

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 928 341**

51 Int. Cl.:

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 5/07 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.05.2016** **E 16169290 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.07.2022** **EP 3243869**

54 Título: **Composiciones y productos para estabilizar polímeros que contienen halógeno**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
17.11.2022

73 Titular/es:

REAGENS S.P.A. (100.0%)
Via Codronchi, 4
40016 S. Giorgio Di Piano, IT

72 Inventor/es:

GARDI, STEFANO;
SARTI, GIANFRANCO;
BARBIERI, MARCO y
BERNA, MARIO

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 928 341 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

Composiciones y productos para estabilizar polímeros que contienen halógeno

Campo de la invención

5 La invención se refiere a una composición/producto para estabilizar polímeros que contienen halógeno, en particular poli(cloruro de vinilo) en formulaciones rígidas, semirrígidas y plastificadas.

Estado de la Técnica

10 Es conocido procesar polímeros que contienen halógeno a altas temperaturas para producir artículos finales de interés. Sin embargo, las temperaturas implicadas pueden causar una reacción de deshidrocloración que da lugar a la degradación del polímero, lo que da como resultado un cambio de color y una pérdida de las propiedades físicas y químicas del polímero.

Por lo tanto, es de fundamental importancia estabilizar los polímeros que contienen halógeno tales como el PVC. Para este propósito, se usan mezclas de productos que contienen estabilizantes primarios, secundarios y coestabilizantes como se describe en H. Zweifel, *Plastics Additives Handbook* 5th Ed., Hanser, 2000.

15 Las sales metálicas de acetilacetato son ampliamente conocidas por proporcionar un buen color inicial al PVC durante el procesamiento, pero provocan el fenómeno de "aguas rojas" en los procedimientos de extrusión en los que se aplica ventilación por medio de bombas de vacío de anillo líquido fabricadas en acero con bajo contenido de carbono. Esta coloración roja del agua se debe a la complejación de iones hierro por la acetilacetona, proveniente de la degradación de las sales metálicas de acetilacetato.

20 Los acetilacetatos de hierro resultantes aumentan la demanda química de oxígeno (DQO) de las aguas, lo que genera problemas medioambientales.

25 Las 1,3-dicetonas, tales como el dibenzoilmetano (DBM) o el estearoilbenzoilmetano (SBM), son posibles alternativas a las sales metálicas de acetilacetato que no desencadenan el fenómeno de las "aguas rojas". Sin embargo, algunas 1,3-dicetonas (por ejemplo, DBM) provocan el fenómeno de "depósitos rojos" en la boquilla en los procedimientos de extrusión en los que la boquilla está hecha de acero con bajo contenido de carbono. Otras 1,3-dicetonas (por ejemplo, SBM) no son lo suficientemente efectivas en la estabilización de PVC.

30 Se usa óxido de zinc (véase el documento US 4221687) en combinación con 1,3-dicetonas, pero su uso está restringido: según el presente Reglamento EC 1272/2008, una carga superior al 0.25% peso/peso proporciona mezclas peligrosas que son dañinas para la vida acuática con efectos duraderos. Además, su uso en altas cargas conduce a una estabilidad térmica a largo plazo reducida indeseable, que es evidente como un oscurecimiento repentino del artículo durante el procesamiento.

Los hidróxidos de calcio y magnesio también se usan en combinación con 1,3-dicetonas (véase, por ejemplo, el documento EP 1613696), pero su uso es limitado ya que confieren un color rojizo a los artículos finales (medido en términos de un valor a^* demasiado alto en el espacio colorimétrico del sistema CIELAB 1976), afectando negativamente su apariencia.

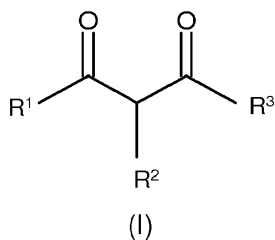
35 Las sales neutras de 1,3-dicetonas, tales como dibenzoilmetano de zinc, son una posible alternativa que no desencadena el fenómeno de las "aguas rojas" y limita el de los "depósitos rojos". Sin embargo, incluso estos tipos de estabilizantes no son capaces de evitar completamente el fenómeno de los "depósitos rojos". Además, su dispersabilidad en la matriz polimérica es difícil, provocando de este modo "picaduras" en la superficie de los artículos extruidos finales.

40 El objetivo de la invención es proporcionar un estabilizante eficiente, bien dispersable y más seguro para polímeros que contienen halógeno, que no desencadene fenómenos de "aguas rojas" ni de "depósitos rojos" tras la extrusión.

Sumario de la invención

45 Los inventores ahora han descubierto sorprendentemente que una combinación de 1,3-dicetona y un compuesto metálico puede reemplazar a acetilacetatos y 1,3-dicetonas, proporcionando una estabilización similar o mejor de los polímeros que contienen halógeno, evitando al mismo tiempo "aguas rojas" y "depósitos rojos" tras la extrusión de dichos polímeros.

En un primer aspecto de la misma, la invención se refiere a una composición para estabilizar polímeros que contienen halógeno, que comprende un componente A que es un compuesto 1,3-dicetona de fórmula (I)



en la que:

R¹ y R³, independientemente uno de otro, son alquilo de C₂-C₂₂; hidroxi-alquilo de C₅-C₁₀; alquenilo de C₃-C₇; fenilo; fenilo sustituido con un sustituyente seleccionado de OH, alquilo de C₁-C₄ o halógeno-alquilo de C₁-C₄; fenil-alquilo de C₇-C₁₀; cicloalquilo de C₅-C₁₂; cicloalquilo de C₅-C₁₂ sustituido con alquilo de C₁-C₄;

R² se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo de C₁-C₈, alquenilo de C₃-C₇, (alquil de C₂-C₁₂)-fenilo, (alquil de C₇-C₁₂)-fenilo y alquilo de C₇-C₁₀,

o su sal de un metal M seleccionado de Zn, Mg y Ca,

y

un componente B que es un compuesto de metal M seleccionado del grupo que consiste en ZnO, Mg(OH)₂ y Ca(OH)₂,

en la que el compuesto 1,3-dicetona de fórmula (I) se selecciona del grupo que consiste en estearoilbenzoilmetano, ácido dehidroacético (3-acetil-2-hidroxi-6-metil-4H-piran-4-ona) y dibenzoilmetano (DBM), y

en la que la relación molar entre M y el compuesto de 1,3-dicetona está en el intervalo de 1.1:2 a 5.0:2.

Por consiguiente, en una primera realización, la invención se refiere a una composición que comprende un compuesto 1,3-dicetona de fórmula (I) como componente A y un compuesto de metal M seleccionado del grupo que consiste en ZnO, Mg(OH)₂ y Ca(OH)₂ como componente B, en el que la relación molar entre M y el compuesto 1,3-dicetona está en el intervalo de 1.1:2 a 5.0:2.

Por consiguiente, en una segunda realización, la invención se refiere a una composición que comprende una sal de un metal M seleccionado de Zn, Mg y Ca de un compuesto 1,3-dicetona de fórmula (I) como componente A y un compuesto de metal M seleccionado del grupo compuesto por ZnO, Mg(OH)₂ y Ca(OH)₂ como componente B, en el que la relación molar entre M y el compuesto 1,3-dicetona está en el intervalo de 1.1:2 a 5.0:2. En la segunda realización de la invención, la composición proporciona una reducción más efectiva de los "depósitos rojos".

En ambas realizaciones de la invención, preferiblemente en la segunda y preferida realización de la invención, la composición, junto con los componentes A y B, comprende un componente C, que es un éster y/o éster parcial de ácidos carboxílicos de cadena lineal saturada de C₁₂-C₃₄ o un alcohol de C₈-C₂₂, y/o un componente D, que es una sal de zinc de ácidos carboxílicos saturados de cadena lineal de C₈-C₂₂.

La composición según esta realización preferida tiene una dispersabilidad óptima en la matriz de polímero que contiene halógeno.

En otro aspecto la invención se refiere a un procedimiento para preparar la composición de la segunda realización de la invención que comprende las etapas de:

a) cargar y fundir el compuesto 1,3-dicetona de fórmula (I);

b) añadir el componente B a la masa fundida de la etapa a);

d) calentar el producto de la etapa b) a una temperatura en el intervalo de 70 a 100 °C, retirando de este modo el agua del producto.

Preferiblemente y ventajosamente, los componentes C y D se añaden juntos al componente B en la etapa b) para preparar la composición estabilizante de la segunda realización, dando de este modo la composición estabilizante más preferida de la invención. Sin estar vinculados a ninguna teoría, los inventores han observado de hecho que los componentes reaccionantes, el compuesto 1,3-dicetona de fórmula (I) y el componente B a una temperatura en el intervalo de 70°C a 100°C en presencia de los componentes C y D permiten obtener la composición estabilizante de la segunda realización en forma de producto estabilizante. Dicho producto tiene una dispersión mejorada en la resina final cuando se añade, proporcionando una buena calidad superficial del artículo extruido.

La composición de la segunda realización de la invención obtenida con la adición en la etapa b) de también los componentes C y D, es un nuevo producto estabilizante que tiene una viscosidad definida a 120°C, es decir, de 3 a 100 mPas, preferiblemente de 5 a 50 mPas y, más preferiblemente, de 7 mPas. La viscosidad del producto

estabilizante se midió a 120°C con un viscosímetro para viscosidad dinámica HAAKE RS50 Rheostress equipado con un rotor de 55 mm de alto y 41 mm de diámetro y a una velocidad de alrededor de 400 rpm.

En su último aspecto, la invención se refiere a una resina en formulación rígida, semirrígida o plastificada, que comprende un polímero que contiene halógeno y una composición estabilizante o un producto estabilizante como se describe anteriormente.

Descripción detallada de la invención

Como se usa en la presente invención:

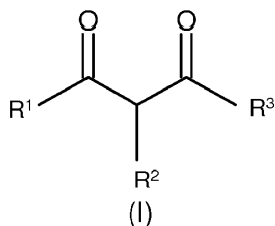
- la expresión "polímero que contiene halógeno" quiere decir poli(haluros de vinilo), incluidos los polímeros de cloruro de vinilo; más preferiblemente, el polímero que contiene halógeno es poli(cloruro de vinilo) (PVC) o poli(cloruro de vinilo) clorado (C-PVC);

- el término "resina" quiere decir una composición final obtenida mediante la adición de una composición o producto de la invención (y posiblemente otros aditivos) a un polímero que contiene halógeno;

- la expresión "resina halogenada en una formulación rígida" quiere decir una formulación de polímero que contiene halógeno sustancialmente libre de compuestos plastificantes; y

- la expresión "resina halogenada en una formulación plastificada" quiere decir una formulación de polímero que contiene halógeno con compuestos plastificantes añadidos.

