitiva contiene un radical 2,2,6,6-tetraalquil-piperidina de fórmula (1), en forma de poliésteres, poliéteres, poliamidas, poliaminas, poliuretanos, poliureas, poliaminotriazinas, poli(meta)acrilatos, poli(meta)acrilamidas, y copolímeros de los mismos.

(V) compuestos que tienen la fórmula (5)



en la que G^1 se define como R^9 en (I),

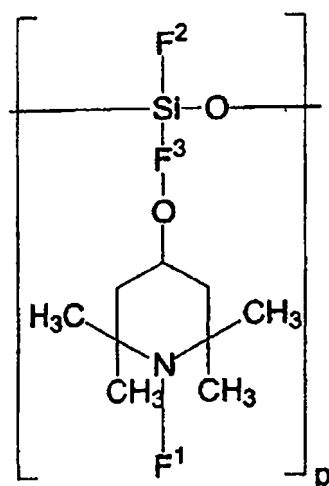
cada uno de G^2 y G^3 es independientemente un enlace directo o un grupo $-N(X_1)-CO-X_2-CO-N(X_3)$ grupo,

cada uno de X_1 y X_3 es independientemente H, alquilo C_1-C_8 , cicloalquilo C_5-C_{12} , fenilo, fenilalquilo C_7-C_9 o un grupo de fórmula (1),

y X_2 , es un enlace directo o a alquilenos C_1-C_4 ;

cada uno de G^4 , G^5 , G^6 , G^7 es independientemente H, alquilo C_1-C_{30} , cicloalquilo C_5-C_{12} o fenilo, G^8 es H, alquilo C_1-C_{30} , cicloalquilo C_5-C_{12} , fenilalquilo C_7-C_9 , fenilo o un grupo de fórmula (1) y m es un número comprendido entre 1 y 50,

(VI) compuestos que tienen la fórmula (6)



en la que F^1 se define como R^9 en (I),

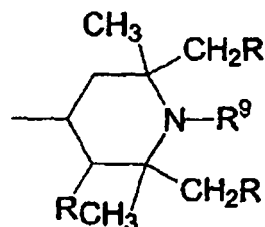
F^2 es cicloalquilo C_5-C_{12} , cicloalquilo C_5-C_{12} sustituido con un alquilo C_1-C_4 , fenilo o fenilo sustituido con alquilo C_1-C_{10} ,

F^3 es alquilenos C_3-C_{10} y p es un número que varía entre 1 y 50.

3. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 2, en las que las aminas a) se eligen entre el grupo constituido por:

(I) compuestos de fórmula (2), en la que R es hidrógeno, R⁹ es hidrógeno o metilo, n es 2, R¹⁰ es el radical diacilo de un ácido dicarboxílico alifático que tiene de 4 a 12 átomos de carbono;

(II) compuestos de fórmula (3), en la que n es 1 o 2, R es hidrógeno, R⁹ es hidrógeno o metilo, R¹¹ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, o un grupo de fórmula:



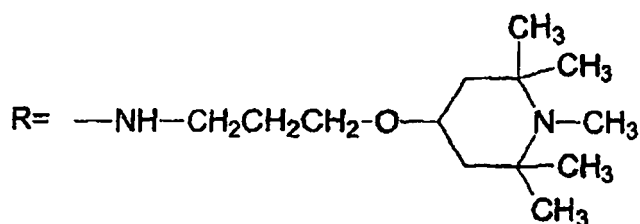
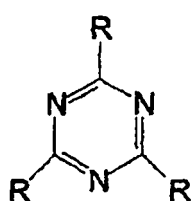
(3')

en la que R y R⁹ se definen como en el caso anterior, y R¹², en el caso en el que n sea 1, es hidrógeno o alquilo C₁-C₁₂, y en el caso en el que n sea 2, es alquilenos C₂-C₈.

