

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE N°

03-59034

54. TÍTULO

**NUEVO SISTEMA ESTABILIZADOR PARA ESTABILIZACION DE POLIMEROS
HALOGENADOS.**

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

C08K 13/02 ; C08L 57/08

71. SOLICITANTE

CROMPTON VINYL ADDITIVES GmbH

DOMICILIO

Lampertheim, República Federal de Alemania

74. APODERADO

LUIS FELIPE CASTILLO GIBSONE

22. BOGOTÁ, D. C.

14 JUL 2003

PETITORIO

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA



03 059034 00

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 03059034 00000000

Folios: 49

Fecha (APP): 2003-07-14 09:16:47

Tramite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAC

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

1

SOLICITUD DE:

☒

Patente de Invención

☐

Patente de Modelo de Utilidad

☐

Capítulo I

☒

Capítulo II

2

SOLICITANTE
(71)

Nombre: CROMPTON VINYL ADDITIVES
GmbH

Dirección: Chemiestrasse 22

Nacionalidad o domicilio: Lampertheim, Rep.
Federal de Alemania

Lugar de Constitución:

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Número Cual

3

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: LUIS FELIPE CASTILLO GIBSONE

Dirección: Carrera 13 No. 37-43 Piso 12

Teléfono: 285 7480 Fax: 28 9267

E-mail: info@castillograu.com

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐

C.E. ☐ OTRO ☐

Número 79.387.879 TP 68.995 del
de Bogotá C.S.J.

4

INVENTOR(ES)
(72)

Nombre: Hans-Helmut Friedrich; Wolfgang Wehner

Dirección: Am Rauhenstein 8 - Wetzbach 34

Nacionalidad o Domicilio: Lauteral-Gademhern y Zwingenberg, Alemania

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/EP01/14806

Fecha: 12/12/01

Publicación Internacional No. WO 02/072684

Fecha: 19/09/02

6

Título (84)

NUEVO SISTEMA ESTABILIZADOR PARA ESTABILIZACION DE POLIMEROS
HALOGENADOS

7

Clasificación Internacional (51)

C08K 13/02 ; C08L 59/08

8

Prioridad

SI

☒

No

☐

(33) País de origen
Alemania

(32) Fecha

Febrero 16, 2001

(31) Número de Solicitud

101 07 329.1

9

Comprobante de pago N°:

48312

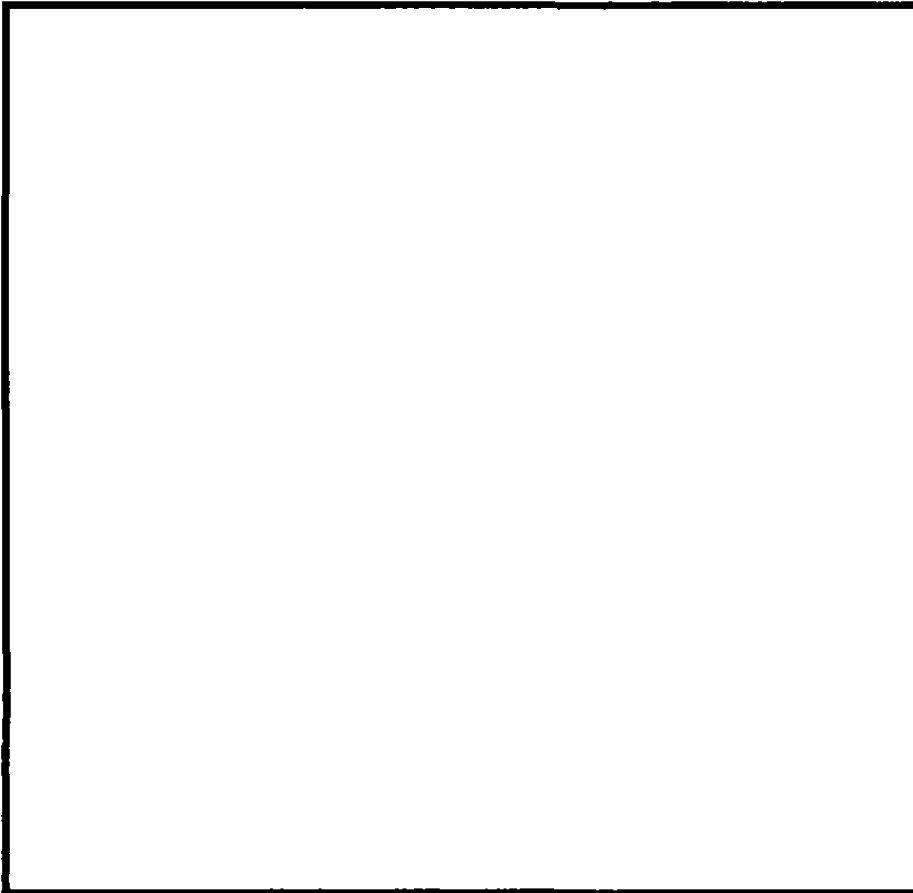
Fecha:

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Poderes, si fuere el caso
- ☐ Certificado de existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☐ Documento de Cesión del inventor al solicitante o a su acusante
- ☐ Declaraciones
- ☐ Copia de la solicitud Internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud Internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito de material biológico.
- ☐ Arte final 12 x 12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ Otros

11 FIGURA CARACTERISTICA



12 Solicito la concesión de patente,

NOMBRE: LUIS FELIPE CASTILLO GIBSONFIRMA: C.C. 78387.879
de BogotáI.P. No. 68.995
del C.S.J.

Instrucciones para la presentación de los anexos, ver reverso de esta página

3

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación : 03059034 00000000 Folios: 49
Fecha (AMD): 2003-07-14 09:16:47
Trámite : 011 PCT-PATENT 379 PAGE INCI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 03 - 48,312
FECHA : JULIO 11 DE 2003

***** CONSIGNACION *****

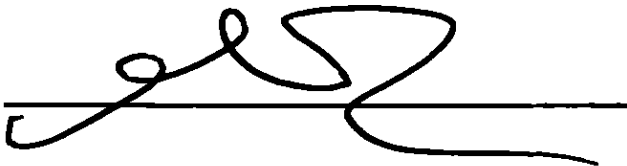
DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CASTILLO GRAU Y ASOCIADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	16384991	11/07/2003	6,738,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
1		TRANITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	400,000.00
		TOTAL :	\$ 400,000.00

SON: CUATROCIENTOS MIL PESOS

RESPONSABLE :



RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

NUEVO SISTEMA ESTABILIZADOR PARA ESTABILIZACION DE
POLIMEROS HALOGENADOS

La invención se refiere a sistemas estabilizadores que comprenden al menos una sal perclorato y al menos uno o varios compuestos de los grupos de las enaminas, indoles y ureas, que son apropiados para la estabilización de polímeros halogenados.

Un polímero halogenado como el PVC, por ejemplo, puede ser estabilizado por una serie de aditivos. Compuestos de plomo, bario y cadmio son particularmente apropiados para ello, pero hoy en día están cuestionados por motivos ecológicos o debido a su contenido de metales pesados (véase "Kunststoffadditive", R. Gächter/H. Müller, Carl Hanser Verlag, 3ª Edición 1989, páginas 303-311 (ver también 4ª Edición 2001); y "Kunststoff Handbuch PVC", volumen 2/1, W. Becker/D. Braun, Carl Hanser Verlag, 2ª Edición, 1985, páginas 531-538; así como Kirk-Othmer: "Encyclopedia of Chemical Technology", 4ª Edición, 1994, Vol. 12, Heat Stabilizers, p. 1071-1091).

Por esta razón, se buscan adicionalmente estabilizadores y sistemas estabilizadores eficaces que estén exentos de plomo, bario y cadmio.

Se ha encontrado ahora que sistemas constituidos por al menos uno o varios compuestos de los grupos de las enaminas, indoles y ureas y al menos una sal perclorato son particularmente satisfactorios para la estabilización de polímeros clorados, particularmente PVC.

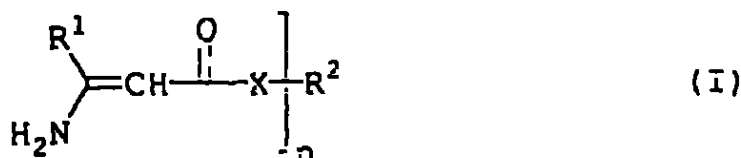
Ello es sorprendente, dado que mezclas de ésteres de ácido aminocrotónico y compuestos de tipo epóxido muestran efectos "inespecíficos". Esto se muestra con carácter de ejemplo en la Tabla 1B, de la que se deduce que, en el caso del empleo del estabilizador orgánico

2-fenilindol y del eliminador de radicales libres Wessalith (mezcla de reacción 1/3) la estabilización disminuye drásticamente de manera inesperada en comparación con el empleo exclusivo del estabilizador orgánico (mezcla 1/1), y que sin embargo, en el caso del empleo del estabilizador orgánico y del eliminador de radicales libres en asociación con la sal estabilizadora perclorato de sodio (mezcla de reacción 1/4) se registra un aumento sinérgico sorprendente de la estabilidad.