La invención se refiere por consiguiente a una composición para estabilizar polímeros que contienen halógeno, que comprende un componente A que es un compuesto 1,3-dicetona de fórmula (I)



en la que:

R¹ y R³, independientemente uno de otro, son alquilo de C₂-C₂₂; hidroxi-alquilo de C₅-C₁₀; alqueno de C₃-C₇; fenilo; fenilo sustituido con un sustituyente seleccionado de OH, alquilo de C₁-C₄ o halógeno-alquilo de C₁-C₄; fenil-alquilo de C₇-C₁₀; cicloalquilo de C₅-C₁₂; cicloalquilo de C₅-C₁₂ sustituido con alquilo de C₁-C₄;

R² se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo de C₁-C₈, alqueno de C₃-C₇, (alquil de C₂-C₁₂)-fenilo, (alquil de C₇-C₁₂)-fenilo y alquilo de C₇-C₁₀,

o su sal de un metal M seleccionado de Zn, Mg y Ca,

y

un componente B que es un compuesto de metal M seleccionado del grupo que consiste en ZnO, Mg(OH)₂ y Ca(OH)₂,

en la que el compuesto 1,3-dicetona de fórmula (I) se selecciona del grupo que consiste en estearoilbenzoilmetano, ácido dehidroacético (3-acetil-2-hidroxi-6-metil-4H-piran-4-ona) y dibenzoilmetano (DBM), y

en la que la relación molar entre M y el compuesto 1,3-dicetona está entre 1.1:2 y 5.0:2.

Por consiguiente, en una primera realización, la invención se refiere a una composición que comprende un compuesto 1,3-dicetona de fórmula (I) como componente A y un compuesto de metal M seleccionado del grupo que consiste en ZnO, Mg(OH)₂ y Ca(OH)₂ como componente B, en la que la relación molar entre M y el compuesto 1,3-dicetona está en el intervalo de 1.1:2 a 5.0:2.

Por consiguiente, en una segunda realización, la invención se refiere a una composición que comprende una sal de un metal M seleccionado de Zn, Mg y Ca de un compuesto 1,3-dicetona de fórmula (I) como componente A y un compuesto de metal M seleccionado del grupo compuesto por ZnO, Mg(OH)₂ y Ca(OH)₂ como componente B, en la que la relación molar entre M y el compuesto 1,3-dicetona está en el intervalo de 1.1:2 a 5.0:2. Los aspectos preferidos para la primera realización son los mismos para la segunda realización de la invención.

En la composición estabilizante de la invención, la relación molar entre M y el compuesto 1,3-dicetona está en el intervalo de 1.1:2 a 5.0:2.

La relación molar entre M y el compuesto 1,3-dicetona está preferiblemente en el intervalo de 1.1:2 a 1.5:2, y es más preferiblemente 1.3:2.

El compuesto 1,3-dicetona preferido de fórmula (I) presente en la composición de la presente invención es dibenzoilmetano (DBM).

- 5 La composición de la invención puede comprender además opcionalmente uno o ambos componentes C y D, que mejoran la dispersión en el polímero que comprende halógeno de la composición estabilizante.

El componente opcional C es un éster y/o éster parcial de ácidos carboxílicos de C₁₂-C₃₄ de cadena lineal saturados o un alcohol de C₈-C₂₂; el componente C preferido es diestearato de etilenglicol.

- 10 El componente opcional D es una sal de zinc de ácidos carboxílicos de cadena lineal C₈-C₂₂ saturados; el componente D preferido es estearato de zinc.

La presencia de ambos componentes C y D en la segunda realización de la invención, específicamente en la etapa b) en particular ésteres de ácidos grasos de C₁₆-C₁₈ (C), más preferiblemente ésteres de ácidos grasos de C₁₆-C₁₈ con etilenglicol y estearato de zinc (D) mejora la dispersión, cuando la composición se usa en la resina final.

- 15 En otro aspecto la invención se refiere a un procedimiento para preparar la composición de la segunda realización de la invención que comprende las etapas de:

- a) cargar y fundir el compuesto 1,3-dicetona de fórmula (I);
- b) añadir el componente B a la masa fundida de la etapa a);
- d) calentar el producto de la etapa b) a una temperatura en el intervalo de 70 a 100 C, retirando de este modo el agua del producto.

- 20 Preferiblemente, la composición de la segunda realización se puede preparar según el siguiente método:

- a) el compuesto 1,3-dicetona de fórmula (I) se carga primero en un reactor y se funde;
- b) luego se añade lentamente el componente B al compuesto 1,3-dicetona;
- c) se deja homogeneizar los componentes durante un período de entre 5 minutos y 1 hora;
- d) los dos componentes se calientan luego a una temperatura entre alrededor de 70 y 100 C, durante un tiempo entre 0.5 y 2 horas;
- e) el agua generada durante la reacción se retira al vacío, calentando la mezcla a una temperatura de alrededor de 100 C;
- f) luego se deja enfriar la composición resultante a temperatura ambiente, se homogeneiza durante un tiempo entre 15 minutos y 1 hora, y se muele.

- 30 Más preferiblemente, los componentes C y D se añaden juntos al componente B en la etapa b) para preparar la composición estabilizante de la segunda realización, dando de este modo la composición estabilizante más preferida de la invención. Sin estar vinculados a ninguna teoría, los inventores han observado de hecho que los componentes reaccionantes, el compuesto 1,3-dicetona de fórmula (I) y el componente B a una temperatura en el intervalo de 70°C a 100°C en presencia de los componentes C y D permiten obtener la composición estabilizante de la segunda
35 realización en forma de producto estabilizante. Dicho producto tiene una dispersión mejorada en la resina final cuando se añade, proporcionando una buena calidad superficial del artículo extruido. La presencia de ambos componentes C y D en el procedimiento de preparación de la segunda realización de la invención, específicamente en la etapa b) en particular ésteres de ácidos grasos de C₁₆-C₁₈ (C), más preferiblemente ésteres de ácidos grasos de C₁₆-C₁₈ con etilenglicol y estearato de zinc (D) mejora aún más la dispersión.

- 40 La composición de la segunda realización de la invención obtenida con la adición en la etapa b) también de los componentes C y D, es un nuevo producto estabilizante que tiene una viscosidad definida a 120°C, es decir, de 3 a 100 mPas, preferiblemente de 5 a 50 mPas y, más preferiblemente, de 7 mPas. La viscosidad del producto estabilizante se midió a 120°C con un viscosímetro para viscosidad dinámica: HAAKE RS50 Rheostress equipado con un rotor de 55 mm de alto y 41 mm de diámetro y a una velocidad de alrededor de 400 rpm. La composición de la
45 segunda realización también con los componentes C y D añadidos durante la preparación de la segunda realización de la invención, es el producto estabilizante de la invención, que permite la producción de gránulos libres de polvo inhalable.

En otro aspecto, la invención se refiere a una resina halogenada en formulación rígida que comprende un polímero que contiene halógeno y la composición estabilizante o el producto estabilizante según la invención.

- 50 En otro aspecto más, la invención se refiere a una resina halogenada en formulación plastificada semirrígida que

comprende un polímero que contiene halógeno, al menos una sustancia plastificante y la composición estabilizante o el producto estabilizante según la invención.

En una realización preferida, el polímero que contiene halógeno es poli(cloruro de vinilo) (PVC) o poli(cloruro de vinilo) clorado (C-PVC).

- 5 El componente A es de 0.008 a 8 partes en peso, preferiblemente de 0.08 a 0.4 por 100 partes en peso por 100 partes de polímero.

El componente B es de 0.002 a 2 partes en peso, preferiblemente de 0.02 a 0.1 por 100 partes en peso por 100 partes de polímero.

- 10 Componente C de 0.00 a 25 partes en peso, preferiblemente de 0.25 a 1.2 por 100 partes en peso por 100 partes de polímero.

Componente D de 0.00 a 9 partes en peso, preferiblemente de 0.09 a 0.5 por 100 partes en peso por 100 partes de polímero.

- 15 La resina final también puede comprender uno o más agentes excipientes estabilizantes y coestabilizantes convencionales seleccionados del grupo que consiste en jabones metálicos, compuestos organoestánicos, percloratos y perfluoroalcanosulfonatos, adipato de sodio, antioxidantes, alcanolaminas, zeolitas e hidrotalcitas, polialcoholes, fosfitos orgánicos, ésteres de ácido β -aminocrotónico y coestabilizantes orgánicos tales como dihidropiridinas, polidihidropiridinas y derivados de uracilo.

- 20 Estos excipientes estabilizantes y coestabilizantes se pueden añadir a la composición/producto de la invención o, preferiblemente, se añaden posteriormente al polímero que contiene halógeno en la resina final en formulación rígida, semirrígida o plastificada.

El excipiente estabilizante está contenido preferiblemente en la composición estabilizante de la invención en una cantidad entre 0.05 y 5 partes en peso por 100 partes de polímero que contiene halógeno.

