

2P



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial

Division de Nuevas Creaciones

PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

04-49586

21 EXPEDIENTE No

54 TITULO

ESTABILIZACION PREVIA DE POLIMEROS QUE CONTIENEN HALOGENOS

51 CLASIFICACION INTERNACIONAL

C08J 3/00, C08K 3/24

71 SOLICITANTE

CROMPTON VINYL ADDITIVES GmbH

DOMICILIO

Lampertheim Al manl

74 APODERADO

GERMAN CASTILLO GRAU

22 BOGOTA D C

PETITORIO



Radicación : 04049506 00000000 Folios: 75
Fecha (RD): 2004-05-28 14:22:14
Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2029 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, Alemania

Lugar de Constitución: Alemania

Teléfono:

Fax:

E-mail:

IDENTIFICACIÓN

C.C.



NIT



C.E.



Otro



Número Cual

3

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: GERMAN CASTILLO GRAU

Dirección: Carrera 13 No. 37-43 Piso 12

Teléfono: 285 7480

Fax: 285 9267

E-mail: info@castillograu.com

IDENTIFICACIÓN

C.C.



NIT



C.E.



OTRO



Número 17017.871 TP 2.978

4

INVENTOR(ES)
(72)

Nombre: Karl-Josef Kuhn; Hans-Helmut Friedrich

Dirección: Nibelungenstrasse 774; Am Rauhenstein 8

Nacionalidad o Domicilio: Lautertal-Gademheim, Alemania

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/EP02/13828

Fecha: Diciembre 2, 2002

Publicación Internacional No. WO 03/048232

Fecha: Junio 12, 2003

6

Título (54) ESTABILIZACIÓN PREVIA DE POLIMEROS QUE CONTIENEN HALOGENOS

7

Clasificación Internacional (51) C08J 3/00 ; C08K 3/24.

8

Prioridad

SI



No



(33) País de origen

Alemania

(32) Fecha

Diciembre 4, 2001

(31) Número de Solicitud

101 58 344.9

9

Comprobante de pago: N°

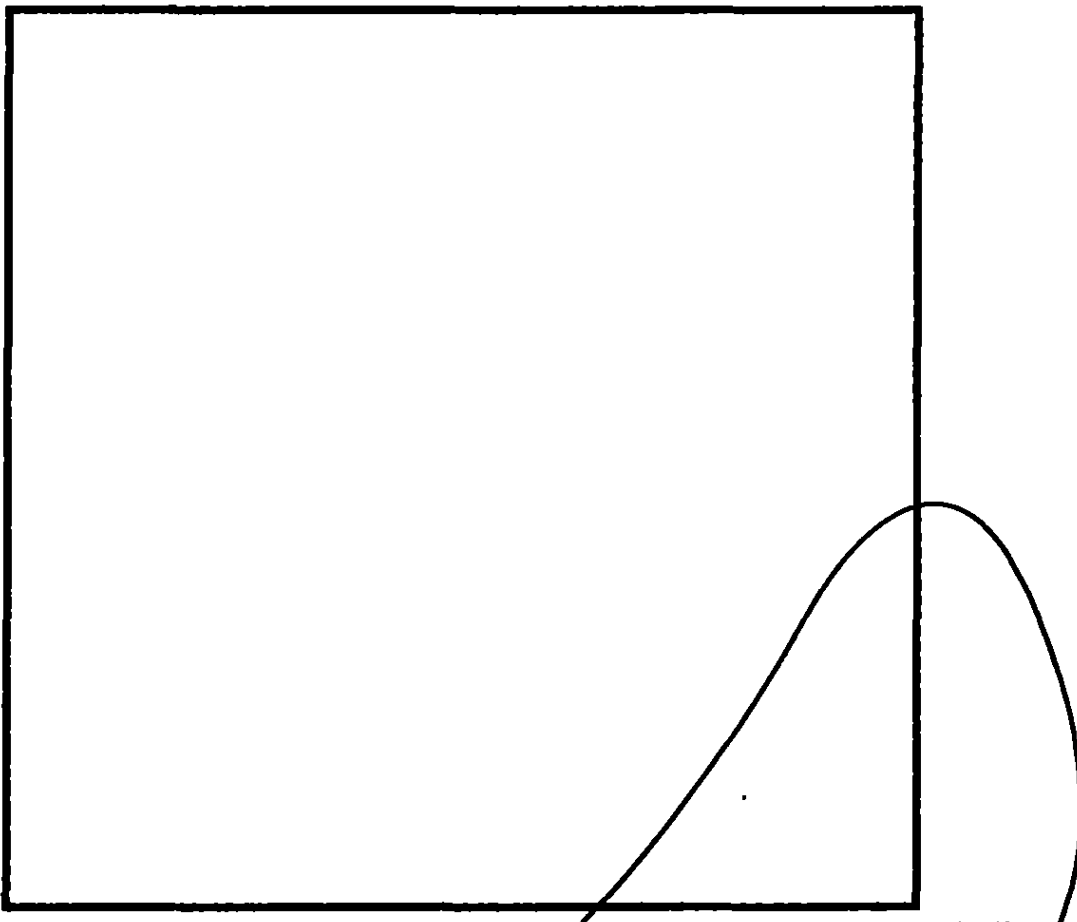
Fecha:

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

✓

- ☒ 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, legalizado y traducido
- ☐ 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, relacionados parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ Otros

11 FIGURA CARACTERISTICA



SECRETARÍA DE ECONOMÍA

JOSÉ GERMÁN CASTILLO GARCÍA

FIRMA

CÓDIGO DE VERIFICACIÓN: 2017/07/13

de Bienes

ESPANOLIZADO

CÓDIGO DE VERIFICACIÓN: 2017/07/13

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

3

----- SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO -----
Radicacion : 84849506 00000000 Folios: 75
Fecha (RND): 2004-05-28 14:22:14
Tramite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NNCI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

NIT : 900176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 04 - 41,339
FECHA : MAYO 25 DE 2004

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CASTILLO GRAU Y ASOCIADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	23472241	25/05/2004	844,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
1		TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	422,000.00
		TOTAL :	\$ 422,000.00

SON: CUATROCIENTOS VEINTIDOS MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Estabilización previa de polímeros que contienen
halógenos

El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de un polímero estabilizado de monómeros que
5 contienen halógenos, que se ha preparado mediante una suspensión o emulsión, mediando adición de una mezcla de estabilizadores de polímeros, que es compatible con el medio de polimerización, antes, durante o directamente después del proceso de polimerización, y a los polímeros
10 preparados de acuerdo con este procedimiento.

Los homopolímeros y copolímeros en suspensión o emulsión de monómeros que contienen halógenos se distinguen por una limitada estabilidad térmica, que debe ser optimizada por medio de la adición de diferentes
15 sistemas de estabilizadores, o combinaciones de ellos, a fin de poder garantizar su tratamiento para obtener productos finales capaces de emplearse a escala técnica.

Como un ejemplo de la polimerización de polímeros que contienen halógenos, se ha de considerar aquí la
20 polimerización de un PVC. Para el polímero procedente de la polimerización del PVC es válido el hecho de que en la mayor parte de los casos se prepara en sistemas acuosos como PVC en suspensión, microsuspensión o emulsión. En tal caso, al medio acuoso de polimerización, que consta
25 de una mezcla de un catalizador de la polimerización (iniciador), de sistemas dispersantes, de agentes antiadhesivos, de coloides (protectores) o de mediadores de dispersión, se le añaden el o los monómeros, y se lleva a cabo la polimerización. Después del final de la
30 reacción, el polímero formado se transforma mediante secado por atomización en un polvo de polímero o se separa por filtración, centrifugación u operaciones

similares de separación, eventualmente se lava y finalmente se seca a temperaturas elevadas.

La desecación conduce por lo general a la primera sollicitación térmica del polímero y por lo tanto debería
5 efectuarse en principio de una manera muy moderada y cuidadosa, a fin de evitar una descomposición térmica y las descoloraciones vinculadas con ello del polímero vinílico.