Un objeto de la presente invención son por consiguiente sistemas estabilizadores, que comprenden al menos

- a) una sal perclorato y
- b) al menos una o varias enaminas y/o indoles y/o ureas

en los cuales las enaminas tienen la fórmula (I)



20

en la cual significan

$n = 1 \text{ ó } 2$ y $\text{X} = \text{O} \text{ o } \text{NR}^1$,

$n = 3 - 6$ y $\text{X} = \text{O}$;

25

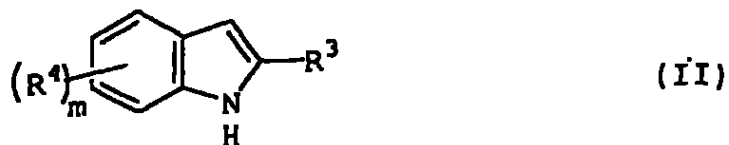
$\text{R}^1 = \text{H}$, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, alqueno $\text{C}_2\text{-C}_6$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$, alcarilo $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ o aralquilo $\text{C}_7\text{-C}_{18}$;

R^2 (para $n = 1$) = alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$, alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{22}$ o arilo, preferiblemente fenilo, opcionalmente sustituido con hasta 3 grupos hidroxil, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$ o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_9$; o

30

R^2 (para $n = 2 - 6$) = alqueno $\text{C}_n\text{-C}_{22}$ lineal o ramificado, interrumpido opcionalmente por uno o varios átomos O o S , donde R^2 (para $n = 3$) puede

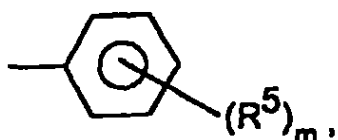
ser también isocianurato tri-sustituido con alquilo C₂-C₃, cuando X = NH, R² puede ser también H; y donde los indoles tienen la fórmula general (II)



en la cual significan

m = 0, 1, 2 ó 3;

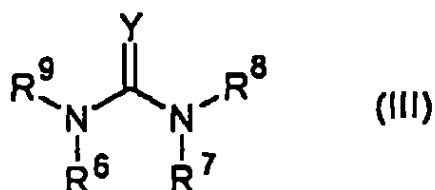
R³ = H, alquilo C₁-C₁₈, alquenilo C₂-C₁₈, arilo C₆-C₁₀ o



alcarilo C₇-C₂₄, aralquilo C₇-C₁₀ o alcoxi C₁-C₄;

R⁴, R⁵ = H, alquilo C₁-C₄, o alcoxi C₁-C₄; y

donde las ureas tienen la fórmula general (III)



en la cual significan

Y = O, S o NH;

R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ representan, independientemente unos de otros, H, alquilo C₁-C₁₈, opcionalmente sustituido con grupos hidroxí y/o alcoxi C₁-C₄, alquenilo C₂-C₁₈, arilo C₆-C₁₀, opcionalmente

sustituido con hasta 3 grupos hidroxí y/o C₁-C₄ alquilo/alcoxi, alcarilo C₇-C₂₀ o aralquilo C₇-C₁₀ y 2 sustituyentes de R⁶ a R⁹ pueden formar también un anillo, y la urea empleada puede estar también dimerizada o trimerizada, como p.ej. biuret, triuret o isocianurato de 1,3,5-trishidroxialquilo; así como sus posibles productos de reacción.

En el caso de las enaminas de la fórmula general (I) (X = O o NH) se trata p.ej. de compuestos con R¹ = hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, alilo, fenilo o bencilo, R² (para n = 1) = 1-octilo, 2-etilhexilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo, n-octadecilo, oleílo, dihidroxiestearilo, trihidroxiestearilo o ricinolilo, R² (para n = 2) = derivado del compuesto R²-(OH)₂ correspondiente etanodiol, butano-1,4-diol, butanodiol-1,3, butanodiol-2,3, hexano-1,6-diol, neopentilenglicol, dialquilenglicol, trialquilenglicol, tetraalquilenglicol, pentaalquilenglicol, hexaalquilenglicol, preferiblemente con alquilenos = etileno, propileno o butileno, tiodialquilenglicol, ditiotrialquilenglicol, tritiotetraalquilenglicol, tetratiopentaalquilenglicol, pentatiohexaalquilenglicol, preferiblemente con alquilenos = etileno, o neopentilenglicol, R² (para n = 3) = derivado del compuesto R²-(OH)₃ correspondiente glicerina, isocianurato de trishidroxietilo, isocianurato de trishidroxipropilo, trimetiloletano o trimetilolpropano, R² (para n = 4) = derivado del compuesto R²-(OH)₄ correspondiente eritritol, xilitol, pentaeritritol, bistrimetiloletano o bistrimetilolpropano, R² (para n = 6) = derivado del

6

compuesto $R^2-(OH)_6$ correspondiente sorbitol, manitol o dipentaeritritol.

Se prefieren enaminas con R^1 = metilo o fenilo.

5 Las enaminas de la fórmula general (I) pueden prepararse según métodos conocidos por acilación y aminación del compuesto correspondiente R^2-OH o R^2-NH_2 (véase, entre otros, el documento DE-PS 1.544.768).

10 Se prefieren compuestos éster del ácido β -aminocrotonico o compuestos éster del ácido β -aminocinámico de la fórmula general (I). Son particularmente preferidos compuestos de la fórmula general (I), que corresponden a 1,4-butanodiol-bis(β -aminocrotonato), 2,3-butanodiol-bis(β -aminocrotonato), 1,2-dipropilenglicol-bis(β -aminocrotonato) o
15 tiodietilenglicol-bis(β -aminocrotonato).

En el caso de los indoles de la fórmula general (II) se trata p.ej. de compuestos con R^3 = metilo, etilo, propilo, fenilo, alilo o bencilo y R^4 = metilo, etilo, propilo o butilo. Se prefieren compuestos de la
20 fórmula general (II) con R^3 = fenilo o fenil-laurilo y R^4 = hidrógeno.

Los compuestos de la fórmula general (II) pueden prepararse según métodos conocidos (véase, entre otros, el documento DE-PS 862.512). Ejemplos de ellos son
25 indol, 2-fenilindol, 2-fenil-laurilindol, 2-alilindol, 2-bencilindol, 2-feniletilindol, 2-metilindol, 2-etilindol, 2-propilindol, 2-butilindol o 2-fenil-5-metilindol. Se prefieren 2-fenilindol y 2-fenil-laurilindol, así como 2-metilindol y 2-etilindol.

30 Es particularmente preferido un compuesto de la fórmula (II), que corresponde a 2-fenilindol.

En el caso de las ureas de la fórmula general (III) se trata p.ej. de compuestos con R^6 , R^7 , R^8 o R^9 = hidrógeno, metilo, fenilo, bencilo, fenetilo,
35 hidroxietilo, hidroxipropilo o hidroxibutilo. Se

9

prefieren compuestos de la fórmula general (III) con R^6 , R^7 , R^8 o R^9 = fenilo o bencilo.

Los compuestos de la fórmula general (III) se pueden preparar según métodos conocidos (véanse, entre
5 otros, los documentos DE-PS 746.081 e IT-PS 386.750). Ejemplos de ellos son urea, N,N'-difeniltiourea, N,N'-difenilurea, N,N'-dibenciltiourea, N,N'-dibencilurea, N,N'-dimetil-tiourea, N-benciltiourea, N,N-dibenciltiourea o N,N,N'-tribenciltiourea, N,N'-
10 difenilguanidina, biuret y triuret. Se prefieren ejemplos con fenil- o etilen- o propilenurea, así como N,N'-bishidroxietilurea y trishidroxietil/propil-isocianurato.

Son particularmente preferidos compuestos de la
15 fórmula general (III), que corresponden a N,N'-difeniltiourea o N-fenilurea.

Las sales perclorato son conocidas por los expertos. Ejemplos son las de la fórmula $M(ClO_4)_n$, en la
cual M representa Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al, La
20 o Ce. El índice n es, dependiendo de la valencia de M, 1, 2 ó 3.

Las sales perclorato pueden emplearse en este caso en diferentes formas de presentación de uso corriente; p.ej. como sal o solución en agua o un disolvente
25 orgánico como tal o aplicadas sobre un material soporte tal como PVC, silicato de Ca, zeolitas o hidrotalcitas. Ejemplos son p.ej. sales perclorato que están complejadas o disueltas con alcoholes (polioles, ciclodextrinas) o éter-alcoholes o éster-alcoholes o
30 éteres corona. Otras formas de realización se describen en los documentos EP 0 394 547, EP 0 457 471 y WO 94/24200.

Se emplean preferiblemente perclorato de sodio o perclorato de potasio.

Un objeto adicional de la invención son combinaciones de los sistemas estabilizadores que comprenden al menos una sal perclorato y al menos uno o varios compuestos de los grupos de los compuestos de la fórmula general (I) o (II) o (III) con al menos uno o varios otros aditivos o estabilizadores convencionales. Se prefieren polioles y/o disacárido-alcoholes, compuestos de glicidilo, hidrotalcitas, zeolitas (aluminosilicatos alcalinos o alcalinotérreos), cargas, jabones metálicos, compuestos alcalinos y alcalinotérreos tales como óxidos e hidróxidos, lubricantes, plastificantes, fosfitos, pigmentos, ésteres de ácidos grasos epoxidados y otros compuestos de tipo epóxido, antioxidantes, absorbedores UV y fotoestabilizadores, abrillantadores ópticos y propelentes. Son particularmente preferidos aceites de soja epoxidados, jabones alcalinotérreos o de aluminio y fosfitos.

Son particularmente preferidos componentes de este tipo, que son apropiados para la preparación de artículos fisiológicamente inofensivos.

Están comprendidos también los posibles productos de reacción de los componentes empleados.

Ejemplos de componentes adicionales de este tipo se indican e ilustran adicionalmente más adelante (compárese "Handbook of PVC-Formulating", por E. J. Wickson, John Wiley & Sons, Nueva York, 1993 y Synoptic Document N° 7, Scientific Committee for Food (SCF) - EU).

30 Polioles y disacárido-alcoholes

Como compuestos de este tipo pueden citarse, por ejemplo:

Glicerina, pentaeritritol, dipentaeritritol,
tripentaeritritol, trimetiloletoano,
35 bistrimetilolpropano, poli-(alcohol vinílico),

bistrimetiloleto, trimetilolpropano, azúcares y azúcar-alcoholes.

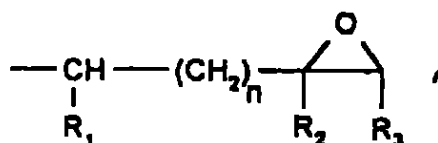
Entre ellos se prefieren pentaeritritol, trimetilolpropano, sorbitol y los disacárido-alcoholes tales como maltitol, lactitol y celobitol, así como palatinitol.

También pueden encontrar aplicación jarabes de poliol, tales como jarabe de sorbitol, jarabe de manitol y jarabe de maltitol.

Los polioles pueden emplearse en una cantidad de por ejemplo 0,01 a 20, convenientemente de 0,1 a 20 y particularmente de 0,1 a 10 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de PVC.

Compuestos de glicidilo

Estos compuestos contienen el grupo glicidilo



estando unido éste directamente a átomos de carbono, oxígeno, nitrógeno o azufre, y en el cual R₁ y R₃, o bien son ambos hidrógeno, R₂ hidrógeno o metilo y n es = 0, o en el cual R₁ y R₃ significan juntos -CH₂-CH₂- o -CH₂-CH₂-CH₂-, R₂ es entonces hidrógeno y n es = 0 ó 1.