Los siguientes pueden citarse como ejemplos no limitantes de excipientes estabilizantes:

Jabones metálicos

- 25 Todos los jabones metálicos conocidos para uso como estabilizantes de poli(cloruro de vinilo) (PVC) son adecuados para la invención. Estos son sales orgánicas de sodio, litio, potasio, calcio, magnesio y aluminio de carboxilatos alifáticos de C_2 - C_{22} saturados, carboxilatos alifáticos de C_2 - C_{22} insaturados, carboxilatos alifáticos de C_2 - C_{22} saturados sustituidos con al menos un grupo OH, o cuya cadena esté interrumpida por al menos un átomo de oxígeno (oxiácidos),
- 30 carboxilatos cíclicos o bicíclicos que contengan de 5 a 22 átomos de carbono, fenilcarboxilatos, no sustituidos o sustituidos con al menos un grupo OH y/o sustituidos con alquilo de C_1 - C_{16} , naftilcarboxilatos, no sustituidos o sustituidos con al menos un grupo OH y/o sustituido con alquilo de C_1 - C_{16} , fenil-alquil de C_1 - C_{16} -carboxilatos, naftil-alquil de C_1 - C_{16} -carboxilatos, o fenolatos, no sustituidos o sustituidos con alquilo de C_1 - C_{12}

- 35 Entre estos, se pueden citar los siguientes: sales metálicas de ácidos carboxílicos monovalentes tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido hexanoico, ácido n-heptanoico, ácido octanoico, ácido neodecanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido nonanoico, ácido decanoico, ácido undecanoico, ácido dodecanoico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido láurico, ácido isoesteárico, ácido esteárico, ácido 12-hidroxiesteárico, ácido 9,10-dihidroxiesteárico, ácido oleico, ácido 3,6-dioxaheptanoico, ácido 3,6,9-trioxadecanoico, ácido behénico, ácido benzoico, ácido p-terc-butilbenzoico, ácido dimetilhidroxibenzoico, ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoico, ácido toluico (metilbenzoico), ácido dimetilbenzoico, ácido etilbenzoico, ácido n-propilbenzoico, ácido salicílico, ácido p-terc-octilsalicílico y ácido sórbico; sales metálicas de ácidos carboxílicos bivalentes o
- 40 monoesterificados tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adipico, ácido fumárico, ácido pentano-1,5-dicarboxílico, ácido hexano-1,6-dicarboxílico, ácido heptano-1,7-dicarboxílico, ácido octano-1,8-dicarboxílico, ácido 3,6,9-trioxadecano-1,10-dicarboxílico, ácido láctico, ácido malónico, ácido maleico, ácido tartárico, ácido oxálico, ácido salicílico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido hidroxiftálico y los
- 45 diésteres o triésteres de ácidos carboxílicos trivalentes o tetravalentes tales como ácido hemimelítico, ácido trimelítico, ácido piromelítico, ácido cítrico y sales metálicas de ácido fosfórico mono- o di-esterificado o ácido fosforoso monoesterificado como se describe en el documento JP 3275570; y ácidos colofónicos (ácidos de colofonia tales como el ácido abiético) y carboxilatos superbásicos.

- 50 Los jabones metálicos preferidos en la presente invención son carboxilatos metálicos de un ácido carboxílico que contiene de 2 a 25 átomos de carbono, siendo típicamente acetatos, benzoatos o alcanosatos, y preferiblemente alcanosatos de C_8 , estearatos, oleatos, lauratos, palmitatos, behenatos, versatos, hidroxiestearatos, dihidroxiestearatos, p-terc-butilbenzoatos y 2-etilhexanoatos.

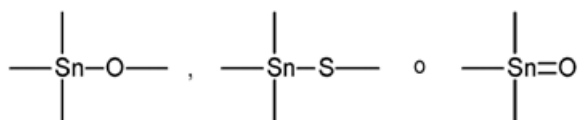
Según la invención, también se puede usar como jabones metálicos una mezcla de carboxilatos de diferente estructura. Se da preferencia a las composiciones como se describe anteriormente que contienen jabones de sodio

y/o calcio.

Las sales de Li, K, Mg, Ca, Na de los ácidos grasos antes mencionados que contienen de 2 a 25 átomos de carbono se añaden preferiblemente a la resina o a la composición/producto de la invención.

Compuestos organoestánicos

- 5 Los compuestos organoestánicos son una clase particularmente bien conocida y ampliamente usada de estabilizantes térmicos que contienen metal para polímeros de vinilo halogenados. Esta clase comprende compuestos que contienen uno o más átomos de estaño tetavalente, cada uno de los cuales tiene al menos un enlace estaño-carbono directo. Una clase preferida de estabilizantes térmicos que contienen estaño presenta uno o más átomos de estaño tetavalente, cada uno de los cuales tiene al menos un enlace directo estaño-oxígeno o estaño-azufre, es decir, que contiene los grupos:



- 15 Los compuestos organoestánicos preferidos en la invención comprenden aquellos que contienen uno o más átomos de estaño tetavalente que tienen al menos un enlace directo estaño-carbono y en los que las valencias restantes se satisfacen mediante enlaces con oxígeno o azufre, como en el caso de un resto resultante de la retirada de un hidrógeno unido al azufre de un mercaptano, mercaptoalcohol, mercaptoácido o éster de mercaptoalcohol o como en el caso de un resto resultante de la retirada de un hidrógeno unido al oxígeno de un ácido carboxílico o alcohol o ácido hidrohaleado, a condición de que al menos una valencia se satisfice mediante un enlace con oxígeno o azufre o una mezcla de los dos. Los ejemplos de compuestos de este tipo son: mercapturos de alquilestano, el producto de la reacción de un halogenuro de organoestano con un sulfuro de un metal alcalino y mercapturo, éster de mercaptoácido, mercaptoalcohol, éster de mercaptoalcohol o mezclas de los mismos. Otra clase de estabilizantes que contienen estaño que se pueden usar en la presente invención es el grupo de compuestos que no contienen azufre en los que el estaño se une a oxígeno. Este grupo incluye, a modo de ejemplo no limitante, maleato de dibutilestano, di(estearilmaleato) de dibutilestano, maleato de dioctilestano, carboxilatos de organoestano o alcóxidos de organoestano.
- 25 La composición estabilizante de la presente invención puede comprender compuestos de organoestano preferiblemente en una cantidad dentro del intervalo de 0.1 a 4 partes en peso, más preferiblemente de 0.15 a 2.0 partes en peso, por 100 partes en peso de polímero.

Estabilizantes no metálicos

- 30 Entre los estabilizantes libres de metal se pueden citar los ésteres del ácido β -aminocrotónico. Entre estos compuestos se consideran adecuados, por ejemplo, éster estearílico de ácido β -aminocrotónico, éster 1,4-butanodiol-di(ácido β -aminocrotónico), éster tio-dietanol-(ácido β -aminocrotónico).

Percloratos y perfluoroalcanosulfonatos

- 35 La composición estabilizante de polímero también puede comprender un compuesto seleccionado del grupo que consiste en $M(\text{ClO}_4)_k$ y $M(\text{FC}_3\text{SO}_3)_n$ en el que M se selecciona del grupo que consiste en H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} y NH_4^+ , y k y n son 1, 2 o 3 dependiendo de la valencia de M.

M se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} y Zn^{2+} , más preferiblemente M se selecciona del grupo que consiste en Na^+ , K^+ y Ca^{2+} , y aún más preferiblemente es sodio.

En caso de uso de un compuesto de fórmula $M(\text{CF}_3\text{SO}_3)_n$, este es preferiblemente ácido trifluorometanosulfónico o una sal de sodio del mismo, más preferiblemente trifluorometanosulfonato de sodio.

- 40 Se prefiere para los fines de la invención el uso de ácido perclórico o sales de perclorato. Estos se pueden usar en diversas formas, por ejemplo preparaciones tales como sales o disoluciones acuosas u orgánicas, soportados sobre diversos materiales tales como PVC, silicato de calcio, zeolitas o hidrotalcitas o unidos a una hidrotalcita por reacción química.

- 45 Además, los percloratos preferidos de la invención son complejos de perclorato metálico, más preferiblemente perclorato de sodio, con trietilenglicol, butildiglicol o polietilenglicol.

La composición de la invención también puede comprender otros aditivos/excipientes capaces de comportarse como coestabilizantes, seleccionados del grupo que consiste en antioxidantes, coestabilizantes orgánicos (β -dicetonas y dihidropiridinas o polidihidropiridinas, derivados del uracilo), alcanolaminas, zeolitas e hidrotalcitas, polialcoholes, hidratos y óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos y fosfitos orgánicos.

Antioxidantes

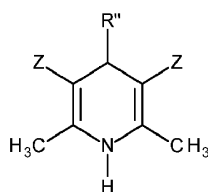
Los antioxidantes orgánicos usados en la presente invención se seleccionan de los ya conocidos como aditivos para materiales plásticos. Para los fines de la invención, se prefieren uno o más antioxidantes seleccionados del grupo que consiste en alquiliden-bisfenoles, ésteres de ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico con mono- o poli-alcoholes, ésteres del ácido β -(5-terc-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propiónico con mono- o poli-alcoholes, ésteres del ácido β -(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propiónico con mono- o poli-alcoholes. Los particularmente preferidos según la invención son el 2,2'-metileno-bis(6-terc-butil-4-metilfenol), comercialmente disponible como Lowinox® 22 M46 producido por Chemtura, y ésteres de ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico con octadecanol y con pentaeritritol, respectivamente Arenox® A76 y Arenox® A10, producidos por Reagens, y bisfenol A.

Los antioxidantes antes descritos, si están presentes, se incluyen preferiblemente en una cantidad dentro del intervalo de 0.01 a 1.0 partes en peso, más preferiblemente de 0.1 a 0.5 partes en peso, por 100 partes en peso de polímero.

Coestabilizantes orgánicos

La invención también prevé la presencia opcional de coestabilizantes orgánicos en la composición de la invención para aumentar aún más la efectividad de la composición estabilizante. Los coestabilizantes orgánicos opcionalmente presentes en la composición estabilizante de la invención son preferiblemente uno o más compuestos seleccionados de dihidropiridinas, polidihidropiridinas y derivados de uracilo.

Dihidropiridinas (DHP). Los derivados de dihidropiridina monoméricos preferidos para uso en la presente invención incluyen ésteres de ácido carboxílico de fórmula general (II):

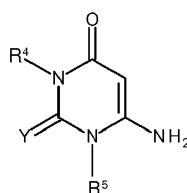


(II)

en la que Z es $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ o $\text{CO}_2(\text{n-C}_{12}\text{H}_{25})$ y R'' es hidrógeno, alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, alcoxi de $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ -carbonilo o arilo de $\text{C}_6\text{-C}_{10}$.

Particularmente preferidos son 3-bisdodeciloxycarbonil-2,6-dimetil-1,4-dihidropiridina, disponible comercialmente como Stavinox® D507 (Grupo PMC).