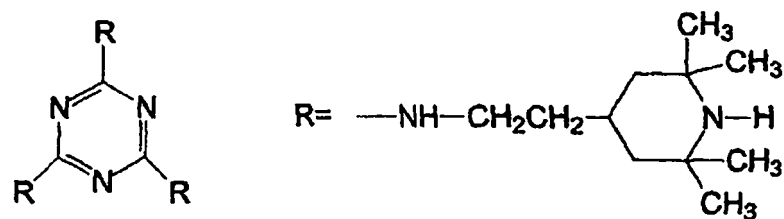
4. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 2, en las que las aminas con impedimentos a) se eligen entre el grupo constituido por:

- 1) 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina
- 2) bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato
- 3) bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato
- 4) bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)glutarato
- 5) bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)adipato
- 6) bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)succinato
- 7) 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinol
- 8) N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil)hexameten-1,6-diamina
- 9) N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil)hexameten-1,6-diacetamida
- 10) N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil)-p-xililen diamina

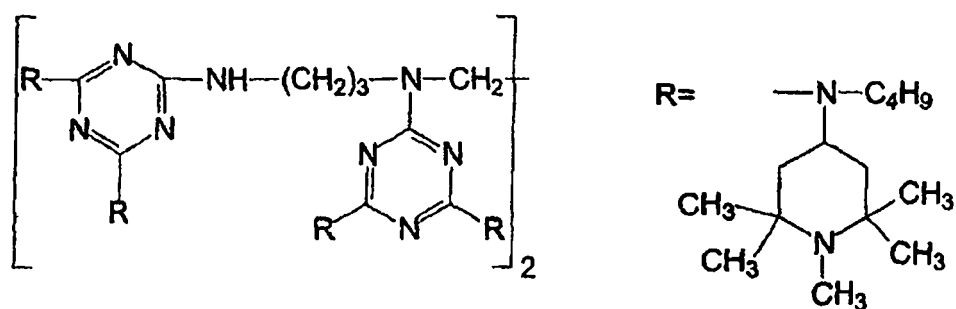
11)



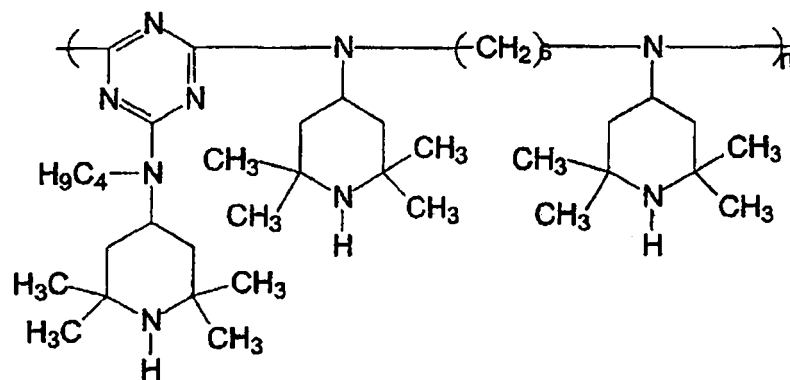
12)



13)

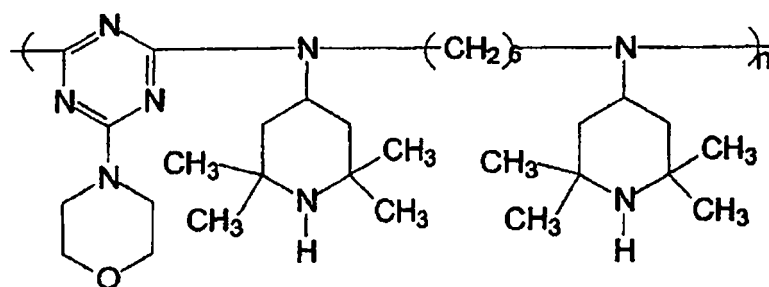


14)



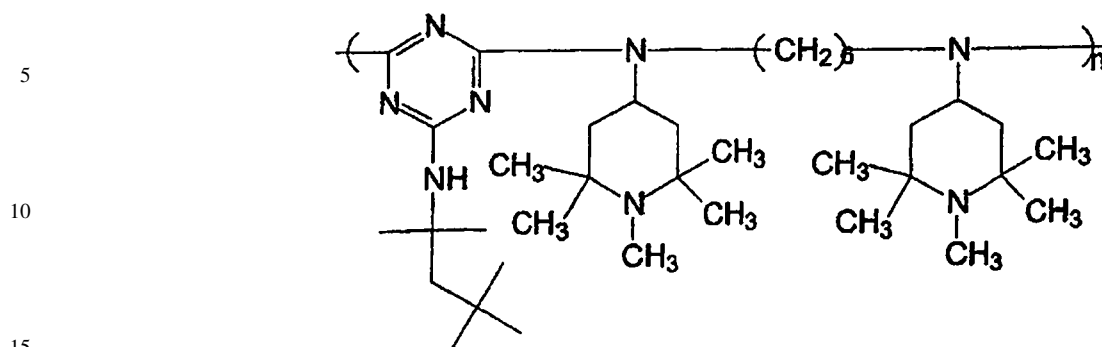
en la que n tiene un valor de 2 a 20;