Preferiblemente encuentran aplicación compuestos de glicidilo con dos grupos funcionales. No obstante, pueden emplearse también de manera general compuestos de glicidilo con uno, tres o más grupos funcionales.

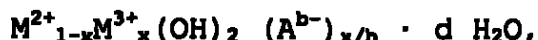
Principalmente se emplean compuestos de diglicidilo con grupos aromáticos.

Los compuestos de tipo epóxido en posición terminal pueden emplearse en una cantidad de preferiblemente al menos 0,1 parte, por ejemplo 0,1 a 50, convenientemente 1 a 30 y particularmente 1 a 25 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de PVC.

Hidrotalcitas

La composición química de estos compuestos es conocida por el experto, p.ej. por las memorias descriptivas de patente DE 3 843 581, US 4.000.100, EP 0 062 813 y WO 93/20135.

5 Los compuestos de la serie de las hidrotalcitas pueden describirse por la fórmula general siguiente



en la cual

10 M^{2+} es = uno o varios de los metales del grupo Mg, Ca, Sr, Zn o Sn

M^{3+} es = Al o B,

A^n representa un anión con la valencia n,

b es un número de 1 - 2,

$0 < x \leq 0,5$,

15 m es un número de 0-20.

Se prefieren compuestos en los cuales

$A^n = OH^-, ClO_4^-, HCO_3^-, CH_3COO^-, C_6H_5COO^-, CO_3^{2-}, (CHOHCOO)_2^{2-}, (CH_2COO)_2^{2-}, CH_3CHOHCOO^-, HPO_3^-$ o HPO_4^{2-} .

Ejemplos de hidrotalcitas son

20 $Al_2O_3 \cdot 6MgO \cdot CO_2 \cdot 12H_2O$ (i), $Mg_{4,5}Al_2(OH)_{13} \cdot CO_3 \cdot 3,5H_2O$ (ii),
 $4MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 9H_2O$ (iii), $4MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 6H_2O$,
 $ZnO \cdot 3MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 8-9H_2O$ y $ZnO \cdot 3MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 5-6H_2O$.

Son muy particularmente preferidos los tipos (i), (ii) y (iii).

25 **Zeolitas (aluminosilicatos alcalinos o alcalinotérreos)**

Estos compuestos pueden describirse por la fórmula general siguiente

$M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot wH_2O$, en la cual n es la carga del catión M;

30 M es un elemento del grupo principal primero o segundo, tal como Li, Na, K, Mg, Ca, Sr o Ba;

y : x es un número de 0,8 a 15, preferiblemente de 0,8 a 1,2; y

w es un número de 0 a 300, preferiblemente de 0,5 a 30.

Ejemplos de zeolitas son aluminosilicatos de sodio de las fórmulas

$\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$ [zeolita A], $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot 2 \text{NaX} \cdot 7,5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{X} = \text{OH}$, halógeno, ClO_4 [sodalita];

5 $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$;
 $\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$;
 $\text{Na}_{56}\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{S}_{384} \cdot 250 \text{H}_2\text{O}$ [zeolita Y], $\text{Na}_{86}\text{Al}_{86}\text{Si}_{106}\text{O}_{384} \cdot 264 \text{H}_2\text{O}$ [zeolita X];

o las zeolitas que pueden producirse por intercambio parcial o total de los átomos Na por átomos Li, K, Mg, Ca, Sr o Zn tales como

10 $(\text{Na}, \text{K})_{10}\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{64} \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}_{4,5}\text{Na}_3[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 30 \text{H}_2\text{O}$;
 $\text{K}_9\text{Na}_3[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$.

15 Son muy particularmente preferidas la zeolita sódica A y la zeolita sódica P.

Las hidrotalcitas y/o zeolitas pueden emplearse en cantidades de por ejemplo 0,1 a 20, convenientemente 0,1 a 10 y particularmente 0,1 a 5 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de los polímeros que

20 contienen halógeno.

Cargas

Se emplean cargas tales como por ejemplo carbonato de calcio, dolomita, wollastonita, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, silicatos, tierra de porcelana, talco, fibras de vidrio, bolas de vidrio, serrín, mica, óxidos metálicos, o hidróxidos metálicos, negro de carbono, grafito, roca molida, espato pesado, fibras de vidrio, talco, caolín y creta. Se prefiere creta (HANDBOOK OF PVC FORMULATING, E. J. Wickson, John Wiley & Sons, Inc., 1993, pp. 393-449) y agentes reforzantes (TASCHENBUCH der Kunststoffadditive, R. Gächter & H. Müller, Carl Hanser, 1990, p. 549-615).

30

Las cargas pueden emplearse en una cantidad de por ejemplo al menos 1 parte, por ejemplo 5 a 200,

convenientemente 10 a 150 y particularmente 15 a 100 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de PVC.

Jabones metálicos

Los jabones metálicos son por regla general carboxilatos metálicos, preferiblemente de ácidos carboxílicos de cadena larga. Ejemplos habituales son estearatos, oleatos, palmitatos, ricinoleatos, hidroxiestearatos, dihidroxiestearatos y lauratos, así como oleatos y sales de ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos de cadena más corta tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido hexanoico, ácido sórbico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido maleico, ácido antranílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido fumárico, ácido cítrico, ácido benzoico, ácido salicílico, ácidos ftálicos, ácido hemimelítico, ácido trimelítico y ácido piromelítico.

Como metales pueden mencionarse: Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al, La, Ce y metales de las tierras raras. A menudo se emplean mezclas denominadas sinérgicas tales como estabilizadores bario/cinc, magnesio/cinc, calcio/cinc o calcio/magnesio/cinc. Los jabones metálicos pueden emplearse individualmente o en mezclas. Una revisión sobre jabones metálicos habituales se encuentra en Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Ed., Vol. A16 (1985), p. 361 y siguientes).

Los jabones metálicos o sus mezclas pueden emplearse en una cantidad de por ejemplo 0,001 a 10 partes en peso, convenientemente 0,01 a 8 partes en peso, y de modo particularmente preferido 0,05 a 5 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de PVC.

Compuestos alcalinos y alcalinotérreos

Entre éstos están comprendidos principalmente los carboxilatos de los ácidos descritos anteriormente,

pero también óxidos o hidróxidos o carbonatos respectivos. Son apropiadas también sus mezclas con ácidos orgánicos. Ejemplos son LiOH, NaOH, KOH, CaO, Ca(OH)₂, MgO, Mg(OH)₂, Sr(OH)₂, Al(OH)₃, CaCO₃ y MgCO₃ (así como carbonatos básicos, tales como por ejemplo magnesia alba y huntita), así como sales de Na y K de ácidos grasos. En el caso de los carboxilatos alcalinotérreos y de Zn pueden emplearse también sus aductos con MO o M(OH)₂ (M = Ca, Mg, Sr, o Zn), compuestos denominados "con exceso de base". Preferiblemente se emplean, además de los estabilizadores correspondientes a la invención carboxilatos alcalinos, alcalinotérreos y/o de aluminio.

15 Lubricantes

Como lubricantes están indicados por ejemplo: ácidos grasos, alcoholes grasos, cera montana, ésteres de ácidos grasos, ceras de PE, ceras amídicas, cloroparafinas, ésteres de glicerina o jabones alcalinotérreos, y adicionalmente cetonas grasas así como lubricantes o sus combinaciones, como se indica en el documento EP 0 259 783. Se prefieren ácido esteárico, ésteres de ácido esteárico y estearato de calcio.

25 Plastificantes

Como plastificantes orgánicos están indicados por ejemplo los de los grupos siguientes y sus mezclas:

A) Esteres de ácido ftálico: tales como preferiblemente ftalato de di-2-etilhexilo, di-isononilo y di-isodecilo, que se conocen también bajo las abreviaturas habituales DOP (ftalato de dioctilo, ftalato de di-2-etilhexilo), DINP (ftalato de di-isononilo), DIDP (ftalato de di-isodecilo), y ftalatos de di(C₉-C₁₂), p.ej. [sic] ésteres de ácidos alifáticos dicarboxílicos, particularmente ésteres de ácido

adípico, azelaico y sebácico: tales como preferiblemente adipato de di-2-etilhexilo y adipato de di-iso-octilo.

5 B) Esteres de ácido trimelítico, por ejemplo trimelitato de tri-2-etilhexilo, trimelitato de tri-isodecilo (mezcla), trimelitato de tri-isotridecilo, trimelitato de tri-iso-octilo (mezcla), así como trimelitatos de tri-alquilo C₆-C₈, tri-alquilo C₆-C₁₀, tri-alquilo C₇-C₉ y tri-alquilo C₉-C₁₁. Abreviaturas habituales son TOTM (trimelitato de trioctilo, 10 trimelitato de tri-2-etilhexilo), TIDTM (trimelitato de tri-isodecilo) y TITDTM (trimelitato de tri-isotridecilo).

15 C) Plastificantes epoxídicos: Por regla general se trata de ácidos grasos epoxidados insaturados tales como p.ej. aceite de soja epoxidado (como se describe bajo los ésteres de ácidos grasos epoxidados).

20 D) Plastificantes polímeros: Los materiales de partida más comunes para la preparación de los plastificantes de poliéster son: ácidos dicarboxílicos tales como ácido adípico, ftálico, azelaico y sebácico; dioles tales como 1,2-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol y dietilenglicol.

25 E) Esteres de ácido fosfórico: Una definición de estos ésteres puede encontrarse en la obra mencionada anteriormente "Taschenbuch der Kunststoffadditive", capítulo 5.9.5, pp. 408-412. Ejemplos de tales ésteres de ácido fosfórico son fosfato de tributilo, fosfato de tri-2-etilbutilo, fosfato de tri-2-etilhexilo, fosfato de tricloroetilo, fosfato de 2-etil-hexil-di-fenilo, fosfato de cresildifenilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo y fosfato de trixilenilo.

30 F) Hidrocarburos clorados(parafinas)

35 G) Hidrocarburos

H) Monoésteres, p.ej. oleato de butilo, oleato de fen-oxietilo, oleato de tetrahidrofurfurilo y ésteres de ácidos alquilsulfónicos.

I) Glicolésteres, p.ej. benzoatos de diglicol.