Derivados de uracilo. Los derivados de uracilo ventajosamente presentes en la composición de la invención se describen por la fórmula general (III):



(III)

en la que:

R_4 y R_5 son, independientemente uno del otro, hidrógeno, alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, alqueno de $\text{C}_3\text{-C}_6$, cicloalquilo de $\text{C}_5\text{-C}_8$ opcionalmente sustituido con 1 a 3 alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_4$, alcoxi de $\text{C}_1\text{-C}_4$, cicloalquilo de $\text{C}_5\text{-C}_8$ o hidroxilo o con átomos de cloro, o fenilalquilo de $\text{C}_7\text{-C}_9$ opcionalmente sustituido en el anillo de fenol con 1 a 3 alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_4$, alcoxi de $\text{C}_1\text{-C}_4$, cicloalquilo de $\text{C}_5\text{-C}_8$ o hidroxilo o con átomos de cloro; Y puede ser oxígeno o azufre.

Los ejemplos de alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_4$ son metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-, iso-, sec- o terc-butilo.

Los ejemplos de alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ son, además de los radicales antes mencionados, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, isooctilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo. Los ejemplos de alcoxi de $\text{C}_1\text{-C}_4$ son metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, isobutoxi.

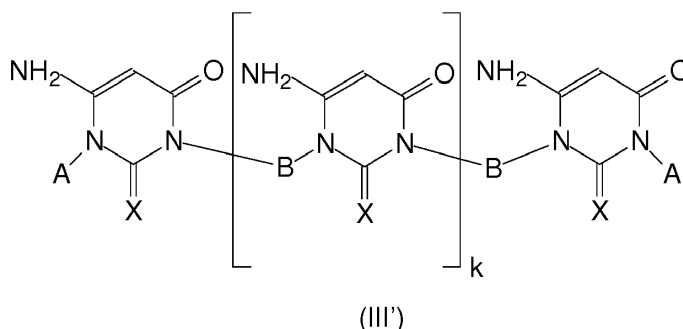
Los ejemplos de cicloalquilo de $\text{C}_5\text{-C}_8$ son ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo. Los ejemplos de fenilalquilo de $\text{C}_7\text{-C}_9$ son benzoílo, 1- o 2-feniletilo, 3-fenilpropilo, a,a-dimetilbencilo o 2-fenilisopropilo, preferiblemente bencilo. Si los grupos cicloalquilo o fenilo del radical fenilalquilo están sustituidos, entonces están sustituidos con uno o dos

sustituyentes, preferiblemente seleccionados de cloro, hidroxilo, metilo o metoxi.

Los ejemplos de alquileo de C₃-C₆ son alilo, metalilo, 1-butenilo o 1-hexanilo, preferiblemente alilo.

Se prefieren los compuestos de la fórmula anterior, en la que R⁴ y R⁵ son, cada uno independientemente del otro, alquilo de C₁-C₄ e hidrógeno; en particular, se prefiere el compuesto en el que R⁴ y R⁵ son metilo.

- 5 Entre los derivados de uracilo también pueden estar opcionalmente presentes en la composición de la invención derivados oligoméricos o poliméricos de fórmula (III'):



en la que:

A es n-octilo, n-octadecilo, oleilo, fenilo, ciclohexilo o 3-hidroxifenilo y

- 10 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

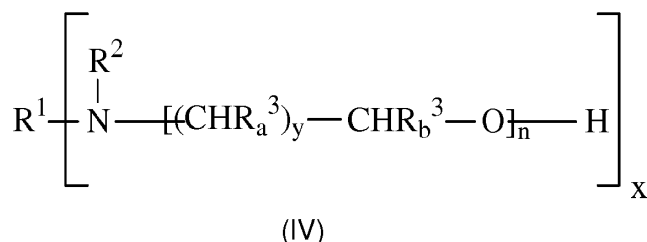
si A es fenilo y B es hexametileno, entonces X es azufre;

k varía de 0 a 17, preferiblemente de 0 a 2. Los derivados de oligómero descritos anteriormente son los preferidos en la invención.

- 15 Los coestabilizantes orgánicos antes descritos pueden estar presentes preferiblemente en una cantidad dentro del intervalo de 0.01 a 1.0 partes en peso, en particular de 0.1 a 0.5 partes en peso, por 100 partes en peso de polímero.

Alcanolaminas

Las alcanolaminas, ventajosamente presentes en la composición de la invención, son compuestos de fórmula general (IV):



20

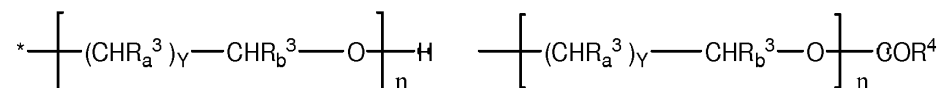
en la que

x = 1, 2, 3;

y = 1, 2, 3, 4, 5 o 6;

n es de 1 a 10

- 25 R¹ y R² son independientemente H, alquilo de C₁-C₂₂,



alquileo de C₂-C₂₀, acilo de C₂-C₁₈, cicloalquilo de C₄-C₈, que también puede estar sustituido con hidroxilo en la posición β, arilo de C₆-C₁₀, arilalquilo o alquilarilo de C₇-C₁₀, o

si $x = 1$, entonces R^1 y R^2 se puede combinar adicionalmente con nitrógeno para formar un ciclo de 4-10 átomos de carbono y opcionalmente hasta 2 heteroátomos, o

si $x = 2$, entonces R^1 también puede ser alquileo de C_2-C_{18} , que puede estar sustituido con hidroxilo en ambos átomos de carbono en β y/o puede estar interrumpido por uno o más grupos NR ;

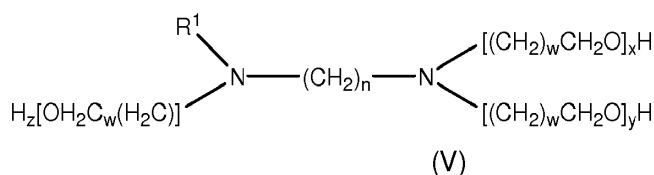
- 5 R_a^3 , R_b^3 son independientemente alquilo de C_1-C_{22} , alquenido de C_2-C_6 , arilo de C_6-C_{10} , H o CH_2-XR^5 , en la que X es oxígeno, azufre, $-O-CO-$ o $CO-O-$;

R^4 es alquilo de C_1-C_{18} , alquenido o fenilo y

R^5 es H, alquilo de C_1-C_{22} , alquenido de C_2-C_{22} , o arilo de C_6-C_{10} .

- 10 Las trialcanolaminas preferidas de fórmula general (IV) son aquellas en las que R_a^3 , R_b^3 son, cada uno independientemente del otro, H o metilo, e $y = 1$.

Otras alcanolaminas son diaminas de fórmula general (V):



en la que:

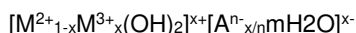
- 15 n es un número entero de 3 a 4, x, y, z son independientemente entre sí un número entero de 1 a 20, w es un número entero de 1 a 2, R^1 es un resto hidrocarbonado de C_8-C_{20} de un compuesto seleccionado del grupo que consiste en sebo, aceite de semilla de algodón, aceite de soja y aceite de coco. La diamina (V) de la invención es ventajosamente N,N,N' -tris(3-hidroxipropil)-N-coco-alquil-1,3-propanodiamina, N,N,N' -(2-hidroxietil)-N'-alquil de C_{12-18} -1,3-propanodiamina, N,N,N' -tris-(2-hidroxietil)-N-sebo-alquil-1,3-propanodiamina, N,N,N' -polioxietileno(15)-N-sebo-alquil-1,3-propanodiamina o N,N,N' -tris(2-hidroxietil)-N-coco-alquil-1,3-propanodiamina.

- 20 Los ejemplos de alcanolaminas preferidas según la fórmula general son: tri(hidroxietil)amina, tri(hidroxipropil)amina.

Las alcanolaminas antes descritas pueden estar presentes preferiblemente en una cantidad dentro del intervalo de 0.01 a 1.0 partes en peso, en particular de 0.1 a 0.5 partes en peso, por 100 partes en peso de polímero y se usan preferiblemente en combinación con percloratos y perfluoroalcanosulfonatos.

Hidrotalcitas

- 25 Las hidrotalcitas opcionalmente presentes en las composiciones de la invención se pueden describir mediante la siguiente fórmula general:



- 30 en la que M^{2+} representa al menos un catión de metal bivalente del grupo que consiste en Mg, Zn, Ni, Ca; M^{3+} representa al menos un catión de metal trivalente del grupo que consiste en Al, Fe; A^{n-} es un anión que tiene una valencia comprendida entre 1 y 4; x y m representan números positivos que satisfacen las siguientes expresiones

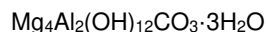
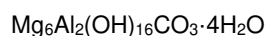
$$0.2 < x \leq 0.33 \text{ y}$$

$$m > 0.$$

En la fórmula general anterior, A^n representa un anión seleccionado del grupo que consiste en CO_3^{2-} , OH^- , HCO_3^- , ClO_4^- , NO_3^- , I^- , $[Fe(CN)_6]^{4-}$, acetato, salicilato, tartrato (bivalente) y oxalato (bivalente).

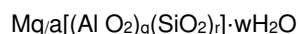
- 35 Las hidrotalcitas preferidas de la invención son aquellas en las que A^n se selecciona de CO_3^{2-} , OH^- .

Las fórmulas empíricas preferidas de hidrotalcita consideradas para la invención son:



Zeolitas

- 40 Las zeolitas opcionalmente presentes en las composiciones de la invención se pueden describir mediante la fórmula general:



en la que a es la carga del catión M,

M es un elemento del grupo de los metales alcalinos o alcalinotérreos, en particular Na, K, Mg, q es un número mayor o igual a 2,

- 5 la relación q/r es un número mayor o igual a 0.4, siendo preferiblemente un número entre 0.4 y 10.5, y w es un número entre 0 y 300.

Las zeolitas preferidas, opcionalmente presentes en la composición de la invención, se describen en "Atlas of Zeolite Structure Types", W. M. Meier y D. H. Olson, Butterworths, 3ª Edición, 1992.

- 10 Particularmente preferidas son las zeolitas que tienen un tamaño de partícula principalmente dentro del intervalo de 0.5 a 10 micrómetros.

Las zeolitas preferidas, que se conocen *per se*, tienen un diámetro de cavidad medio efectivo de 3-5 Å y pueden prepararse por métodos conocidos.