15)



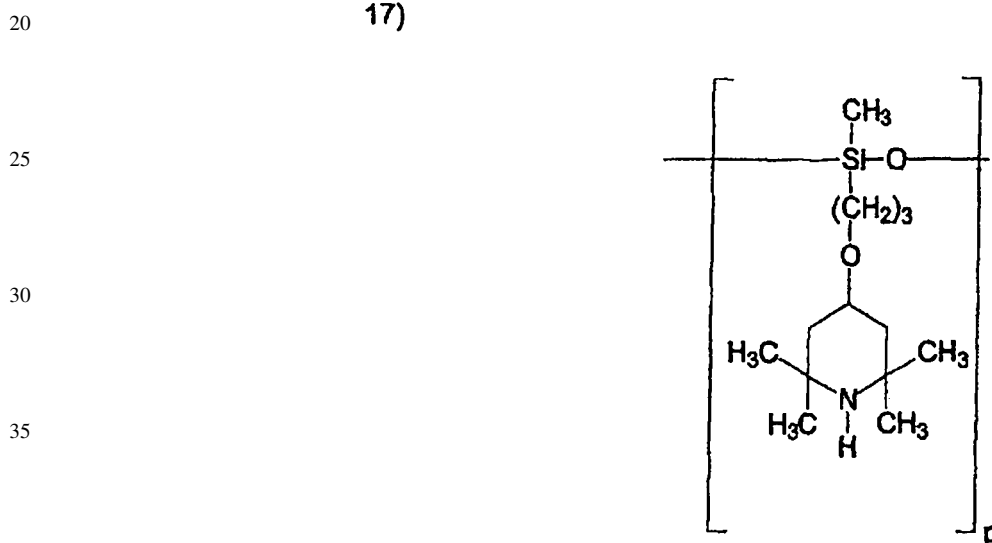
en la que n tiene un valor de 2 a 20;

16)



en la que n tiene un valor de 2 a 20;

17)



en la que p tiene un valor que varía de 1 a 20,

5. Una composición de acuerdo con la reivindicación 2, en la que la amina con impedimentos a) se elige entre el grupo constituido por:

1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinol, 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinol, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato; bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato;

poli[6-morfolino-1,3,5-triazin-2,4-diil]-[(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)imino]hexameten[(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil-imino)] donde el número de unidades repetitivas varía de 2 a 20;

1,5,8,12-tetraquis[4,6-bis(N-butyl-N-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilamino)-1,3,5-triazin-2-il]-1,5,8,12-tetraazododecano;

poli[[6-[(1,1,3,3-tetrametilbutil)amino]-1,3,5-triazin-2,4-diil]-[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]hexameten[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil-imino)]], donde el número de unidades repetitivas varía de 2 a 20,

polimetil-propil-3-oxi-(4 (2,2,6,6-tetrametil)piperidinil)siloxano, donde el número de unidades repetitivas varía de 1 a 20,

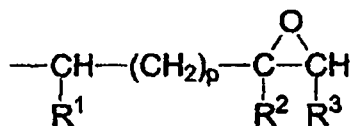
copolímero de N-(tetrametil-4-piperidinil)meleimida y α -olefina C_{20} - C_{24} , donde el número de unidades repetitivas varía de 1 a 25.

6. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que en dicho perclorato b) dicho M^+ se elige entre el grupo constituido por Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} y Zn^{2+} .

ES 2 273 085 T3

7. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 6, en las que, el perclorato b) se elige entre el grupo constituido por: perclorato sódico, perclorato de magnesio, perclorato cálcico.

8. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 1, en las que el compuesto epóxido terminal c) contiene al menos un radical epóxido de fórmula (5):



(5)

en la que R¹ y R³ son ambos hidrógeno, R² es hidrógeno o metilo, y n es igual a 0, o en la que R¹ y R³ son juntos -CH₂-CH₂- o -CH₂-CH₂-CH₂-, R² es hidrógeno, y n es 0 o 1, y este epóxido se une directamente a átomos de carbono, oxígeno, nitrógeno, o azufre.

9. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 8, en las que el compuesto epóxido terminal se elige entre el grupo constituido por: diglicidil éteres de bisfenol A líquidos y sólidos; diglicidil éteres de bisfenol F líquidos; tereftalato líquido, trimelitato glicidil éteres de ácidos carboxílicos y resinas epoxi heterocíclicas sólidas.

10. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 9, en las que el compuesto epóxido terminal se elige entre el grupo constituido por: diglicidil éteres de bisfenol A líquidos; resinas epoxi de heterociclos, tales como triglicidiliscianurato, y el glicidil éter de tereftalato y trimelitato.

11. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende, además de una amina con impedimentos estéricos, un perclorato y un compuesto epóxido terminal, al menos un compuesto elegido entre el grupo constituido por: d) jabones metálicos, e) fosfitos orgánicos, f) antioxidantes, g) co-estabilizadores orgánicos (β -dicetonas y dihidropiridinas o polidihidropiridinas y derivados de uracilo), h) polialcoholes, i) zeolitas e hidrotalcitas, j) hidratos y óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos.

12. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende de 0,05 a 1,0 partes en peso, preferiblemente de 0,1 a 0,5 partes en peso, de amina con impedimentos por 100 partes en peso de PVC; de 0,05 a 1,0 partes en peso, preferiblemente de 0,1 a 0,5 partes en peso, de perclorato por 100 partes en peso de PVC; de 0,5 a 8,0 partes en peso, preferiblemente de 1,0 a 4,0 partes en peso, de compuesto epóxido terminal por 100 partes en peso de PVC.

13. Una composición de acuerdo con la reivindicación 12, que comprende adicionalmente al menos un compuesto elegido entre el grupo constituido por: de 0,05 a 1,0 partes en peso preferiblemente de 0,1 a 0,5 partes en peso, de jabón metálico por 100 partes en peso de PVC; de 0,3 a 3,0 partes en peso, preferiblemente de 0,5 a 2,0 partes en peso, de fosfito por 100 partes en peso de PVC; de 0,05 a 0,8 partes en peso, preferiblemente de 0,1 a 0,4 partes en peso, de antioxidante orgánico por 100 partes en peso de PVC; de 0,05 a 0,8 partes en peso, preferiblemente de 0,1 a 0,4 partes en peso, de co-estabilizador orgánico por 100 partes en peso de PVC; de 0,05 a 1,0 partes en peso, preferiblemente de 0,1 a 0,3 partes en peso, de polioles por 100 partes en peso de PVC; de 0,1 a 3,0 partes en peso, preferiblemente de 0,3 a 1,0 partes en peso, de hidrotalcitas o zeolitas por 100 partes en peso de PVC; de 0,05 a 1,0 partes en peso, preferiblemente de 0,1 a 0,3 partes en peso, de óxidos o hidratos de metales alcalinos o alcalinotérreos por 100 partes en peso de PVC.

14. Resinas halogenadas en formulación plastificada que comprenden la composición de acuerdo con la reivindicación 1.

15. Policloruro de vinilo en formulación plastificada (PVC flexible), que comprenden la composición de acuerdo con la reivindicación 1.

16. Un PVC flexible de acuerdo con la reivindicación 15, que comprende de 0,05 a 1,0 partes en peso, preferiblemente de 0,1 a 0,5 partes en peso, de amina con impedimentos por 100 partes en peso de PVC; de 0,05 a 1,0 partes en peso, preferiblemente de 0,1 a 0,5 partes en peso, de perclorato por 100 partes en peso de PVC; de 0,5 a 8,0 partes en peso, preferiblemente de 1,0 a 4,0 partes en peso, de compuesto epóxido terminal por 100 partes en peso de PVC.

17. El PVC flexible de acuerdo con la reivindicación 16, que comprende también al menos un compuesto elegido entre el grupo constituido por: de 0,05 a 1,0 partes en peso, preferiblemente de 0,1 a 0,5 partes en peso, de jabón metálico por 100 partes en peso de PVC; de 0,3 a 3,0 partes en peso, preferiblemente de 0,5 a 2,0 partes en peso, de fosfito por 100 partes en peso de PVC; de 0,05 a 0,8 partes en peso, preferiblemente de 0,1 a 0,4 partes en peso, de antioxidante orgánico por 100 partes en peso de PVC; de 0,05 a 0,8 partes en peso, preferiblemente de 0,1 a 0,4 partes en peso, de co-estabilizador orgánico por 100 partes en peso de PVC; de 0,05 a 1,0 partes en peso, preferiblemente

ES 2 273 085 T3

de 0,1 a 0,3 partes en peso, de polioles por 100 partes en peso de PVC; de 0,1 a 3,0 partes en peso, preferiblemente de 0,3 a 1,0 partes en peso, de hidrotalcitas o zeolitas por 100 partes en peso de PVC; de 0,05 a 1,0 partes en peso, preferiblemente de 0,1 a 0,3 partes en peso, de óxidos o hidratos de metales alcalinos o alcalinotérreos por 100 partes en peso de PVC.