5 J) Esteres de ácido cítrico.

Una definición de estos plastificantes y ejemplos de los mismos se dan en "Kunststoffadditive", R. Gächter/H. Müller, Carl Hanser Verlag, 3ª Edición, 1989, capítulo 5.9.6, pp. 412-415, así como en "PVC Technology", W. V. Titow, 4ª Ed., Elsevier Publ., 1984, páginas 165-170. También pueden emplearse mezclas de plastificantes diferentes.

Los plastificantes pueden emplearse en una cantidad de, por ejemplo, 5 a 20 partes en peso, convenientemente 10 a 20 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de PVC. El PVC rígido o semirrígido contiene preferiblemente hasta 10%, de modo particularmente preferible hasta 5% o no contiene cantidad alguna de plastificante.

20 Pigmentos

Materiales apropiados son conocidos por el experto. Ejemplos de pigmentos inorgánicos son TiO_2 , pigmentos a base de óxido de circonio, BaSO_4 , óxido de cinc (blanco de cinc) y litopones (sulfuro de cinc/sulfato de bario), negro de carbono, mezclas negro de carbono-dióxido de titanio, pigmentos de óxido de hierro, Sb_2O_3 , $(\text{Ti}, \text{Ba}, \text{Sb})\text{O}_2$, Cr_2O_3 , espinelas tales como azul de cobalto y verde de cobalto, $\text{Cd}(\text{S}, \text{Se})$, y azul ultramar. Pigmentos orgánicos son p.ej. pigmentos azoicos, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de quinacridona, pigmentos de perileno, pigmentos de diceto-pirrolopirrol y pigmentos de antraquinona. Se prefiere TiO_2 incluso en forma micronizada. Pueden emplearse también mezclas de pigmentos diferentes. Una definición y descripciones adicionales se encuentran en

"Handbook of PVC Formulating", E. J. Wickson, John Wiley & Sons, Nueva York, 1993.

Fosfitos (triésteres de ácido fosforoso)

Los fosfitos orgánicos son co-estabilizadores conocidos para polímeros clorados. Son ejemplos fosfito de trioctilo, tridecilo, tridodecilo, tritridecilo, tripentadecilo, trioleílo, triestearilo, trifenilo, tricresilo, tris-nonilfenol, tris-2,4-t-butil-fenilo o triciclohexilo. Otros fosfitos apropiados son fosfitos de aril-dialquilo o alquil-diarilo mixtos diferentes tales como fosfito de fenildioctilo, fenildidecilo, fenildidodecilo, fenilditridecilo, fenilditetradecilo, fenildipentadecilo, octildifenilo, decildifenilo, undecildifenilo, dodecildifenilo, tridecildifenilo, tetradecildifenilo, pentadecildifenilo, oleildifenilo, estearildifenilo y dodecil-bis-2,4-di-t-butilfenilo.

Adicionalmente, pueden emplearse también con ventaja fosfitos de di- o polioles diferentes: p.ej. difosfito de tetrafenildipropilenglicol, fosfito de polidipropilenglicolfenilo, difosfito de tetrametilolciclohexanol-decilo, difosfito de tetrametilolciclohexanol-butoxi-etilo, difosfito de tetrametilolciclohexanol-nonilfenilo, difosfito de bis-nonilfenil-di-trimetilolpropano, difosfito de bis-2-butoxi-etil-di-trimetilolpropano, trifosfito de trishidroxietilisocianurato-hexadecilo, difosfito de didecilpentaeritritol, difosfito de diestearilpentaeritritol, difosfito de bis-2,4-di-t-butilfenilpentaeritritol, así como mezclas de estos fosfitos y mezclas de aril/alquilfosfitos de la composición estadística $(H_{19}C_9-C_6H_4)O_{1,5}P(OC_{12,13}H_{25,27})_{1,5}$ o $[C_8H_{17}-C_6H_4-O-]_2P[i-C_8H_{17}O]$



Ejemplos técnicos son Naugard P, Mark CH 300, Mark CH 301, Mark CH 302, Mark CH 304 y Mark CH 55.

Los fosfitos orgánicos o sus mezclas en total pueden emplearse en una cantidad de por ejemplo 0,01 a 10 partes en peso, convenientemente 0,05 a 5 y particularmente 0,1 a 3 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de PVC.

Esteres de ácidos grasos epoxidados y otros compuestos de tipo epóxido

La combinación de estabilizadores correspondiente a la invención puede contener preferiblemente además al menos un éster de ácido graso epoxidado. Para ello son apropiados sobre todo ésteres de ácidos grasos procedentes de fuentes naturales (glicéridos de ácidos grasos), tales como aceite de soja o aceite de colza. Sin embargo pueden emplearse también productos sintéticos, tales como oleato de butilo epoxidado. Asimismo, se pueden emplear polibutadieno y poliisopreno epoxidado, opcionalmente incluso en forma parcialmente hidroxilada, o acrilato de glicidilo y metacrilato de glicidilo como homo- o copolímero. Estos compuestos de tipo epóxido pueden aplicarse también sobre un compuesto de aluminosal; véase también a este efecto el documento DE-A-4 031 818. Los compuestos de tipo epóxido pueden emplearse en una cantidad de preferiblemente al menos 0,1 partes en peso, por ejemplo 0,1 a 50 partes en peso, convenientemente 1 a 30 y particularmente 1 a 25 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de PVC.

Antioxidantes

Monofenoles alquilados, p.ej. 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, alquiltiometilfenoles, p.ej. 2,4-di-octiltiometil-6-terc-butilfenol, hidroquinonas alquiladas, p.ej. 2,6-di-terc-butil-4-metoxifenol, tiodifeniléteres hidroxilados, p.ej. 2,2'-tio-bis-(6-terc-butil-4-metilfenol), alquiliden-bisfenoles, p.ej. 2,2'-metilen-bis-(6-terc-butil-4-metilfenol), compuestos bencílicos,

70

p.ej. 3,5,3',5'-tetra-terc-butil-4,4'-dihidroxi-
dibenciléter, malonatos hidroxibencilados, p.ej.
malonato de dioctadecil-2,2-bis-(3,5-di-terc-butil-2-
hidroxibencilo), compuestos hidroxibencil-aromáticos,
5 p.ej. 1,3,5-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-
2,4,6-trimetilbenceno, compuestos de triazina, p.ej.
2,4-bis-octilmercapto-6-(3,5-di-terc-butil-4-
hidroxianilino)-1,3,5-triazina, fosfonatos y
fosfonitos, p.ej. fosfonato de dimetil-2,5-di-terc-
10 butil-4-hidroxibencilo, acilaminofenoles, p.ej. anilida
del ácido 4-hidroxiláurico, ésteres del ácido β -(3,5-
di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propiónico, del ácido β -
(5-terc-butil-4-hidroxil-3-metilfenil)-propiónico, del
ácido β -(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)-propiónico,
15 ésteres del ácido 3,5-di-terc-butil-4-
hidroxifenilacético con alcoholes mono- o polivalentes,
amidas del ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-
propiónico, tales como p.ej. N,N'-bis-(3,5-di-terc-
butil-4-hidroxifenilpropionil)-hexametilenodiamina,
20 vitamina E (tocoferol) y derivados. Pueden emplearse
también mezclas de antioxidantes. Ejemplos técnicos son
p.ej. Naugard 10, Naugard 76, Naugard BHT y Naugard 45.

Los antioxidantes pueden emplearse en una cantidad
de por ejemplo 0,01 a 10 partes en peso,
25 convenientemente 0,1 a 10 partes en peso y
particularmente 0,1 a 5 partes en peso, referidas a 100
partes en peso de PVC.

Absorbedores UV y agentes fotoestabilizadores

Ejemplos de éstos: 2-(2'-hidroxifenil)-benzotri-
30 azoles tales como p.ej. 2-(2'-hidroxil-5'-metilfenil)-
benzotriazol, 2-hidroxibenzofenonas, ésteres de ácidos
benzoicos opcionalmente sustituidos, tales como p.ej.
salicilato de 4-terc-butil-fenilo, salicilato de
fenilo, acrilatos, compuestos de níquel, diamidas de
35 ácido oxálico, tales como p.ej. 4,4'-di-octiloxi-

21

oxanilida, 2,2'-di-octiloxi-5,5'-di-terc-butil-oxanilida, 2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazinas, tales como p.ej. 2,4,6-tris(2-hidroxí-4-octiloxifenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxí-4-octiloxifenil)-4,6-bis-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, aminas con impedimento estérico, tales como p.ej. sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ilo), y succinato de bis(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ilo). Pueden emplearse también mezclas de los absorbedores UV y/o agentes fotoestabilizadores.

Propelentes

Los propelentes son p.ej. compuestos orgánicos azoicos e hidrazoicos, tetrazoles, oxazinas, anhídrido del ácido isatoico, así como sosa y bicarbonato de sodio. Se prefieren azodicarbonamida y bicarbonato de sodio, así como sus mezclas.

Definiciones y ejemplos de modificadores de la resistencia al impacto y adyuvantes de procesamiento, agentes gelificantes, antiestáticos, biocidas, desactivadores de metales, abrillantadores ópticos, agentes ignífugos, agentes antiniebla, así como compatibilizadores, se describen en "Kunststoffadditive", R. Gächter/H. Müller, Carl Hanser Verlag, 3ª Edición, 1989 y 4ª Edición 2001 y en "Handbook of Polyvinyl Chloride Formulating", E. J. Wilson, J. Wiley & Sons, 1993, así como en "Plastics Additives", G. Pritchard, Chapman & Hall, Londres, 1ª Edición, 1998.

Los modificadores de la resistencia al impacto se describen adicionalmente en detalle en "Impact Modifiers for PVC", J. T. Lutz/D. L. Dunkelberger, John Wiley & Sons, 1992.

Puede emplearse un solo aditivo como también varios aditivos y/o sus mezclas.

Un objeto adicional de la invención son composiciones que contienen un polímero clorado y un sistema estabilizador correspondiente a la invención.

5 Un objeto adicional de la invención son composiciones que contienen un polímero clorado y un sistema estabilizador correspondiente a la invención, y además uno o varios componentes adicionales de uno de los grupos tales como compuestos de glicídilo, fosfitos, hidrotalcitas, zeolitas, compuestos
10 alcalinos/alcalinotérreos y ésteres de ácidos grasos epoxidados.