Después de la desecación se obtiene un polvo fino, de
10 color más o menos blanco, que luego se mezcla con otros materiales aditivos, agentes coadyuvantes de elaboración y tratamiento, y también estabilizadores térmicos y ópticos, y mediando sollicitación térmica se puede elaborar en la masa fundida o en rodillos, amasadores,
15 extrusores u otros conjuntos de aparatos, para formar los productos finales deseados (piezas moldeadas, etc).

Solamente mediando adición de materiales aditivos, modificadores y/u otros estabilizadores de diversos tipos, se puede poner a disposición la mezcla polimérica
20 optimizada para la respectiva utilización.

La estabilización se efectuaba hasta el momento actual siempre tan sólo después de la separación del polímero a partir del medio acuoso de reacción del reactor de polimerización, puesto que no estaban a
25 disposición estabilizadores que fuesen compatibles con el medio de polimerización, o que fuesen solubles en él. En la mayor parte de los casos, se emplea un medio de polimerización sobre la base de agua. Los sistemas de estabilizadores empleados hasta el momento actual no
30 solamente son incompatibles o insolubles en el medio de polimerización, sino que tampoco son compatibles, o solamente son insuficientemente compatibles, con el

proceso de polimerización. Esto quiere decir que ellos pueden conducir a la coagulación (rotura de la dispersión del polímero) o incluso pueden inhibir la polimerización, y con ello pueden conducir por lo menos a pérdidas de
5 rendimiento. Por esta razón, los intentos de efectuar la estabilización de la dispersión de polimerización transcurrieron hasta ahora sin éxito.

El documento de solicitud de patente japonesa JP 61-009451 muestra un sistema de estabilizadores, en especial
10 para un PVC, que consta de una combinación de etanol-amina y ácido perclórico. Se trata en tal caso de sales percloratos con una estructura de sales de amonio, que se pueden obtener por adición de etanol-aminas, primarias, secundarias o terciarias, a una solución de ácido
15 perclórico. Las sales percloratos de amonio son en general compuestos sensibles al calor y al choque, y albergan por lo tanto un cierto peligro de explosión, lo cual los hace inapropiados para aplicaciones a gran escala técnica en el tratamiento y la elaboración de
20 materiales sintéticos. Esta combinación se emplea sólo después de haberse efectuado la polimerización, puesto que los componentes influyen negativamente sobre el proceso de polimerización. También las relaciones molares, en las que se deben emplear los componentes,
25 limitan en gran manera el intervalo óptimo de empleo de la combinación de estabilizadores.

El documento EP 0.281.210 describe un sistema de estabilizadores, que consta de una suspensión
homogeneizada de un antioxidante insoluble en la tanda de
30 polimerización, que se debe de añadir hacia el final de la polimerización del cloruro de vinilo a la tanda de

polimerización modificada, y no actúa contra la descomposición térmica iónica conocida de un PVC.

Por el documento de patente de los EE.UU. US 4.252.705 se conocen sistemas de estabilizadores para un PVC, los cuales sin embargo se basan en la N,N'-difenil-urea insoluble, y limitan en gran manera al PVC obtenido en sus posibilidades de utilización.

A causa de las incompatibilidades o de la descomposición hidrolítica, no pueden llevarse a empleo otros materiales aditivos, que de modo usual se utilizan para la estabilización posterior de polvos de PVC acabados.

Por ejemplo, un PVC [poli(cloruro de vinilo)], como polímero que contiene halógenos, se puede estabilizar mediante una serie de materiales aditivos. Ciertos compuestos de los metales pesados plomo, bario y cadmio son especialmente bien apropiados para ello, pero hoy en día, por razones ecológicas o a causa de su contenido en metales pesados, están cuestionados; se conocen asimismo otros sistemas de estabilizadores que se basan en Ca/Zn o estaño, o una base organica pero no son utilizables para una estabilización previa por las razones que se mencionan (compárense las obras "Kunststoffadditive" [Aditivos para materiales sintéticos], R. Gächter/H. Müller, editorial Carl Hanser, 3ª edición de 1989, páginas 303-311 (véase también 4ª edición de 2001) y "Kunststoff Handbuch PVC" [Manual de materiales sintéticos PVC], tomo 2/1, W. Becker/D. Braun, editorial Carl Hanser, 2ª edición de 1985, páginas 531-538; así como de Kirk-Othmer: "Encyclopedia of Chemical Technology" [Enciclopedia de tecnología química], 4ª edición de 1994, volumen 12, Estabilizadores frente al calor, páginas 1.071-1.091).