También son particularmente preferidas las zeolitas de tipo NaA, que tienen un diámetro de cavidad medio efectivo de 4 Å y, por consiguiente, se conocen como zeolitas 4A, indicadas por la fórmula:

- 15 $Na_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48} \cdot 27H_2O$

Se da preferencia particular a aquellas zeolitas que satisfacen la fórmula general antes mencionada, conocidas como zeolitas X e indicadas por la fórmula



Polialcoholes

- 20 Entre los polialcoholes, opcionalmente presentes en la composición de la invención, se prefieren los siguientes:

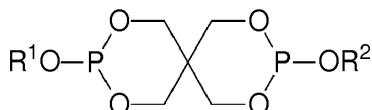
pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, bistrimetilolpropano, bistrimetiloleetano, trimetilolpropano, inosita, poli(alcohol vinílico), sorbitol, maltita, isomaltita, lactita, licasina, manitol, lactosa, leucrosa, tris(hidroxietil)isocianurato, palatinita, tetrametilolciclohexanol, tetrametilolciclopentanol, tetrametilolciclopiranol, glicerol, diglicerol, poliglicerol, tiodiglicerol o 1-0-a-D-glicopiranosil-D-manitol dihidrato.

- 25 Los más preferidos entre los polialcoholes son tris(hidroxietil)isocianurato (THEIC), pentaeritritol, dipentaeritritol, trimetilolpropano, bistrimetilolpropano, sorbitol.

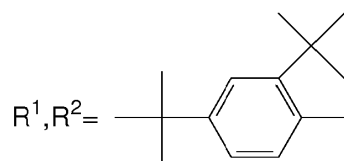
Los polialcoholes, si están presentes, lo están preferiblemente en una cantidad dentro del intervalo de 0.01 a 2 partes en peso, más preferiblemente de 0.1 a 1 parte en peso, por 100 partes en peso de polímero que contiene halógeno.

Fosfitos

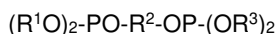
- 30 Los fosfitos, opcionalmente presentes en la composición de la invención, son preferiblemente fosfitos orgánicos de fórmula general $P(OR)_3$, en la que los radicales R son iguales o diferentes y pueden ser alquilo de C_6-C_{18} , alquenilo de C_6-C_{18} , cicloalquilo de C_5-C_7 . También se incluyen como preferidos en la invención los fosfitos ácidos de fórmula general $P(OH)_2R$, en la que los radicales R son idénticos o diferentes y se seleccionan de alquilo de C_6-C_{18} , alquenilo de C_6-C_{18} , fenilo, mono- o di-alquilfenilo, o cicloalquilo de C_5-C_7 . También pueden estar presentes en la composición
- 35 de la invención fosfitos con la siguiente fórmula general:



en la que R^1 y R^2 son iguales o diferentes y son alquilo de C_6-C_{18} , alquenilo de C_6-C_{18} , fenilo, mono- o di-alquilfenilo, o cicloalquilo de C_5-C_7 . Los preferidos de estos últimos fosfitos son aquellos en los que R^1, R^2 = estearilo o



- 40 También pueden estar presentes fosfitos con la siguiente fórmula general:



en la que R^1 y R^3 son iguales o diferentes y son alquilo de C_6-C_{18} , alqueno de C_6-C_{18} , fenilo, mono- o di-alquilfenilo, o cicloalquilo de C_5-C_7 , R^2 es alquilo, alquilo, arilo o arilalquilo.

- 5 Cada alquilo de C_6-C_{18} sustituyente presente es, por ejemplo, n-hexilo, n-octilo, n-nonilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo. Se prefieren grupos que tienen de 8 a 18 átomos de carbono.

Los fosfitos preferidos en la presente invención incluyen:

tri(isodecil)fosfito, tri(nonilfenil)fosfito, tri(isotridecil)fosfito, difenilisodecildifosfito, di(isodecil)fenildifosfito, di(nonilfenil)fosfito, tetrafenildipropilenglicoldifosfito, 4,4'-isopropilidendifenol-tetra(alcohol de C_{12-15})fosfito, bis(2,4-di-butilfenil)pentaeritritol-difosfito, diestearilpentaeritritoldifosfito.

- 10 Los fosfitos, si están presentes, están preferiblemente en una cantidad dentro del intervalo de 0.1 a 2 partes en peso, más preferiblemente de 0.2 a 0.5 partes en peso, por 100 partes en peso de polímero.

Por lo tanto, la invención se refiere a una resina halogenada que comprende la composición según la invención y un polímero que contiene halógeno.

- 15 La composición para estabilizar los polímeros que contienen halógeno de la invención proporciona a la resina halogenada resultante excelentes propiedades de estabilidad térmica, en particular una excelente estabilidad a largo plazo, y al mismo tiempo una excelente transparencia y color inicial y buena retención del mismo en la resina halogenada final. Además, la composición de la invención permite estabilizar el polímero que contiene halógeno incluso durante las etapas de procesamiento.

- 20 La resina halogenada estabilizada, preferiblemente poli(cloruro de vinilo) (PVC) estabilizado, según la presente invención, puede usarse en formulaciones para extrusión, moldeo por inyección, moldeo por soplado, calandrado, y se le puede dar forma de artículos terminados tales como fibras, cables, conductos, perfiles de ingeniería y perfiles de ventanas, tubos y conectores, películas, láminas y botellas.

La formulación de resina de la presente invención puede usarse ventajosamente en la producción de artículos transparentes y no transparentes.

- 25 La formulación de resina de la invención se puede usar para obtener artículos rígidos, semirrígidos o plastificados. Para este propósito, el polímero que contiene halógeno, preferiblemente poli(cloruro de vinilo), puede recibir sustancias plastificantes añadidas.

- 30 Los ejemplos de sustancias plastificantes preferidas, en el caso del poli(cloruro de vinilo), son ésteres de alcoholes de C_4-C_{20} tales como adipatos, ftalatos, trimelitatos, azelatos, sebacatos, benzoatos, fosfatos, compuestos epoxidados, tales como aceite de soja epoxidado, plastificantes poliméricos tales como poliésteres, poliadipatos, polifosfatos y similares. La cantidad de plastificante varía ampliamente según el uso final de la resina plastificada, estando dicha cantidad preferiblemente dentro del intervalo de 5 a 120 partes en peso por 100 partes en peso de polímero halogenado, preferiblemente poli(cloruro de vinilo) (PVC), más preferiblemente de 20 a 70 partes en peso por 100 partes en peso de polímero que contiene halógeno, preferiblemente PVC.

- 35 La resina halogenada según la invención, es decir, la formulación de la invención que comprende los polímeros que contienen halógeno, en particular el poli(cloruro de vinilo) (PVC) o el poli(cloruro de vinilo) clorado (C-PVC), también puede contener aditivos seleccionados del grupo que consiste en colorantes, pigmentos, retardantes de llama, lubricantes internos y/o externos, modificadores de impacto, adyuvantes de proceso, estabilizantes de luz y radiación ultravioleta, agentes blanqueantes fluorescentes, cargas, agentes gelificantes, agentes antiestáticos, agentes antivaho, expansores y otros aditivos para prevenir, enmascarar o reducir el deterioro causado por el calentamiento, el envejecimiento y la exposición a la luz. La invención se describe adicionalmente en la sección experimental a continuación. Estos ejemplos no limitantes proporcionan evidencia de los beneficios que se obtienen de la composición estabilizante de la invención.

Parte experimental

- 45 Los polímeros estabilizados con la composición/producto de la invención se producen y ensayan según los siguientes métodos y técnicas:

- Procedimiento de extrusión: se usa una formulación de polímero base para la extrusión usando una extrusora de dos tornillos cónica totalmente instrumentada Krauss Maffei KMD2-25L equipada con un calibrador AISI 304 al vacío. Funciona según los siguientes parámetros:

Parámetro	Valor
Velocidad del alimentador	4.5 rpm

Velocidad del tornillo	13 rpm
Temperatura del cilindro - zona 1	165°C
Temperatura del cilindro - zona 2	170°C
Temperatura del adaptador	185°C
Temperatura de la herramienta de boquilla	195°C

- "Depósitos rojos": los "depósitos rojos" aparecen como una mancha o una pequeña costra en el metal de la boquilla que se expuso al extruido de PVC fundido, una vez que se completa el proceso de extrusión y se abre la boquilla. Estos "depósitos rojos" son la evidencia visual de la corrosión de la herramienta y pueden manchar el extruido mismo. Los "depósitos rojos" en la boquilla, típicos de una alta carga de DBM, se evidenciaron visualmente en el calibrador después de 600 m de extruido. Este ensayo de evaluación de "depósitos rojos" fue representativo del procesamiento de un polímero que contiene halógeno en el que la boquilla está hecha de acero con bajo contenido de carbono. La extensión del fenómeno de los "depósitos rojos" se clasificó de acuerdo con estas categorías arbitrarias:

1: ninguna evidencia de "depósitos rojos"; este es el mejor resultado;

2: muy ligera evidencia de "depósitos rojos"; este es un resultado aceptable;

3: ligera evidencia de "depósitos rojos"; este es un resultado aceptable en la mayoría de los casos de aplicaciones industriales exigentes;

4: evidencia de "depósitos rojos"; este no es un resultado aceptable en la mayoría de los casos de aplicaciones industriales exigentes;

5: fuerte evidencia de "depósitos rojos"; este es el resultado peor e inaceptable en todas las aplicaciones industriales exigentes.