En estas composiciones pueden emplearse los compuestos de las fórmulas generales (I), (II) y (III) para la obtención de la estabilización en el polímero
15 clorado convenientemente hasta 0,01 a 10, preferiblemente hasta 0,05 a 5, y particularmente hasta 0,1 a 2 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de PVC.

Los compuestos perclorato pueden emplearse en una
20 cantidad de por ejemplo 0,001 a 5, convenientemente 0,01 a 3, y de modo particularmente preferido 0,01 a 2 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de PVC.

Los co-aditivos tales como compuestos de glicídilo, fosfitos, hidrotalcitas, zeolitas, compuestos alcalinos/alcalinotérreos, y ésteres de
25 ácidos grasos epoxidados se emplean con 0,01-15 partes en peso, preferiblemente 0,1-10, particularmente 2-3 partes en peso.

Ejemplos de los polímeros clorados a estabilizar
30 son:

Polímeros de cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, resinas vinílicas, que contienen unidades de cloruro de vinilo en su estructura, tales como copolímeros de cloruro de vinilo y ésteres vinílicos de
35 ácidos alifáticos, particularmente acetato de vinilo,

4
W

copolímeros de cloruro de vinilo con ésteres de ácido acrílico y metacrílico, y con acrilonitrilo, copolímeros de cloruro de vinilo con compuestos diénicos y ácidos dicarboxílicos insaturados o sus anhídridos, tales como copolímeros de cloruro de vinilo con maleato de dietilo, fumarato de dietilo o anhídrido maleico, polímeros y copolímeros de cloruro de vinilo postclorados, copolímeros de cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno con aldehídos, cetonas y otros compuestos insaturados, tales como acroleína, aldehído crotónico, vinilmetilcetona, vinilmetiléter, vinil-isobutiléter y análogos; polímeros de cloruro de vinilideno y copolímeros del mismo con cloruro de vinilo y otros compuestos polimerizables; polímeros de cloroacetato de vinilo y diclorodiviniléteres; polímeros clorados de acetato de vinilo, ésteres polímeros clorados de ácido acrílico y de ácido acrílico sustituido en alfa; polímeros de estirenos clorados, por ejemplo dicloroestireno; cauchos clorados; polímeros clorados de etileno; polímeros y polímeros postclorados de clorobutadieno y sus copolímeros con cloruro de vinilo, cauchos naturales y sintéticos clorados, así como mezclas de los polímeros mencionados entre sí o con otros compuestos polimerizables. En el marco de esta invención, deben entenderse también bajo PVC copolímeros con compuestos polimerizables tales como acrilonitrilo, acetato de vinilo o ABS, pudiendo tratarse de polímeros en suspensión, en masa o en emulsión. Se prefiere un homopolímero de PVC, incluso en combinación con poliacrilatos.

Adicionalmente se emplean también polímeros de injerto de PVC con EVA, ABS y MBS. Sustratos preferidos son también mezclas de los homo- y copolímeros mencionados anteriormente, en particular homopolímeros

de cloruro de vinilo, con otros polímeros termoplásticos y/o elastómeros, particularmente mezclas con ABS, MBS, NBR, SAN, EVA, CPE, MBAS, PMA, PMMA, EPDM y polilactonas, en particular del grupo ABS, NBR, NAR, SAN y EVA. Las abreviaturas empleadas para los copolímeros son habituales para el experto y significan lo siguiente: ABS: acrilonitrilo-butadieno-estireno; SAN: estireno-acrilonitrilo; NBR: acrilonitrilo-butadieno; NAR: acrilonitrilo-acrilato; EVA: etileno-acetato de vinilo. Son particularmente aplicables también copolímeros estireno-acrilonitrilo a base de acrilato (ASA). Como componentes se prefieren en este contexto formulaciones de polímeros que contienen como componentes (i) y (ii) una mezcla de 25-75% en peso de PVC y 75-25% en peso de los copolímeros mencionados. Son particularmente importantes como componentes formulaciones a base de (i) 100 partes en peso de PVC, y (ii) 0-300 partes en peso de ABS y/o ABS modificado con SAN y 0-80 partes en peso de los copolímeros NBR, NAR y/o EVA, pero particularmente EVA.

Adicionalmente, pueden ser apropiados también para la estabilización en el marco de esta invención particularmente productos reciclados de polímeros que contienen cloro, tratándose particularmente de los polímeros descritos anteriormente en detalle, que han sufrido un deterioro durante el procesamiento, uso o almacenamiento. Es particularmente preferido el reciclado de PVC.

Los compuestos que pueden utilizarse conjuntamente de acuerdo con la invención, así como los polímeros clorados, son conocidos en general por el experto y se describen detalladamente en "Kunststoffadditive", R. Gächter/H. Müller, Carl Hanser Verlag, 3ª Edición, 1989, y 4ª Edición, 2001; en el documento DE 197 41 778 y el

documento EP-A 99 105 418.0 de fecha 17.03.1999, a los que se hace referencia expresamente en esta memoria.

La estabilización correspondiente a la invención es particularmente ventajosa en el caso de formulaciones rígidas de PVC para aplicaciones transparentes y no transparentes, tales como las que son habituales para tubos, perfiles y planchas. Para aplicaciones transparentes se emplean preferiblemente compuestos de las fórmulas (I) y (II) y (III), que tienen puntos de fusión inferiores a aprox. 190°C. Asimismo puede emplearse la estabilización para formulaciones semirrígidas y flexibles así como en plastisoles. La estabilización puede realizarse sin compuestos de metales pesados (estabilizadores de Sn, Pb, Cd, Zn), y es particularmente muy apropiada para la preparación de artículos de PVC de uso corriente fisiológicamente irreprochables, que pueden servir también para aplicaciones médicas.

Convenientemente, la incorporación de los sistemas estabilizadores puede realizarse según los métodos siguientes: como emulsión o dispersión; como mezcla seca durante la mezcladura de componentes aditivos o mezclas de polímeros; por adición directa en el aparato de procesamiento (p.ej. calandra, mezclador, amasador, extrusor y análogos) o como solución o masa fundida o en forma de escamas o pélets en forma exenta de polvo como un solo envase.

El PVC estabilizado de acuerdo con la invención, al cual se refiere asimismo la invención, puede prepararse de una manera conocida en sí misma, a cuyo efecto se mezclan con empleo de dispositivos conocidos en sí mismos, tales como los aparatos de procesamiento mencionados anteriormente, el sistema estabilizador correspondiente a la invención y opcionalmente otros aditivos con el PVC. En este caso pueden añadirse los

estabilizadores individualmente o en mezcla, o incluso en forma de las denominadas mezclas madre.

5 El PVC estabilizado de acuerdo con la presente invención puede aplicarse de maneras conocidas en la forma deseada. Procesos de este tipo son por ejemplo molienda, calandrado, extrusión, moldeo por inyección o centrifugación, y adicionalmente extrusión-soplado. El PVC estabilizado puede transformarse también en materiales de espuma.

10 Un PVC estabilizado de acuerdo con la invención es particularmente apropiado p.ej. para artículos huecos (botellas), películas de empaquetado (películas de embutición profunda), películas sopladas, tubos, materiales de espuma, perfiles pesados (marcos de
15 ventanas), perfiles de paneles luminosos, perfiles para la construcción, entablados de paredes, accesorios, películas de oficina y carcasas de aparatos (ordenadores, aparatos domésticos).

20 Se prefieren artículos conformados de espuma rígida de PVC y tubos de PVC tales como para agua potable o aguas residuales, tuberías de presión, tuberías de gas, tuberías para canalización de cables, y tuberías de protección de cables, tuberías para conducciones industriales, tuberías para filtraciones,
25 tuberías de desagüe, tuberías de bajantes de agua y tuberías de drenaje. Para mayor detalle, véase a este efecto "Kunststoffhandbuch PVC", Volumen 2/2, W. Becker/H. Braun, 2ª Edición, 1985, Carl Hanser Verlag, páginas 1236-1277.

30 Los ejemplos siguientes ilustran la invención, sin limitar no obstante la misma. Los datos de partes y porcentajes se refieren, al igual que en el resto de la descripción, al peso.

28

Ejemplo 1: Ensayo de deshidrocloración de polvo de PVC recubierto

Las mezclas de PVC + aditivos de acuerdo con las Tablas 1A-5A siguientes y la Tabla 7 se amasaron o
5 disolvieron con 150 ml de metanol. A continuación se concentró hasta sequedad en el evaporador rotativo a presión reducida (< 50 milibares) a una temperatura de baño de 40-45°C.

El polvo de PVC recubierto de acuerdo con esta
10 prescripción se sometió a continuación a un ensayo de deshidrocloración (DHC) a $T = 180^{\circ}\text{C}$ según DIN 53381. La prueba de la estabilidad térmica de PVC está basada en el desprendimiento de cloruro de hidrógeno gaseoso promovido por la acción del calor fuerte. La
15 estabilidad térmica del PVC en el sentido de esta norma es el tiempo, después del cual se produce por el efecto del calor fuerte una modificación química irreversible por desprendimiento de cloruro de hidrógeno. Cuanto mayor es el valor DHC encontrado ($200 \mu\text{S}/\text{cm}$) en
20 minutos, tanto más eficazmente impide el sistema estabilizador el deterioro del polímero clorado.

Los resultados se incorporan en las Tablas 1A-5A y la Tabla 7.

Ejemplo 2: Ensayo de deshidrocloración de pieles laminadas
25

Una mezcla previa de PVC + aditivos de acuerdo con las cantidades indicadas en las Tablas 1B-5B se laminó en un mecanismo de cilindros de mezcla durante 5 minutos a 180°C . A partir de la piel laminada formada se
30 cortaron tiras de películas de ensayo de 0,5 mm de espesor y se llevó a cabo un ensayo de deshidrocloración (DHC) a $T = 180^{\circ}\text{C}$ según DIN 53381 (véase a este efecto el Ejemplo 1).

Los resultados se incorporan en las Tablas 1B-5B.