6

Se ha encontrado ahora por fin que la estabilización del polímero que contiene halógenos se puede efectuar ya en la etapa del medio de polimerización, antes de haber separado el polímero a partir de sus aguas madres o antes de la destrucción (rotura) de la dispersión de polímero. Dentro del marco de este invento, el concepto general de medio de polimerización abarca sistemas de dispersiones, sistemas coloidales, sistemas de emulsiones o sistemas de suspensiones, es decir diferentes sistemas, que pueden aparecer en el caso de una polimerización de monómeros que contienen halógenos. El concepto de polimerización de monómeros que contienen halógenos abarca también una copolimerización de monómeros que contienen halógenos con uno o varios monómeros que no contienen halógenos, o sus mezclas.

Por consiguiente, una estabilización puede efectuarse ya antes, durante o después de la polimerización, todavía en el medio de reacción, que en la mayor parte de los casos es acuoso. De un modo sorprendente, el medio de polimerización no es influenciado negativamente por esta adición de sustancias ajenas a la polimerización. Tampoco son influenciadas de manera negativa la actividad de polimerización y el rendimiento del polímero, en parte se encuentran incluso rendimientos más altos.

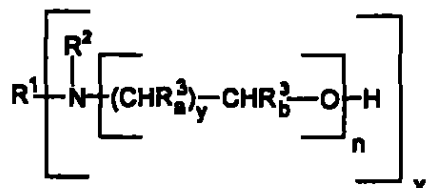
Es objeto del invento, por consiguiente, un procedimiento para la preparación de un polímero estabilizado de monómeros que contienen halógenos, mediante una suspensión o emulsión, mediando adición de una mezcla de estabilizadores de polímeros, que es compatible con el medio de polimerización, antes, durante o directamente después del proceso de polimerización.

Para ello, el sistema de estabilizadores es añadido al medio de polimerización, o es disuelto en él, directamente como un material sólido o una mezcla de materiales sólidos, o en forma de una solución o dispersión en un agente disolvente o suspendedor compatible con el medio de polimerización, de un modo usual en el laboratorio. La adición puede efectuarse antes, durante o después de la polimerización. A continuación, el agente dispersante es eventualmente separado y el producto polímero es secado. La separación del agente dispersante se efectúa de acuerdo con métodos técnicamente corrientes, tales como los de filtración, centrifugación, o también, de modo preferido, desecación por atomización. El sistema de estabilizadores está después de ello intimísimamente mezclado con el polímero y ya al realizar la primera desecación necesaria del polvo de polímero puede entrar en acción como estabilizador, y de esta manera puede impedir la descomposición térmica durante el proceso de desecación. Además, es incorporado en el polímero de una manera más intensa que de acuerdo con los procedimientos llevados a cabo hasta ahora, los cuales ponían en contacto el sistema de estabilizadores con el polímero tan sólo después de haberse efectuado la desecación. Mediante este contacto íntimo del sistema de estabilizadores con el polímero se suaviza esencialmente, o incluso se puede evitar, la primera sollicitación térmica del polímero para la incorporación del estabilizador en la estructura polimérica, puesto que se puede efectuar la conformación térmica directa, que en ciertas circunstancias puede efectuar también sin ninguna estabilización adicional. A pesar de todo, a los polvos

Se encontró que las mezclas de estabilizadores, que son compatibles con el medio de polimerización, es decir que son compatibles con el sistema de dispersión o emulsión de la polimerización y con el proceso de polimerización, se pueden emplear en el procedimiento conforme al invento. En particular, puede tratarse en tal caso de sistemas de estabilizadores, que son solubles en agua y compatibles con la dispersión.