5

18. El PVC flexible de acuerdo con la reivindicación 15, en el que el contenido de plastificante entre 5 y 120 partes en peso por 100 partes en peso de PVC, preferiblemente entre 20 y 70 partes en peso por 100 partes en peso de PVC.

10

15

20

25

30

35

40

45

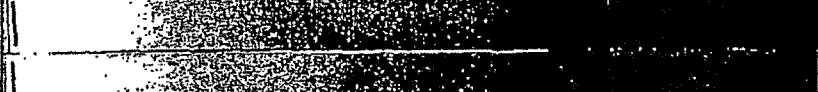
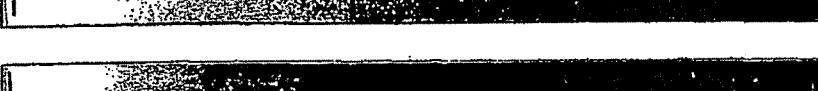
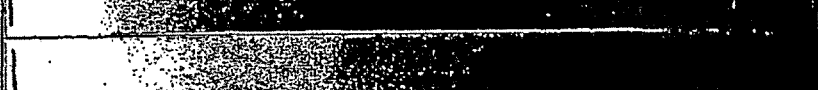
50

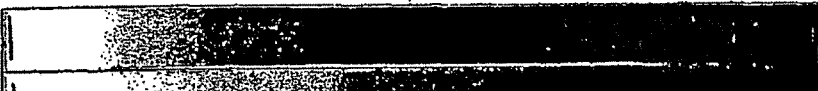
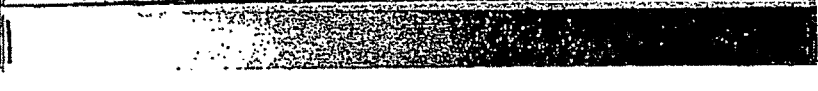
55

60

65

Fig 1

	6
	7
	8
	9
	10
	11
	1

	12
	13
	14
	2
	15
	16
	17
	3

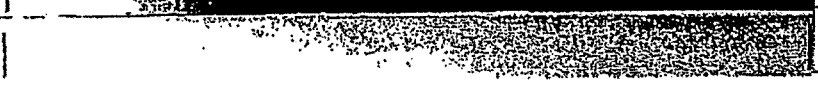
	18
	19
	20
	4
	21
	22
	23
	5

Fig. 2

0	85'
	29
	30
	31
	32
	33
	34
	24

	35
	36
	37
	25
	38
	39
	40
	26

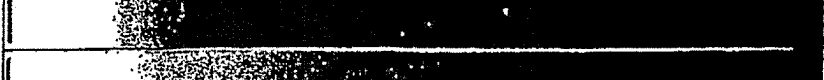
	41
	42
	43
	27
	44
	45
	46
	28

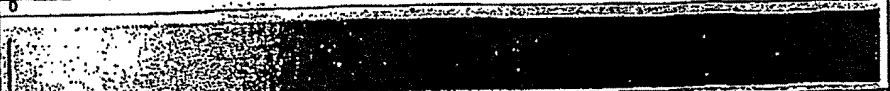
Fig. 3

0	89	
		1
		47
		48
		49
		50

0	89	
		2
		51
		52
		53
		54

0	89	
		3
		55
		56
		57
		58

Fig. 4

0	85
	4
	59
	60
	61
	62

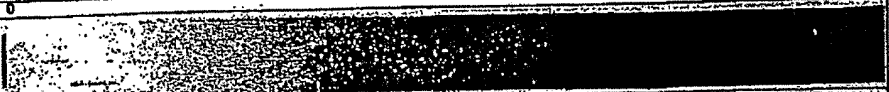
0	85
	5
	63
	64
	65
	66

Fig. 5

	67
	72
	77
	82
	68
	73
	78
	83
	69
	74
	79
	84
	70
	75
	80
	85
	71
	76
	81
	86

Fig. 6

0	86	
	87	
	88	
	89	
	90	
	91	

0	92	
	93	

Fig. 7

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
									
									

Figura 8