28

Tabla 1A

Ensayo de deshidrocloración del polvo de PVC recubierto a 180°C

Mezcla	1/1	1/2	1/3	1/4	1/5	1/6	1/7	1/8
Norvinyl S 6775 (S-PVC, valor K 67)	100	100	100	100	100	100	100	100
Estearato de Ca	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Wessalith P ³¹⁾	1,0	1,0						
Araldit GY 250 ³²⁾			1,0	1,0				
Alkamizer I ³³⁾							1,0	1,0
Estabilizador a) CD 36-0020 ³⁴⁾		0,1		0,1		0,1		0,1
Estabilizador b) 2-fenilindol	0,3	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2
DHC (200 µS/cm) en min	82	115	123	151	96	130	104	196

5

³¹⁾ Zeolita sódica A, de la firma Degussa

³²⁾ Diglicidiléter de bisfenol-A (epóxido líquido), de la firma Ciba

³³⁾ Hidróxido de Ca, de la firma Schaefer Kalk

³⁴⁾ Hidrotalcita, de la firma KYOWA (Japón)

10

³⁵⁾ Solución al 30% de perclorato de sodio monohidratado en butil-diglicol

29

Tabla 1B

Ensayo de deshidrocloración de pieles laminadas a 180°C

Mezcla	1/1	1/2	1/3	1/4	1/5	1/6
Norvinyl S 6775 (S-PVC, valor K 67)	100	100	100	100	100	100
Estearato de Ca	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Loxiol G 71 S ¹⁾	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Wessalith P ²⁾			1,0	1,0		
Araldit GY 250 ³⁾					1,0	1,0
Estabilizador a) CD 36-0020 ³⁾		0,1		0,1		0,1
Estabilizador b) 2-fenilindol	0,3	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2
DHC (200 µB/cm) en min	61	93	20	155	100	179

¹⁾ Zeolita sódica A, de la firma Degussa

5 ²⁾ Diglicidiléter de bisfenol-A (epóxido líquido), de la firma Ciba

³⁾ Hidróxido de Ca, de la firma Schaefer Kalk

⁴⁾ Solución al 30% de perclorato de sodio monohidratado en butil-
diglicol

⁵⁾ Loxiol G 71 S - éster complejo/lubricante, de la firma Henkel

10

Se aprecia que el empleo de a) compuesto de perclorato de sodio y b) 2-fenilindol conduce a una estabilización esencialmente mejor que el empleo de 2-fenilindol exclusivamente. Se observa además que, por
15 la adición de uno o varios aditivos, la estabilidad puede aumentarse adicionalmente.

30

Tabla 2A

Ensayo de deshidrocloración del polvo de PVC recubierto a 180°C

Mezcla	2/1	2/2	2/3	2/4	2/5	2/6	2/7	2/8
Norvinyl S 6775 (S-PVC, valor K 67)	100	100	100	100	100	100	100	100
Estearato de Ca	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Wessalith P ¹⁾	1,0	1,0						
Araldit GY 250 ²⁾			1,0	1,0				
Precal 50 S ³⁾					1,0	1,0		
Alkamizer I ⁴⁾							1,0	1,0
Estabilizador a) CD 36-0020 ⁵⁾		0,1		0,1		0,1		0,1
Estabilizador b) 1,4-butanodiol-bis(β-aminocrotonato)	0,3	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2
DHC (200 μS/cm) en min	57	88	64	127	55	86	65	104

5

¹⁾ Zeolita sódica A, de la firma Degussa

²⁾ Diglicidiléter de bisfenol-A (epóxido líquido), de la firma Ciba

³⁾ Hidróxido de Ca, de la firma Schaefer Kalk

⁴⁾ Hidrotalcita, de la firma KYOWA (Japón)

10 ⁵⁾ Solución al 30% de perclorato de sodio monohidratado en butil-diglicol

Tabla 2B

Ensayo de deshidrocloración de pieles laminadas a 180°C

Mezcla	2/1	2/2	2/3	2/4	2/5	2/6
Norvinyl S 6775 (S-PVC, valor K 67)	100	100	100	100	100	100
Estearato de Ca	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Loxiol G 71 S ⁵⁾	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Araldit GY 250 ²⁾			1,0	1,0		
Alkamizer I ⁴⁾					1,0	1,0
Estabilizador a) CD 36-0020 ³⁾		0,1		0,1		0,1
Estabilizador b) 1,4-butanodiol-bis(β-aminocrotonato)	0,3	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2
DHC (200 μS/cm) en min	40	66	22	137	71	127

²⁾ Diglicidiléter de bisfenol-A (epóxido líquido), de la firma Ciba

5 ³⁾ Hidróxido de Ca, de la firma Schaefer Kalk

⁴⁾ Hidrotalcita, de la firma KYOWA (Japón)

⁵⁾ Solución al 30% de perclorato de sodio monohidratado en butil-diglicol

⁶⁾ Loxiol G 71 S = éster complejo/lubricante, de la firma Henkel

10

Se aprecia que el empleo de a) compuesto de perclorato de sodio y b) 1,4-butanodiol-bis(β-aminocrotonato) conduce a una estabilización esencialmente mejor que el empleo de 1,4-butanodiol-bis(β-aminocrotonato) exclusivamente. Se observa además que, por la adición de uno o varios aditivos, la estabilidad puede aumentarse adicionalmente.

15

32

Tabla 3A

Ensayo de deshidrocloración de polvo de PVC recubierto a 180°C

Mezcla	3/1	3/2
Norvinyl S 6775 (S-PVC, valor K 67)	100	100
Estearato de Ca	0,6	0,6
Wessalith P ¹⁾	1,0	1,0
Araldit GY 250 ²⁾		
Precal 50 S ³⁾		
Alkamizer I ⁴⁾		
Estabilizador a) CD 36-0020 ⁵⁾		0,1
Estabilizador b) Tiodietilenglicol- bis(β-aminocrotonato)	0,3	0,2
DHC (200 μS/cm) en min	63	88

- 5 ¹⁾ Zeolita sódica A, de la firma Degussa
- ²⁾ Diglicidiléter de bisfenol-A (epóxido líquido), de la firma Ciba
- ³⁾ Hidróxido de Ca, de la firma Schaefer Kalk
- ⁴⁾ Hidrotalcita, de la firma KYOWA (Japón)
- 10 ⁵⁾ Solución al 30% de perclorato de sodio monohidratado en butil-
 diglicol

Tabla 3B

Ensayo de deshidrocloración de pieles laminadas a 180°C

Mezcla	3/1	3/2	3/3	3/4	3/5	3/6
Norvinyl S 6775 (S-PVC, valor K 67)	100	100	100	100	100	100
Estearato de Ca	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Loxiol G 71 S ²⁾	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Araldit GY 250 ³⁾			1,0	1,0		
Alkamizer I ⁴⁾					1,0	1,0
Estabilizador a) CD 36-0020 ⁵⁾		0,1		0,1		0,1
Estabilizador b) Tiodietilenglicol-bis- (β-aminocrotonato)	0,3	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2
DHC (200 μS/cm) en min	49	75	14	143	78	134

²⁾ Diglicidiléter de bisfenol-A (epóxido líquido), de la firma Ciba

5 ³⁾ Hidróxido de Ca, de la firma Schaefer Kalk

⁴⁾ Hidrotalcita, de la firma KYOWA (Japón)

⁵⁾ Solución al 30% de perclorato de sodio monohidratado en butil-
diglicol

⁶⁾ Loxiol G 71 S = éster complejo/lubricante, de la firma. Henkel

10

Se aprecia que el empleo de a) compuesto de perclorato de sodio y b) tiodietilenglicol-bis(β-amino-crotonato) conduce a una estabilización esencialmente mejor que el empleo de tiodietilenglicol-bis(β-amino-crotonato) exclusivamente. Se observa además que, por la adición de uno o varios aditivos, la estabilidad puede aumentarse adicionalmente.

15

34

Tabla 4A

Ensayo de deshidrocloración de polvo de PVC recubierto a 180°C

Mezcla	4/1	4/2	4/3	4/4	4/5	4/6	4/7	4/8
Norvinyl S 6775 (S-PVC, valor K 67)	100	100	100	100	100	100	100	100
Estearato de Ca	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Wessalith P ¹⁾	1,0	1,0						
Araldít GY 250 ²⁾			1,0	1,0				
Precal 50 S ³⁾					1,0	1,0		
Alkamizer I ⁴⁾							1,0	1,0
Estabilizador a) CD 36-0020 ⁵⁾		0,1		0,1		0,1		0,1
Estabilizador b) N,N'-difeniltiourea	0,3	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2
DHC (200 µS/cm) en min	39	90	55	112	40	73	46	87

- 5 1) Zeolita sódica A, de la firma Degussa
 2) Diglicidiléter de bisfenol-A (epóxido líquido), de la firma Ciba
 3) Hidróxido de Ca, de la firma Schaefer Kalk
 4) Hidrotalcita, de la firma KYOWA (Japón)
 5) Solución al 30% de perclorato de sodio monohidratado en butil-
 10 diglicol

95

Tabla 4B

Ensayo de deshidrocloración de pieles laminadas a 180°C

Mezcla	4/1	4/2	4/3	4/4	4/5	4/6
Norvinyl S 6775 (S-PVC, valor K 67)	100	100	100	100	100	100
Estearato de Ca	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Loxiol G 71 S ⁶⁾	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Wessalith P ²⁾			1,0	1,0		
Araldit GY 250 ³⁾					1,0	1,0
Estabilizador a) CD 36-0020 ³⁾		0,1		0,1		0,1
Estabilizador b) N,N'-difeniltiourea	0,3	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2
DHC (200 µS/cm) en min	25	54	38	100	57	122

¹⁾ Zeolita sódica A, de la firma Degussa

5 ²⁾ Diglicidiléter de bisfenol-A (epóxido líquido), de la firma Ciba

³⁾ Hidróxido de Ca, de la firma Schaefer Kalk

⁴⁾ Solución al 30% de perclorato de sodio monohidratado en butil-
diglicol

⁶⁾ Loxiol G 71 S - éster complejo/lubricante, de la firma Henkel

10

Se aprecia que el empleo de a) compuesto de perclorato de sodio y b) N,N'-difeniltiourea conduce a una estabilización esencialmente mejor que el empleo de N,N'-difeniltiourea exclusivamente. En comparación con
15 los resultados de la Tabla 6, se observa que la adición de N,N'-difeniltiourea exclusivamente conduce a una desestabilización del PVC. Sólo el empleo de a) compuesto de perclorato de sodio y b) N,N'-difeniltiourea juntamente conduce a una estabilidad
20 claramente mejorada del PVC. Se observa además que, por la adición de uno o varios aditivos, la estabilidad puede aumentarse adicionalmente.