a) un perclorato y/o

b) una alcanol-amina de la fórmula general (I)



25

y = 1, 2, 3, 4, 5 ó 6;

2 = 1-10:

R^1, R^2 = independientemente uno de otro.

$$\text{H, alquilo } C_1-C_{22}, -[-(\text{CHR}^3_a)_y-\text{CHR}^3_b-\text{O-}]_n-\text{H,}$$

- $[-(\text{CHR}^3_a)_y-\text{CHR}^3_b-\text{O}]_n-\text{CO}-\text{R}^4$, alqueno C_2-C_{20} ,
 acilo C_2-C_{18} , cicloalquilo C_4-C_8 , que puede estar
 sustituido con OH en posición β , arilo C_6-C_{10} ,
 alcarilo C_7-C_{10} o aralquilo C_7-C_{10} , o
 cuando x es = 1, R^1 y R^2 adicionalmente, en común
 con el N, pueden formar un anillo cerrado de 4-10
 miembros, a base de átomos de carbono y
 eventualmente hasta 2 heteroátomos, o
 cuando x es = 2, R^1 puede representar adicionalmente
 alquileno C_2-C_{18} , que en ambos átomos de carbono en
 posición β puede estar sustituido con OH y/o puede
 estar interrumpido por 1 o varios átomos de O y/o
 por 1 o varios grupos NR^2 , o
 pueden representar tetrahidro-di-ciclopentadienileno
 sustituido con dihidroxi, etil-ciclohexanileno
 sustituido con dihidroxi, 4,4'-(bisfenol-A-dipropil-
 éter)ileno sustituido con dihidroxi, isoforonileno,
 dimetil-ciclohexanileno, diciclohexil-metanileno o
 3,3'-dimetil-diciclohexil-metanileno y
 cuando x es = 3, R^1 puede representar adicionalmente
 (tri-N-propil-isocianurato)triilo sustituido con
 trihidroxi;
 $\text{R}^3_a, \text{R}^3_b$ = independientemente uno de otro,
 alquilo C_1-C_{22} , alqueno C_2-C_6 , arilo C_6-C_{10} , H o
 $\text{CH}_2-\text{X}-\text{R}^5$, siendo $\text{X} = \text{O}, \text{S}, -\text{O}-\text{CO}-$ ó $-\text{CO}-\text{O}-$;
 R^4 = alquilo/alqueno C_1-C_{18} o fenilo; y
 R^5 = H, alquilo C_1-C_{22} , alqueno C_2-C_{22} o
 arilo C_6-C_{10} , y/o
 c) las sales de a) y b).
 Otro objeto del invento es un procedimiento en el
 que se emplean mezclas de estabilizadores, que son

compatibles con el medio de polimerización y/o solubles en él, que comprenden por lo menos

- a) un perclorato y/o
- b) un producto de reacción a base de un epóxido
5 mono- o polifuncional y de amoníaco o de una dialquil(aril)- o monoalquil(aril)-amina mono- o polifuncional, y/o
- c) las sales de a) y b).

En el caso de las alcanol-aminas de la fórmula
10 general (I) se trata p.ej. de compuestos con R^1, R^2 = metilo, etilo, propilo, butilo, ciclohexilo, octilo, laurilo, tetradecilo, hexadecilo, estearilo, oleílo, alilo, fenilo o bencilo, hidroxialquilo y con R^3 = H, metilo, etilo, propilo o butilo.

15 Se prefieren las alcanol-aminas con R^1 = laurilo, tetradecilo, hexadecilo, estearilo, oleílo, siendo R^2 = hidroxialquilo.

Además, se pueden emplear compuestos etoxilados y propoxilados de trietanol-amina y triisopropanol-amina
20 así como aminas grasas de procedencia vegetal o animal. Se prefieren las trialcanol-aminas y las monoalquil/alquenal-dialcanol-aminas con R^3 = H o metilo e y = 1, en particular aminas grasas, que se habían hecho reaccionar dos veces con óxido de etileno o de propileno.