- "Aguas rojas": la coloración roja del agua se debe a la complejación de los iones hierro por las 1,3-dicetonas. Los 1,3-dicetonatos de hierro resultantes aumentan la DQO de las aguas y causan problemas medioambientales. Además, el fenómeno del "agua roja" es una evidencia más de la corrosión de las herramientas de hierro. Por estas razones, este fenómeno no es deseado. El fenómeno del "agua roja" se simuló ventilando los gases desprendidos durante un ensayo de estabilidad térmica dinámica Brabender de 5 min en 200 ml de disolución acuosa de cloruro férrico al 0.1% peso/peso y evaluando visualmente la evolución del color rojo. La estabilidad térmica dinámica antes mencionada se realizó con un reómetro de torsión Brabender PL2100/3 equipado con un cabezal mezclador de rodillos W50EH a 180°C, 50 rpm y 60 g de muestra. Este ensayo de evaluación de "depósitos de aguas rojas" fue representativo del procesamiento de un polímero que contiene halógeno en el que la ventilación se aplica por medio de bombas de vacío de anillo líquido hechas de acero con bajo contenido de carbono. La extensión del fenómeno de las "aguas rojas" se clasificó según estas categorías arbitrarias:

1: ninguna evidencia de "aguas rojas"; este es el mejor resultado sin corrosión de las herramientas y la DQO más baja;

2: muy ligera evidencia de "aguas rojas"; este es un resultado aceptable, ya que conduce a una corrosión muy leve de las herramientas y una DQO muy baja;

3: ligera evidencia de "aguas rojas"; este es un resultado aceptable en la mayoría de los casos de aplicaciones industriales exigentes, ya que conduce a una ligera corrosión de las herramientas y baja DQO;

4: evidencia de "aguas rojas"; este no es un resultado aceptable en la mayoría de los casos de aplicaciones industriales exigentes, ya que conduce a la corrosión de las herramientas y a una alta DQO;

5: fuerte evidencia de "aguas rojas"; este es el resultado peor e inaceptable en todas las aplicaciones industriales exigentes, ya que provoca una fuerte corrosión de las herramientas y una DQO muy alta.

- Demanda química de oxígeno (DQO): el ensayo de demanda química de oxígeno (DQO) se usa comúnmente para medir indirectamente la cantidad de compuestos orgánicos en el agua. La mayoría de las aplicaciones de DQO determinan la cantidad de contaminantes orgánicos que se encuentran en el agua, lo que convierte a la DQO en una medida útil de la calidad del agua. Se expresa en miligramos por litro (mg/l), que indica la masa de oxígeno consumida por litro de disolución. La DQO se midió con el KIT LCK 614 HACH LANGE para DQO usando el espectrofotómetro HACH LANGE DR 3800, en las aguas coloreadas obtenidas después del ensayo de "aguas rojas".

- Estabilidad térmica a corto plazo: la estabilidad térmica a corto plazo se evaluó en términos del color inicial de la muestra. El color se midió con un X-Rite modelo SP62. El espacio de colores "Lab" es un espacio de colores opuestos con dimensiones L* para la luminosidad y a* y b* para las dimensiones de color opuesto. Los colores opuestos

rojo/verde se representan a lo largo del eje a^* , con el verde en valores negativos de a^* y el rojo en valores positivos de a^* . Se escogió el valor umbral de $\Delta a^* \leq 6.5\%$ con respecto al estado de la técnica (por ejemplo, ejemplos comparativos basados en dibenzoilmetano en combinación con compuesto metálico en una relación molar "metal en compuesto metálico" vs. dibenzoilmetano = 1:2 mol/mol) ya que indica una variación de color máxima hacia el color rojo aceptable para las aplicaciones industriales más exigentes. Δa^* se calcula de la siguiente manera:

$$\Delta a^* = \frac{a^*_i - a^*_c}{a^*_c}$$

en la que:

a^*_i = a^* de un ejemplo de la invención;

a^*_c = a^* de un ejemplo comparativo.

- 10 Este ensayo de evaluación de la estabilidad térmica aplicado a las muestras extruidas o a las que siguen la estabilidad térmica dinámica de Brabender es representativo del procesamiento de un polímero que contiene halógeno.

- Estabilidad térmica a largo plazo: las muestras se colocaron en una rejilla dinámica de un horno Werner Mathis termostatzado a 190°C y se sometieron a calentamiento. La rejilla se movió fuera del horno a una velocidad de 0.25 cm/minuto. Se midió el tiempo hasta Delta E (DE) con respecto al color inicial superior a 20 (tiempo de oscurecimiento). La DE se evaluó con un colorímetro X-Rite modelo SP62. Según esta regla, cuanto menor sea la DE, mejor será la estabilización térmica a largo plazo.

Se eligió el valor umbral de $\Delta(\text{Time to DE} > 20) \leq 8\%$ con respecto al estado de la técnica (por ejemplo, ejemplos comparativos basados en dibenzoilmetano) ya que indica una variación máxima de estabilidad térmica a largo plazo aceptable por las más exigentes aplicaciones industriales. $\Delta(\text{Time to DE} > 20)$ se calcula de la siguiente manera:

$$\Delta(\text{Time to DE} > 20) = \frac{|(\text{Time to DE} > 20)_i - (\text{Time to DE} > 20)_c|}{(\text{Time to DE} > 20)_c}$$

en la que:

$(\text{Time to DE} > 20)_i$ = Tiempo hasta DE >20 de un ejemplo de la invención;

$\text{Time to DE} > 20_c$ = Tiempo hasta DE >20 de un ejemplo comparativo.

- 25 Este ensayo de estabilización térmica, como se realizó después de las muestras extruidas y el subsiguiente calentamiento a alta temperatura, fue representativo de la estabilización térmica a largo plazo del procesamiento de un polímero que contiene halógeno.

- Dispersión: la dispersión de los aditivos en la matriz polimérica se evalúa visualmente en las muestras extruidas comprobando la presencia de composiciones no homogéneas en forma de manchas. Este ensayo de evaluación de la estabilidad térmica fue representativo del procesamiento de un polímero que contiene halógeno. La extensión de la dispersión se clasificó según estas categorías arbitrarias:

- 1: sin evidencia de manchas
- 2: muy ligera evidencia de manchas
- 3: ligeras manchas de evidencia
- 4: evidencia de manchas

- 35 - 5: fuerte evidencia de manchas

- Evaluación de daños acuáticos a largo plazo: la Regulación EC 1272/2008, en el apartado 4.1.3.5.5.4, indica las normas para la evaluación de la toxicidad acuática de mezclas químicas. En particular, define los criterios de clasificación de una mezcla para peligros a largo plazo, basados en la suma de las concentraciones de los componentes clasificados. Los peligros acuáticos a largo plazo se clasifican en 4 categorías según el grado decreciente de daño a la vida acuática:

- Categoría 1: muy tóxica para la vida acuática con efectos duraderos
- Categoría 2: tóxica para la vida acuática con efectos duraderos
- Categoría 3: nociva para la vida acuática con efectos duraderos

- Categoría 4: puede causar efectos nocivos duraderos para la vida acuática.

Dependiendo de la concentración de sus componentes y de su clasificación, una mezcla se clasifica en consecuencia en una de las categorías antes mencionadas. Entre los componentes mencionados en los siguientes ejemplos, el óxido de zinc es el único que tiene una Clasificación Armonizada de Categoría 1 según el Anexo VI del Reglamento EC 1272/2008. Si una mezcla contiene óxido de zinc en una concentración igual o superior al 0.25% peso/peso, se clasifica en la categoría 3 (es decir, nociva para la vida acuática con efectos duraderos).

Ejemplo 1: preparación de la composición de la segunda realización de la invención

Este ejemplo se refiere a la producción de la composición estabilizante por reacción de dibenzoilmetano (componente A) con $\text{ZnO}/\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Mg}(\text{OH})_2$ (componente B) según el procedimiento descrito a continuación. Se produjeron varias composiciones, algunas de la invención y algunas no de la invención (composición comparativa). Las composiciones comparativas se identifican con un asterisco (*).

Se cargó dibenzoilmetano (DBM) en un reactor horizontal y se fundió; luego se añadió gradualmente el compuesto metálico; se empleó una cantidad fija de 56.4 g de DBM para cada uno de los ensayos de esta serie de preparaciones. Los componentes se homogeneizaron durante 15 minutos. La reacción se llevó a cabo durante 1 hora a 85 °C y el agua de reacción se retiró al vacío a 95 °C. A continuación, el producto se enfrió, se homogeneizó a temperatura ambiente durante 30 minutos y se molió.

La Tabla 1 informa de las cantidades de reactivos usados en la preparación de las diferentes composiciones; en la tabla, M representa el metal del componente B.

Los productos 3, 6, 7, 12 y 13 corresponden a valores preferidos de la relación M:DBM según la invención.

Tabla 1

Producto	Compuesto metálico	Cantidad de compuesto metálico (g)	Agua extraída (g)	Relación molar M:DBM
1*	ZnO	10.2	2.27	1.0:2
2	ZnO	11.2	2.27	1.1:2
3	ZnO	13.2	2.27	1.3:2
4*	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	9.3	4.5	1.0:2
5	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	10.3	4.5	1.1:2
6	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	11.2	4.5	1.2:2
7	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	12.1	4.5	1.3:2
8	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	42.0	4.5	4.5:2
9*	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	51.0	4.5	5.5:2
10*	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	7.3	4.5	1.0:2
11	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	8.0	4.5	1.1:2
12	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	8.75	4.5	1.2:2
13	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	9.5	4.5	1.3:2
14	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	33.0	4.5	4.5:2
15*	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	40.0	4.5	5.5:2

Ejemplo 2: preparación del producto estabilizante de la invención

Este ejemplo se refiere a la condición preferida de la invención, en la que la composición de la segunda realización de la invención se produce en mezcla con los componentes C y D de la invención, dando así el producto estabilizante de la invención.

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, con la diferencia de que los componentes C y D se añadieron a DBM al inicio de la preparación, y de que el enfriamiento final de la composición obtenida se consiguió vertiéndola sobre una placa de acero. Todas estas composiciones tenían la relación preferida Zn/DBM (mol/mol); parte del ZnO reaccionó con ácido esteárico para dar estearato de zinc.

La Tabla 2 informa de las cantidades de reactivos usados en la preparación de los diferentes productos.

Todos los productos son de la invención. En el Ejemplo 19, los componentes se hicieron reaccionar juntos en presencia tanto del éster de ácidos carboxílicos más preferido, es decir, el componente C, como de sales de zinc de ácidos carboxílicos, es decir, el Componente D (es decir, diestearato de etilenglicol y estearato de zinc).

Tabla 2

Componentes o condiciones de reacción	Producto estabilizante				
	16	17	18	19	20
ZnO (g)	13.2	13.2	13.2	21.8	21.8
DBM (g)	56.4	56.4	56.4	56.4	56.4
Ácido esteárico (g)	/	/	/	57.5	57.5
Diestearato de etilenglicol (g)	171.4	/	/	171.4	/
Alcohol hexadecílico (g)	/	171.4	/	/	/
Ftalato de diestearilo (g)	/	/	171.4	/	/
Agua extraída (g)	2.27	2.27	2.27	4.18	4.18
Relación molar Zn:DBM	1.3:2	1.3:2	1.3:2	1.3:2	1.3:2

5

Ejemplo 3

Se prepararon dos formulaciones de PVC diferentes, para ensayar las propiedades estabilizantes de las composiciones del ejemplo 1 y los productos estabilizantes del ejemplo 2.