36

Tabla 5A

Ensayo de deshidrocloración de polvo de PVC recubierto a 180°C

Mezcla	5/1	5/2
Norvinyl S 6775 (S-PVC, valor K 67)	100	100
Estearato de Ca	0,6	0,6
Wessalith P ¹⁾	1,0	1,0
Araldit GY 250 ²⁾		
Precal 50 S ³⁾		
Alkamizer I ⁴⁾		
Estabilizador a) CD 36-0020 ⁵⁾		0,1
Estabilizador b) N-fenilurea	0,3	0,2
DHC (200 µS/cm) en min	52	97

- 5 ¹⁾ Zeolita sódica A, de la firma Degussa
- ²⁾ Diglicidiléter de bisfenol-A (epóxido líquido), de la firma Ciba
- ³⁾ Hidróxido de Ca, de la firma Schaefer Kalk
- ⁴⁾ Hidrotalcita, de la firma KYOWA (Japón)
- 10 ⁵⁾ Solución al 30% de perclorato de sodio monohidratado en butil-
 diglicol

32

Tabla 5B

Ensayo de deshidrocloración de pieles laminadas a 180°C

Mezcla	5/1	5/2	5/3	5/4	5/5	5/6
Norvinyl S 6775 (S-PVC, valor K 67)	100	100	100	100	100	100
Estearato de Ca	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Loxiol G 71 S ⁵⁾	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Araldit GY 250 ⁶⁾			1,0	1,0		
Alkamizer I ⁴⁾					1,0	1,0
Estabilizador a) CD 36-0020 ³⁾		0,1		0,1		0,1
Estabilizador b) N-fenilurea	0,3	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2
DHC (200 µS/cm) en min	40	61	59	131	51	111

²⁾ Diglicidiléter de bisfenol-A (epóxido líquido), de la firma Ciba

5 ³⁾ Hidróxido de Ca, de la firma Schaefer Kalk

⁴⁾ Hidrotalcita, de la firma KYOWA (Japón)

⁵⁾ Solución al 30% de perclorato de sodio monohidratado en butil-
diglicol

⁶⁾ Loxiol G 71 S - éster complejo/lubricante, de la firma Henkel

10

Se aprecia que el empleo de a) compuesto de perclorato de sodio y b) N-fenilurea conduce a una estabilización esencialmente mejor que el empleo de N-fenilurea exclusivamente. Se observa además que, por la
15 adición de uno o varios aditivos, la estabilidad puede aumentarse adicionalmente.

38

Una mezcla constituida por
100,0 partes Norvinyl S 6775
0,6 partes Estearato de Ca
0,4 partes Loxiol® G 71 S⁶⁾
0,6 partes Fosfito CH 300⁷⁾ (de Crompton)
1,0 partes Wessalith P/GY 250/Alkamizer I
0,1 partes CD 36-0020⁵⁾
0,2 partes Estabilizador orgánico

se laminó en un mecanismo de cilindros de mezcla durante 5 minutos a 180°C. A partir de las pieles laminadas así obtenidas se determinó el color inicial de la piel laminada como Índice de Amarillez (YI, del inglés "Yellowness Index") según ASTM D-1925-70. Valores YI pequeños significan una estabilización o color inicial satisfactoria(o).

Los resultados pueden deducirse de la Tabla 6 siguiente.

29

Tabla 6
Investigaciones con y sin fosfito CH 300⁷¹ de pieles laminadas en el ensayo en caliente del color inicial AF (YI)

Con fosfito		Sin fosfito		Aditivo	Estabilizador
Número de ensayo	HT/AF (YI)	Número de ensayo	HT/AF (YI)		
384	29,32	6269	40,51	-	2-fenil-indol
389	33,29	6271	45,08	Wessalith P	
390	25,05	6273	36,24	GY 250	
385	35,84	6274	43,55	-	1,4-butan-diolbis (β-amino-crotonato)
391	37,08	6276	42,58	GY 250	
392	40,21	6278	41,73	Alkamizer I	
386	34,54	6279	46,34	-	Tiodietilenglicol-bis-(β-amino-crotonato)
393	35,15	6281	44,07	GY 250	
394	38,38	6283	40,08	Alkamizer I	
387	8,38	6284	17,54	-	N,N'-Di-feniltio-urea
395	9,36	6286	17,49	Wessalith P	
396	8,77	6288	13,51	GY 250	
388	22,19	6289	37,99	-	N-Fenil-urea
397	22,36	6291	39,52	GY 250	
398	30,39	6293	39,08	Alkamizer I	

5

⁷¹ CH 300 = fosfito de alquil/arilo mixto (de Crompton)

Se aprecia que la estabilización, en lo que respecta al color inicial del polímero clorado por empleo de estabilizadores orgánicos en combinación con una formulación de perclorato de sodio, puede aumentarse todavía más por adición de fosfitos.

10

40

Tabla 7 - Ensayo de comparación

Ensayo de deshidrocloración de polvo de PVC recubierto a 180°C

Mezcla	7/1	7/2	7/3	7/4	7/5	7/6	7/7	7/8
Norvinyl S 6775 (S-PVC, valor K 67)	100	100	100	100	100	100	100	100
Estearato de Ca	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Wessalith P ⁽¹⁾	1,0	1,0						
Araldit GY 250 ⁽²⁾			1,0	1,0				
Precal 50 S ⁽³⁾					1,0	1,0		
Alkamizer I ⁽⁴⁾							1,0	1,0
Estabilizador a) CD 36-0020 ⁽⁵⁾		0,1		0,1		0,1		0,1
DHC (200 μ S/cm) en min	56	71	67	96	57	60	67	87

- 5 ¹⁾ Zeolita sódica A, de la firma Degussa
- ²⁾ Diglicidiléter de bisfenol-A (epóxido líquido), de la firma Ciba
- ³⁾ Hidróxido de Ca, de la firma Schaefer Kalk
- ⁴⁾ Hidrotalcita, de la firma KYOWA (Japón)
- 10 ⁵⁾ Solución al 30% de perclorato de sodio monohidratado en butil-
 diglicol

15 Se aprecia que el empleo exclusivo de a) compuesto
 de perclorato de sodio conduce solamente a mejoras
 insignificantes de la estabilidad en comparación con la
 estabilidad sin adición de un estabilizador.

adicionalmente un fosfito y/o los posibles productos de reacción del fosfito con los componentes a) y/o b).

5 8. Formulación, que contiene un polímero clorado y un sistema estabilizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

10 9. Formulación según la reivindicación 8, caracterizada porque, con referencia a 100 partes en peso de polímero clorado, están contenidas 0,01-10 partes en peso de los compuestos de la fórmula general (I) y/o (II) y/o (III) y 0,001-5 partes en peso de la sal perclorato.

15 10. Proceso para la estabilización de polímeros clorados por adición de un sistema estabilizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 al polímero clorado.

11. Artículos de uso corriente, que contienen PVC, que está estabilizado por un sistema estabilizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

42

Ca, Sr, Ba, Zn, Al, La o Ce y n es, dependiendo de la valencia de M, 1, 2 ó 3.

5 3. Sistema estabilizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el cual, en el compuesto con la fórmula general (I), R¹ es = metilo o fenilo y X es = oxígeno, en el compuesto con la fórmula general (II), R³ es = fenilo, y en el compuesto con la fórmula general (III), independientemente unos de otros, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ son = fenilo o H.

10 4. Sistema estabilizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual, en la sal perclorato, M es = Na o K y n es = 1.

15 5. Sistema estabilizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual los compuestos de la fórmula general (I) son 1,4-butanodiol-bis(β-aminocrotonato) o tiodietilenglicol-bis(β-aminocrotonato), los compuestos de la fórmula general (II) son 2-fenilindol o 2-fenil-laurilindol, y los compuestos de la fórmula general (III) son N,N'-
20 difeniltiourea o N-fenilurea.

25 6. Sistema estabilizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que contiene además opcionalmente jabones metálicos y/o contiene opcionalmente al menos uno o varios materiales adicionales de los grupos de los polioles y disacárido-
alcoholes, compuestos de glicidilo, hidrotalcitas, aluminosilicatos alcalino/alcalinotérreos, hidróxidos alcalino/alcalinotérreos, óxidos o
30 (hidrógeno)carbonatos alcalinotérreos o carboxilatos metálicos, fosfitos, plastificantes, antioxidantes, cargas, pigmentos, agentes fotoestabilizadores, lubricantes y ésteres de ácidos grasos epoxidados.

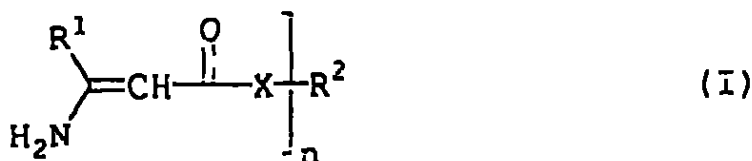
7. Sistema estabilizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el cual está contenido

REIVINDICACIONES

1. Sistema estabilizador para la estabilización de polímeros halogenados que comprende al menos

- a) una sal perclorato y
- b) al menos una o varias enaminas y/o derivados de indol y/o ureas

en los cuales las enaminas tienen la fórmula (I)



10

en la cual significan

$n = 1 \text{ ó } 2$ y $\text{X} = \text{O} \text{ o } \text{NR}^1$,

$n = 3 - 6$ y $\text{X} = \text{O}$;

15

$\text{R}^1 = \text{H}$, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, alqueno $\text{C}_2\text{-C}_6$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$, alcarilo $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ o aralquilo $\text{C}_7\text{-C}_{18}$;

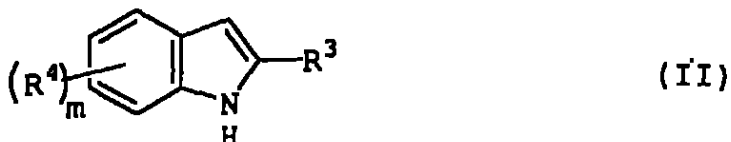
R^2 (para $n = 1$) = alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$, alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{22}$ o arilo, preferiblemente fenilo, opcionalmente sustituido con hasta 3 grupos hidroxilo, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$ o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_9$; o