25 Otros compuestos que son bien apropiados se pueden tomar de la lista siguiente.

Metil- o dimetil-amina que ha reaccionado dos veces o una sola vez con óxido de etileno o de propileno.

Propil- o dipropil-amina que ha reaccionado dos veces o
30 una sola vez con óxido de etileno o de propileno.

Isopropil- o diisopropil-amina que ha reaccionado dos veces o una sola vez con óxido de etileno o de propileno.

Butil-o dibutil-amina que ha reaccionado dos veces o una sola vez con óxido de etileno o de propileno.

Isobutil- o diisobutil-amina que ha reaccionado dos veces o una sola vez con óxido de etileno o de propileno.

- 5 Pentil- o dipentil-amina que ha reaccionado dos veces o una sola vez con óxido de etileno o de propileno.

Isopentil- o diisopentil-amina que ha reaccionado dos veces o una sola vez con óxido de etileno o de propileno.

- 10 Hexil- o dihexil-amina que ha reaccionado dos veces o una sola vez con óxido de etileno o de propileno.

Isohexil- o diisohexil-amina que ha reaccionado dos veces o una sola vez con óxido de etileno o de propileno.

Heptil- o diheptil-amina que ha reaccionado dos veces o una sola vez con óxido de etileno o de propileno.

- 15 Isoheptil- o diisoheptil-amina que ha reaccionado dos veces o una sola vez con óxido de etileno o de propileno.

Octil- o dioctil-amina que ha reaccionado dos veces o una sola vez con óxido de etileno o de propileno.

- 20 Isooctil- o diisooctil-amina que ha reaccionado dos veces o una sola vez con óxido de etileno o de propileno.

Nonil- o dinonil-amina que ha reaccionado dos veces o una sola vez con óxido de etileno o de propileno.

Isononil- o diisononil-amina que ha reaccionado dos veces o una sola vez con óxido de etileno o de propileno.

- 25 Decil- o didecil-amina que ha reaccionado dos veces o una sola vez con óxido de etileno o de propileno.

Isodecil- o diisodecil-amina que ha reaccionado dos veces o una sola vez con óxido de etileno o de propileno.

- 30 Undecil- o diundecil-amina que ha reaccionado dos veces o una sola vez con óxido de etileno o de propileno.

Isoundecil- o diisoundecil-amina que ha reaccionado dos veces o una sola vez con óxido de etileno o de propileno.

14

Dodecil- o didodecil-amina que ha reaccionado dos veces o una sola vez con óxido de etileno o de propileno.

Isododecil- o diisododecil-amina que ha reaccionado dos veces o una sola vez con óxido de etileno o de propileno.

- 5 Tridecil- o ditridecil-amina que ha reaccionado dos veces o una sola vez con óxido de etileno o de propileno.

Isotridecil- o diisotridecil-amina que ha reaccionado dos veces o una sola vez con óxido de etileno o de propileno.

- 10 Tetradecil- o ditetradecil-amina que ha reaccionado dos veces o una sola vez con óxido de etileno o de propileno.

Hexadecil- o dihexadecil-amina que ha reaccionado dos veces o una sola vez con óxido de etileno o de propileno.

Octadecil- o dioctadecil-amina que ha reaccionado dos veces o una sola vez con óxido de etileno o de propileno.

- 15 Eicosil- o dieicosil-amina que ha reaccionado dos veces o una sola vez con óxido de etileno o de propileno.

Docosil- o didocosil-amina que ha reaccionado dos veces o una sola vez con óxido de etileno o de propileno.

- 20 N-Metil-butyl-amina que ha reaccionado con óxido de etileno o de propileno.

N-Etil-butyl-amina que ha reaccionado con óxido de etileno o de propileno.

Alil- o dialil-amina que ha reaccionado dos veces o una sola vez con óxido de etileno o de propileno.

- 25 Crotil- o dicrotil-amina que ha reaccionado dos veces o una sola vez con óxido de etileno o de propileno.