10 Las dos formulaciones de PVC se identifican a continuación como PVC-1 y PVC-2, y se prepararon (según métodos bien conocidos por la persona experta) con los siguientes ingredientes en las cantidades indicadas:

PVC-1:

Componente	Peso (Kg)
PVC	76.7
Carbonato de calcio	10.0
Dióxido de titanio	4.0
Modificador de impacto acrílico	6.0
Estearato de zinc	0.6
Estearato de calcio	0.3
[Carbonato(2-)]hexadecahidroxibis(aluminio)hexamagnesio	0.8
Tris-(2-hidroxietil)-isocianurato	0.4
Octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato	0.2
Ácido 12-hidroxi esteárico	0.4
Cera de polietileno	0.1

PVC-2:

Componente	Peso (Kg)
PVC	100.0
Carbonato de calcio	10.0
Dióxido de titanio	4.0
Modificador de impacto acrílico	4.0
Ácido 12-hidroxiesteárico	0.6

Cera de polietileno	0.2
Estearato de zinc	0.5
Estearato de calcio	1.5

Ejemplo 4

Las propiedades estabilizantes de los productos a base de zinc de la invención se ensayaron en la resina que contiene halógeno PVC-1 preparada según el Ejemplo 3. En particular, se evaluó la capacidad para prevenir o reducir la formación de "depósitos rojos", y la evaluación del daño acuático a largo plazo.

Las composiciones/productos estabilizantes ensayados se obtuvieron añadiendo a la resina los componentes A y B de la invención por separado, es decir, las composiciones de la primera realización de la invención, o como composiciones estabilizantes 1 a 3 del Ejemplo 1 según la segunda realización de la invención. Los productos resultantes se identifican como resinas 1 a 9; las resinas que contienen composiciones estabilizantes comparativas se identifican con un asterisco.

Los resultados de los ensayos se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3

Componentes y propiedades ensayadas	Resina n.º								
	1*	2*	3	4	5	6	7	8	9*
DBM (kg)	0.50	/	/	/	0.42	0.41	/	0.28	0.25
Composición estabilizante 1 (kg)	/	0.50	0.48	/	/	/	/	/	/
Composición estabilizante 2 (kg)	/	/	/	/	/	/	0.50	/	/
Composición estabilizante 3 (kg)	/	/	/	0.50	/	/	/	/	/
ZnO (kg)	/	/	0.20	/	0.09	0.09	/	0.22	0.25
Relación molar Zn:DBM	0.0:2	1.0:2	1.3:2	1.3:2	1.3:2	1.2:2	1.1:2	4.5:2	5.5:2
Relación molar del producto estabilizante Zn:DBM	0.0:2	1.0:2	1.0:2	1.3:2	0.0:2	0.0:2	1.1:2	0.0:2	0.0:2
Calificación de "depósitos rojos"	5	4	3	1	3	3	2	2	2
Calificación de daños a la vida acuática	No	No	No	No	No	No	No	No	Sí

De este conjunto de experimentos, se puede observar lo siguiente:

- la resina 1, que usa solo DBM sin ninguna combinación con un compuesto metálico (ejemplo comparativo), da lugar a una calificación de depósitos rojos inaceptable;

- las resinas 2 y 9 (ejemplos comparativos) dan lugar a resultados inaceptables, ya sea en cuanto a calificación de depósitos rojos o calificación de daño acuático a largo plazo;

- las resinas 3 a 8 producen buenos resultados tanto en términos de calificación de depósitos rojos como de daño acuático a largo plazo. El efecto positivo sobre los "depósitos rojos" es particularmente evidente en la resina 4, usando la composición estabilizante 3, en la que todo el óxido de zinc se hizo reaccionar con DBM y la relación molar Zn/DBM tenía el valor preferido según la invención.

Ejemplo 5

En los ensayos de este Ejemplo, se evaluaron la estabilidad térmica y las propiedades de "depósito rojo" de resinas estabilizadas con productos estabilizantes que contienen calcio (tanto de la invención como comparativos). La resina base en este caso fue la resina PVC-2.

Las resinas ensayadas se obtuvieron añadiendo a las formulaciones de PVC las composiciones estabilizantes 4 a 9 del ejemplo 1. Los productos resultantes se identifican como resinas 10 a 15; las resinas que contienen productos estabilizantes comparativos se identifican con un asterisco.

Los resultados de los ensayos se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4

Componentes y propiedades ensayadas	Resina n.º					
	10*	11	12	13	14	15*
Composición estabilizante 4* (kg)	0.50	/	/	/	/	/
Composición estabilizante 5 (kg)	/	/	/	0.50	/	/
Composición estabilizante 7 (kg)	/	0.50	/	/	/	/
Composición estabilizante 6 (kg)	/	/	0.50	/	/	/
Composición estabilizante 8 (kg)	/	/	/	/	0.50	/
Composición estabilizante 9* (kg)	/	/	/	/	/	0.50
Relación molar Ca:DBM	1.0:2	1.3:2	1.2:2	1.1:2	4.5:2	5.5:2
Δa^* frente a resina 10*	0.0%	0.5%	0.5%	0.2%	6.5%	8.5%
Calificación de "depósitos rojos"	4	1	1	2	1	1

Como es evidente de los resultados dados en la Tabla, los productos estabilizantes de la invención mejoran los "depósitos rojos" y mantienen el color inicial (a^*) similar al de la resina comparativa 10* (dentro de una diferencia menor o igual a 6.5%). Las resinas 11 y 12 muestran los mejores resultados, proporcionando una baja diferencia de color inicial (a^*) con respecto a la resina comparativa 10 y el nivel mínimo de "depósitos rojos". Las resinas comparativas, por otro lado, dieron "depósitos rojos" en un grado demasiado alto (resina 10) o dieron lugar a una diferencia de color Δa^* inaceptable (resina 15).

Ejemplo 6

Se repitieron los ensayos del Ejemplo 5, con la única diferencia de que en este caso se evaluaron la estabilidad térmica y las propiedades de "depósito rojo" de resinas estabilizadas con productos que contienen magnesio.

Las resinas ensayadas se obtuvieron añadiendo a las formulaciones de PVC las composiciones estabilizantes 10 a 15 del Ejemplo 1. Los productos resultantes se identifican como resinas 16 a 21; las resinas que contienen composiciones estabilizantes comparativas se identifican con un asterisco.

Los resultados de los ensayos se resumen en la Tabla 5.

Tabla 5

Componentes y propiedades ensayadas	Resina n.º					
	16*	17	18	19	20	21*
Producto estabilizante 10* (kg)	0.50	/	/	/	/	/
Producto estabilizante 11 (kg)	/	/	/	0.50	/	/
Producto estabilizante 13 (kg)	/	0.50	/	/	/	/
Producto estabilizante 12 (kg)	/	/	0.50	/	/	/
Producto estabilizante 14 (kg)	/	/	/	/	0.50	/
Producto estabilizante 15* (kg)	/	/	/	/	/	0.50
Relación molar Mg:DBM	1.0:2	1.3:2	1.2:2	1.1:2	4.5:2	5.5:2
Δa^* frente a resina 10*	0.0%	0.5%	0.3%	0.0%	5.0%	6.6%
Calificación de "depósitos rojos"	4	1	1	2	1	1

Como es evidente de los resultados indicados en la Tabla, las composiciones estabilizantes de la invención mejoran los "depósitos rojos" y mantienen el color inicial (a^*) similar al de la resina comparativa 16* (dentro de una diferencia menor o igual a 6.5%). La resina 18 muestra los mejores resultados, proporcionando una baja diferencia de color inicial (a^*) con respecto a la resina comparativa 16 y el nivel mínimo de "depósitos rojos". Las resinas comparativas, por otro lado, dieron "depósitos rojos" en un grado demasiado alto (resina 16) o dieron lugar a una diferencia de color Δa^* inaceptable (resina 21).

Ejemplo 7

En este conjunto de experimentos, se ensayó la capacidad de las composiciones/productos estabilizantes a base de zinc de la invención de dispersarse homogéneamente en las resinas que contienen halógeno, para evitar picaduras visibles. También se evaluó la capacidad para prevenir o reducir la formación de "depósitos rojos".

5 Las propiedades estabilizantes de los productos a base de zinc de la invención se ensayaron en la resina que contiene halógeno PVC-1 preparada según el Ejemplo 3.

Las composiciones estabilizantes ensayadas fueron DMB comparativo y producto 1 (preparado como se describe en el Ejemplo 1) y los productos 16 a 20 (preparados como se describe en el Ejemplo 2). Los productos resultantes se identifican como resinas 22 a 28; las resinas que contienen composiciones estabilizantes comparativas se identifican con un asterisco.

10 Los resultados de los ensayos se resumen en la Tabla 6.

Tabla 6

Componentes y propiedades ensayadas	Resina n.º						
	22*	23*	24	25	26	27	28
DBM (kg)	0.5	/	/	/	/	/	/
Composición estabilizante 1*	/	0.5	/	/	/	/	/
Producto estabilizante 16	/	/	1.77	/	/	/	/
Producto estabilizante 17	/	/	/	1.77	/	/	/
Producto estabilizante 18	/	/	/	/	1.77	/	/
Producto estabilizante 19	/	/	/	/	/	2.05	/
Producto estabilizante 20	/	/	/	/	/	/	0.89
Relación molar Zn:DBM	0.0:2	1.0:2	1.3:2	1.3:2	1.3:2	1.3:2	1.3:2
Calificación de "depósitos rojos"	5	4	1	1	1	1	1
Calificación de dispersión	1	5	3	3	3	1	3

15 Las resinas 24 a 28 eran según la realización preferida de la invención, habiendo usado óxido de zinc y DBM reaccionados en ésteres de ácidos carboxílicos y/o sales de zinc de ácidos carboxílicos para preparar el producto estabilizante. En particular, la resina 27 se preparó con una composición estabilizante en la que los componentes se hicieron reaccionar en presencia tanto de los ésteres de ácidos carboxílicos más preferidos como de las sales de ácidos carboxílicos de zinc (es decir, diestearato de etilenglicol y estearato de zinc); esta resina representa de este modo una de las realizaciones preferidas de la invención.