20

R^2 (para $n = 2 - 6$) = alqueno $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ lineal o ramificado, interrumpido opcionalmente por uno o varios átomos O o S , donde R^2 (para $n = 3$) puede ser también isocianurato tri-sustituido con alquilo $\text{C}_2\text{-C}_3$,

25

cuando $\text{X} = \text{NH}$, R^2 puede ser también H ; y donde los derivados de indol tienen la fórmula general (II)



44

en la cual significan

$m = 0, 1, 2 \text{ ó } 3$;

$R^3 = \text{alquilo } C_1-C_{18}, \text{ alquenilo } C_2-C_{18}, \text{ arilo } C_6-C_{10} \text{ o}$

5

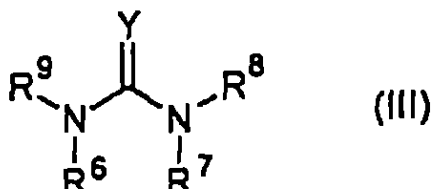


alcarilo C_7-C_{24} , aralquilo C_7-C_{10} o alcoxi C_1-C_4 ;

$R^4, R^5 = H, \text{ alquilo } C_1-C_4, \text{ o alcoxi } C_1-C_4$; y

10

donde las ureas tienen la fórmula general (III)



en la cual significan

15

$Y = O, S \text{ o } NH$;

R^6, R^7, R^8 y R^9 representan, independientemente unos de otros, $H, \text{ alquilo } C_1-C_{18}, \text{ opcionalmente sustituido con grupos hidroxil y/o alcoxi } C_1-C_4, \text{ alquenilo } C_2-C_{18}, \text{ arilo } C_6-C_{10}, \text{ opcionalmente sustituido con hasta 3 grupos hidroxil y/o } C_1-C_4 \text{ alquilo/alcoxi, alcarilo } C_7-C_{20} \text{ o aralquilo } C_7-C_{10} \text{ y 2 sustituyentes de } R^6 \text{ a } R^9 \text{ pueden formar también un anillo, y la urea empleada puede estar también dimerizada o trimerizada, como p.ej. biuret o cianurato de 1,3,5-trishidroxil-alquilo; y sus posibles productos de reacción.}$

20

25

2. Sistema estabilizador según la reivindicación 1, en el cual la sal perclorato es un compuesto de la fórmula $M(ClO_4)_n$, en la cual M representa $Li, Na, K, Mg,$

45

Ca, Sr, Ba, Zn, Al, La o Ce y n es, dependiendo de la valencia de M, 1, 2 ó 3.

5 3. Sistema estabilizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el cual, en el compuesto con la fórmula general (I), R^1 es = metilo o fenilo y X es = oxígeno, en el compuesto con la fórmula general (II), R^3 es = fenilo, y en el compuesto con la fórmula general (III), independientemente unos de otros, R^6 , R^7 , R^8 y R^9 son = fenilo o H.

10 4. Sistema estabilizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual, en la sal perclorato, M es = Na o K y n es = 1.

15 5. Sistema estabilizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual los compuestos de la fórmula general (I) son 1,4-butanodiol-bis(β -aminocrotonato) o tiodietilenglicol-bis(β -aminocrotonato), los compuestos de la fórmula general (II) son 2-fenilindol o 2-fenil-laurilindol, y los compuestos de la fórmula general (III) son N,N'-difeniltiourea o N-fenilurea.

20 6. Sistema estabilizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que contiene además opcionalmente jabones metálicos y/o contiene opcionalmente al menos uno o varios materiales
25 adicionales de los grupos de los polioles y disacárido-alcoholes, compuestos de glicidilo, hidrotalcitas, aluminosilicatos alcalino/alcalinotérreos, hidróxidos alcalino/alcalinotérreos, óxidos o (hidrógeno)carbonatos alcalinotérreos o carboxilatos
30 metálicos, fosfitos, plastificantes, antioxidantes, cargas, pigmentos, agentes fotoestabilizadores, lubricantes y ésteres de ácidos grasos epoxidados.

7. Sistema estabilizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el cual está contenido

adicionalmente un fosfito y/o los posibles productos de reacción del fosfito con los componentes a) y/o b).

5 8. Formulación, que contiene un polímero clorado y un sistema estabilizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

9. Formulación según la reivindicación 8, caracterizada porque, con referencia a 100 partes en peso de polímero clorado, están contenidas 0,01-10 partes en peso de los compuestos de la fórmula general
10 (I) y/o (II) y/o (III) y 0,001-5 partes en peso de la sal perclorato.

10. Proceso para la estabilización de polímeros clorados por adición de un sistema estabilizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 al polímero clorado.
15

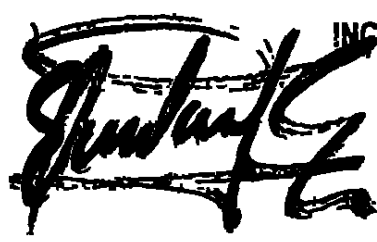
11. Artículos de uso corriente, que contienen PVC, que está estabilizado por un sistema estabilizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

folios 47, 48, 49
Extract

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRAMITE

		USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION	MODELO DE UTILIDAD	()	()
- Indicación de que se solicita la concepción de una patente		()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.		()	()
- Descripción de la invención.		()	()
- Dibujos de ser estos pertinentes		()	()
- Comprobante de Pago de las tasas establecidas		()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()	()
DISEÑO INDUSTRIAL ()			
- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial		()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud		()	()
- Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del Material que incorpora el diseño		()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas		()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()	()
ESQUEMA DE TRAZADO ()			
- Indicación de que solicita el registro de un Esquema de trazado		()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta La solicitud		()	()
- Representación gráfica del esquema de trazado		()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas		()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()	()

Firma Responsable



Fecha **SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO**
Indicacion : 83853034 00000000 Folios 49
Fecha (UMB) 2003-07-14 09:16:47
Tramite : 811 PCT-PATENT 379 FASE NUCI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. September 2002 (19.09.2002) ✓

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/072684 A1 ✓

(51) Internationale Patentklassifikation: C08K 13/02, ✓
COEL 57/08 // (C08K 13/02, 3:16, 5:16)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/14606 ✓

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Dezember 2001 (12.12.2001) ✓

(25) Erfindungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 07 329.1 / 16. Februar 2001 (16.02.2001) ✓ DE

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KR, KG, KP, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), europäisches Patent (AM, AZ, BY, EG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BI, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CROMPTON VINYL ADDITIVES GMBH [DE/DE]; Chemiestrasse 22, 68623 Lampertheim (DE).

Veröffentlicht:
mit internationalem Forschungsbericht

(72) Erfinder; und
(73) Erfinder/Anmelder (nur für US): FRIEDRICH, Hans-Heinrich [DE/DE]; Am Rankenstein 8, 64686 Lautertal-Gedernheim (DE). WEHNER, Wolfgang [DE/DE]; Wetzsch 34, 64673 Zwingenberg (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(74) Anwalt: WISSELMANN, Joliet; Wunsthoff & Wunsthoff, Schweigenstrasse 2, 81541 München (DE).

(54) Title: CHLORATE-CONTAINING STABILIZER SYSTEM WITH NITROGEN-CONTAINING SYNERGISTS FOR STABILIZING HALOGEN-CONTAINING POLYMERS

(54) Bezeichnung: CHLORATHALTIGES STABILISATORSYSTEM MIT STICKSTOFFHALTIGEN SYNERGISTEN ZUR STABILISIERUNG VON HALOGENHALTIGEN POLYMEREN

(57) Abstract: The invention relates to stabilizer systems, containing at least: a) a perchlorate salt; b) at least one or more compounds from the group consisting of carbamides, indole derivatives and compounds of formula (I), wherein n = 1 or 2 and X = O or NR¹; n = 3 - 6 and X = O; R¹ = H, C₁-C₄-alkyl, C₂-C₂-alkenyl, C₆-C₁₀-aryl, C₇-C₁₀-alkaryl or C₇-C₁₀-alkyl; R² (if n = 1) = C₁-C₂₂-alkyl, C₂-C₂₂-alkenyl or aryl, preferably phenyl, optionally substituted with up to 3 hydroxy, C₁-C₄-alkoxy or C₁-C₂-alkyl; or R² (if n = 2 - 6) = linear or branched C₁₋₂₂-alkylene, optionally interrupted by one or more O or S atoms, wherein R² (if n = 3) can also be a C₂-C₂-alkyl trisubstituted isocyanurate; if X = NH R² can also be H. Said stabilizer systems are suitable for stabilizing halogen-containing polymers, more particularly PVC.

(57) Zusammenfassung: Es werden Stabilisatorsystem beschrieben, enthaltend mindestens a) ein Perchlorat-Salz und b) mindestens eine oder mehrere Verbindungen aus den Gruppen der Harnstoffe, der Indol-Derivate und der Enamine Der Formel (I) wobei bedeuten n = 1 oder 2 und X = O oder NR¹, n = 3 - 6 und X = O; R¹ = H, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₂-Alkenyl, C₆-C₁₀-Aryl, C₇-C₁₀-Alkaryl oder C₇-C₁₀-Alkyl; R² (für n = 1) = C₁-C₂₂-Alkyl, C₂-C₂₂-Alkenyl oder Aryl, bevorzugt Phenyl, gegebenenfalls mit bis zu 3 Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Alkyl substituiert; oder R² (für n = 2 - 6) = lineares oder verzweigtes C₁₋₂₂-Alkyls, gegebenenfalls durch 1 oder mehrere -O- oder S-Atome unterbrochen, wobei R² (für n = 3) auch C₂-C₂-Alkyl-tri-substituiertes Isocyanurat sein kann; wenn X = NH kann R² auch H sein; die sich zum Stabilisieren von halogenhaltigen Polymeren, insbesondere PVC, eignen.

WO 02/072684 A1



2020
Bogotá, D.C.,

Doctor:
LUIS FELIPE CASTILLO GIBSON
Apoderado
CROMPTON VINYL ADDITIVES GMBH

Oficio N° 07756

ASUNTO:	Radicación N°	03-58034
	Solicitud Internacional	PCT/EP2001/14806
	Fecha inicio fase nacional	12/09/2003
	Trámite	011
	Evento	379
	Actuación	430
	Folios	001

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

- ☐ La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486).
- ☐ La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única N° 10 de 2001.


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones.

19 SET. 2003

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha _____.