La resina 22 solo contenía DBM, sin ninguna combinación con ZnO y era de este modo una resina comparativa.

20 La resina 23 es comparativa porque usó una relación molar Zn:DBM fuera del intervalo de la invención.

25 Como es evidente a partir de los resultados resumidos en la Tabla 6, las resinas de la invención muestran buenos resultados tanto en términos de calificación de depósitos rojos como de dispersabilidad, contrariamente a los ejemplos comparativos. También es evidente que la resina 27, que contiene el producto estabilizante preparado según las condiciones más preferidas de la invención, da lugar a un entorno de reacción capaz de proporcionar un producto bien dispersable y sin picaduras.

Ejemplo 8

30 En los experimentos de este Ejemplo, se evaluaron la estabilidad térmica y las propiedades de "aguas rojas" de resinas estabilizadas con una composición que contiene zinc de la invención; la composición ensayada es el producto estabilizante 19, representativo de una de las realizaciones preferidas de la invención. Con fines comparativos, se evaluaron las mismas características en una resina estabilizada con acetilacetato de calcio, como se conoce en la técnica anterior. La resina base en estos ensayos fue la resina PVC-1.

Las composiciones de las dos resinas y los resultados de los ensayos se resumen en la Tabla 7.

Tabla 7

Componentes y propiedades ensayadas	Resina n.º
-------------------------------------	------------

	29*	30
Acetilacetato de calcio (kg)	0.15	/
Producto estabilizante 19 (Kg)	/	2.05
Relación molar Zn:DBM	/	1.30:2
Calificación de "aguas rojas"	5	1
DQO (mg/l)	152	<45

Era evidente que la resina 30, estabilizada con el producto según la invención, proporciona un mínimo de "aguas rojas" y DQO en comparación con la resina 29 de la técnica anterior, usando el aditivo "estándar" acetilacetato de calcio que da lugar a una fuerte coloración roja a las aguas y DQO muy alto.

5 Ejemplo 9

Las propiedades estabilizantes de los productos a base de zinc de la invención se ensayaron en la resina que contiene halógeno PVC-2 preparada según el Ejemplo 3. En particular, se evaluó la capacidad para prevenir o reducir la formación de "depósitos rojos", y la evaluación de la estabilidad térmica a largo plazo.

- 10 Las composiciones/productos estabilizantes ensayados se obtuvieron añadiendo a la resina los componentes A y B de la invención por separado, es decir, las composiciones de la primera realización de la invención. Los productos resultantes se identifican como resinas 31 a 36; las resinas que contienen composiciones estabilizantes comparativas se identifican con un asterisco.

Los resultados de los ensayos se resumen en la Tabla 8.

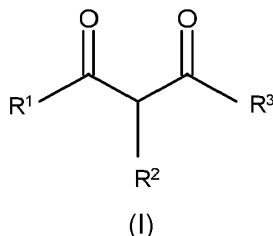
Tabla 8

Componentes y propiedades ensayadas	Resina n.º					
	31*	32	33	34	35	36*
DBM (kg)	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200
ZnO (kg)	/	0.040	0.043	0.047	0.163	0.199
Relación molar Zn:DBM	0.0:2	1.1:2	1.2:2	1.3:2	4.5:2	5.5:2
Calificación de "depósitos rojos"	5	2	1	1	1	1
Δ (Time to DE >20) frente a resina 31*	0%	2%	2%	2%	7%	9%

- 15 De este conjunto de experimentos, se puede observar lo siguiente:
- la resina 31, que usa solo DBM sin ninguna combinación con un compuesto metálico (ejemplo comparativo), da lugar a una calificación de depósitos rojos inaceptable;
 - la resina 36 (ejemplo comparativo) da lugar a resultados inaceptables en cuanto a Time to DE >20;
 - 20 - las resinas 32 a 35 producen buenos resultados tanto en términos de índice de depósitos rojos como de Time to DE >20. El efecto positivo sobre los "depósitos rojos" es particularmente evidente en las resinas 33 y 34 en las que la relación molar Zn/DBM tenía el valor preferido según la invención.

REIVINDICACIONES

1. Una composición para estabilizar polímeros que contienen halógeno que comprende un componente A que es un compuesto 1,3-dicetona de fórmula (I)



5 en la que:

R¹ y R³, independientemente uno de otro, son alquilo de C₂-C₂₂; hidroxi-alquilo de C₅-C₁₀; alqueno de C₃-C₇; fenilo; fenilo sustituido con un sustituyente seleccionado de OH, alquilo de C₁-C₄ o halógeno-alquilo de C₁-C₄; fenil-alquilo de C₇-C₁₀; cicloalquilo de C₅-C₁₂; cicloalquilo de C₅-C₁₂ sustituido con alquilo de C₁-C₄;

10 R² se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo de C₁-C₈, alqueno de C₃-C₇, alquil de C₂-C₁₂-fenilo, alquil de C₇-C₁₂-fenilo y alquilo de C₇-C₁₀,

o su sal de un metal M seleccionado de Zn, Mg y Ca,

y

un componente B que es un compuesto de metal M seleccionado del grupo que consiste en ZnO, Mg(OH)₂ y Ca(OH)₂,

15 en la que el compuesto 1,3-dicetona de fórmula (I) se selecciona del grupo que consiste en estearoilbenzoilmetano, ácido dehidroacético (3-acetil-2-hidroxi-6-metil-4H-piran-4-ona) y dibenzoilmetano (DBM), y

en la que la relación molar entre M y el compuesto 1,3-dicetona está en el intervalo de 1.1:2 a 5.0:2.

2. La composición según la reivindicación 1, en la que el componente A es el compuesto 1,3-dicetona de fórmula (I).

20 3. La composición según la reivindicación 1, en la que el componente A es la sal del metal M seleccionado de Zn, Mg y Ca del compuesto 1,3-dicetona de fórmula (I).

4. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que la relación molar entre M y el compuesto 1,3-dicetona está en el intervalo de 1.1:2 a 1.5:2.

5. La composición según la reivindicación 4, en la que la relación molar entre M y el compuesto 1,3-dicetona es 1.3:2.

25 6. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que el compuesto 1,3-dicetona de fórmula (I) es dibenzoilmetano (DBM).

7. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que la composición comprende el componente C, que se selecciona del grupo que consiste en éster y/o éster parcial de ácidos carboxílicos de cadena lineal de C₁₂-C₃₄ saturados y un alcohol de C₈-C₂₂.

30 8. La composición según la reivindicación 7, en la que el componente C es diestearato de etilenglicol.

9. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en la que la composición comprende el componente D, que es una sal de zinc de ácidos carboxílicos de cadena lineal de C₈-C₂₂ saturados.

10. La composición según la reivindicación 9, en la que el componente D es estearato de zinc.

35 11. Un procedimiento para preparar la composición estabilizante de la reivindicación 3, que comprende las etapas de:

a) cargar y fundir el compuesto 1,3-dicetona de fórmula (I) como se define en la reivindicación 1;

b) añadir el componente B como se define en la reivindicación 1 a la masa fundida de la etapa a);

d) calentar el producto de la etapa b) a una temperatura en el intervalo de 70 a 100 C, retirando de este modo el agua del producto.

12. El procedimiento según la reivindicación 11, en el que el componente C, que se selecciona del grupo que consiste en éster y/o éster parcial de ácidos carboxílicos de cadena lineal de C₁₂-C₃₄ saturados y un alcohol de C₈-C₂₂ y el componente D, que es una sal de zinc de ácidos carboxílicos de cadena lineal de C₈-C₂₂ saturados, se añaden juntos al componente B en la etapa b).
- 5 13. Un producto estabilizante obtenible por el procedimiento de la reivindicación 12, teniendo dicho producto estabilizante una viscosidad a 120°C de 3 a 100 mPas, preferiblemente de 5 a 50 mPas y, más preferiblemente de 7 mPas, siendo la viscosidad del producto estabilizante medida con un viscosímetro para viscosidad dinámica HAAKE RS50 Rheostress equipado con un rotor de 55 mm de alto y 41 mm de diámetro y a una velocidad de alrededor de 400 rpm.
- 10 14. Una resina halogenada en formulación rígida que comprende un polímero que contiene halógeno y la composición estabilizante según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10 o el producto estabilizante según la reivindicación 13.
15. Una resina halogenada en formulación plastificada o semirrígida que comprende un polímero que contiene halógeno, al menos una sustancia plastificante y la composición estabilizante según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10 o el producto estabilizante según la reivindicación 13.
- 15 16. La resina halogenada en formulación rígida, semirrígida o plastificada según la reivindicación 14 o 15, en la que el polímero que contiene halógeno es poli(cloruro de vinilo) (PVC) o poli(cloruro de vinilo) clorado (C-PVC).
17. La resina halogenada en formulación rígida, semirrígida o plastificada según una cualquiera de las reivindicaciones 14-16, que comprende además agentes excipientes estabilizantes y coestabilizantes seleccionados del grupo que consiste en sales de sodio, litio, potasio, calcio, magnesio y aluminio de carboxilatos alifáticos de C₂-C₂₂ saturados, carboxilatos alifáticos de C₂-C₂₂ insaturados, carboxilatos alifáticos de C₂-C₂₂ saturados sustituidos con al menos un grupo OH, o cuya cadena esté interrumpida por al menos un átomo de oxígeno (oxiácidos), carboxilatos cíclicos o bicíclicos que contengan de 5 a 22 átomos de carbono, fenilcarboxilatos, no sustituidos o sustituidos con al menos un grupo OH y/ o sustituidos con alquilo de C₁-C₁₆, naftilcarboxilatos, no sustituidos o sustituidos con al menos un grupo OH y/o sustituidos con alquilo de C₁-C₁₆, fenil-alquil de C₁-C₁₆-carboxilatos, naftil-alquil de C₁-C₁₆-carboxilatos, o fenolatos, no sustituidos o sustituidos con alquilo de C₁-C₁₂, compuestos organoestánicos, percloratos y perfluoroalcanosulfonatos, adipato de sodio, antioxidantes, alcanolaminas, zeolitas e hidrotalcitas, polialcoholes, fosfitos orgánicos, ésteres de ácido β-aminocrotónico y coestabilizantes orgánicos tales como dihidropiridinas, polidihidropiridinas y derivados de uracilo.

30