Octadecenil- o dioctadecenil-amina que ha reaccionado dos veces o una sola vez con óxido de etileno o de propileno.

- 30 Bencil- o dibencil-amina que ha reaccionado dos veces o una sola vez con óxido de etileno o de propileno.

Ciclohexil- o diciclohexil-amina que ha reaccionado dos veces o una sola vez con óxido de etileno o de propileno.

N-Metil-ciclohexil-amina que ha reaccionado con óxido de etileno o de propileno.

N-Etil-ciclohexil-amina que ha reaccionado con óxido de etileno o de propileno.

- 5 4-Vinil-1-ciclohexeno-diepóxido que ha reaccionado dos veces con dietanol- o diisopropanol-amina.

Di-ciclopentadieno-diepóxido que ha reaccionado dos veces con dietanol- o diisopropanol-amina.

- 10 Bisfenol-A-diglicidil-éter que ha reaccionado dos veces con dietanol- o diisopropanol-amina.

Tris-glicidil-isocianurato que ha reaccionado tres veces con dietanol- o diisopropanol-amina.

- Se prefieren las trialcanol-aminas y mono-
alquil/alquenil-dialcanol-aminas alcanol-aminas con
15 R^1, R^2, R^3 = independientemente uno de otro en el
significado de H o metilo e $y = 1$.

- Conforme al invento se pueden emplear también
compuestos de la fórmula general (I) con $x = 2$, que por
lo tanto tienen dos grupos hidroxialquilamino por
20 molécula. Ejemplos de ellos son, entre otros,

- N,N,N',N'-tetrakis-(2-hidroxi-etil)etilen-diamina,
N,N,N',N'-tetrakis-(2-hidroxi-1-propil)etilen-diamina,
N,N,N',N'-tetrakis-(2-hidroxi-etil)propilen-diamina o
N,N,N',N'-tetrakis-(2-hidroxi-1-propil)propilen-diamina y
25 N,N,N',N'-tetrakis-(2-hidroxi-etil)hexametilen-diamina,
siendo preferidas las reacciones cuádruples (en cuatro
veces) de 1,6-hexametilen-diamina o
1,8-octametilen-diamina o neopentano-diamina con óxido de
etileno o de propileno, o reacciones análogas de
30 bis-aminometil-ciclohexano, isoforona-diamina,
4,4'-diamino-diciclohexil-metano o
3,3'-dimetil-4,4'-diamino-diciclohexil-metano.

Conforme al invento, se pueden emplear también compuestos de la fórmula general (I) con $x = 3$, que por lo tanto tienen tres grupos hidroxialquilamino por molécula. Un ejemplo de ellos es un producto de reacción
 5 de tris-glicidil-isocianurato con mono- o di-etanol-amina o con mono- o di-propanol-amina.

Las alcanol-aminas de la fórmula general (I) son productos químicos comerciales o se pueden preparar de acuerdo con métodos conocidos por alquilación en N de una
 10 correspondiente amina o de amoníaco (compárese la obra de Kirk-Othmer, volumen 2, alcanol-aminas).

Ejemplos de las alcanol-aminas preferidas de la fórmula general (I) son tris(2-hidroxi-etil)amina, tris(2-hidroxi-1-propil)amina,
 15 bis(2-hidroxi-etil)-2-hidroxi-1-propil-amina, N-n-butil-N,N-bis(2-hidroxi-etil)amina, N,N-bis(n-butil)-N-(2-hidroxi-etil)amina, N-(3-n-butiloxi-2-hidroxi-1-propil)-N,N-bis(2-hidroxi-etil)amina,
 20 N-(1,3-dihidroxi-2-hidroximetil-2-propil)-N,N-bis(2-hidroxi-etil)amina, N,N-bis(2-hidroxi-etil)-N-palmitil-amina, N,N-bis(2-hidroxi-etil)-N-oleil-amina, N,N-bis(2-hidroxi-etil)-N-estearil-amina,
 25 N,N-bis(2-hidroxi-etil)-N-estearil-amina, N-(2-hidroxi-etil)morfolina o N-(2,3-dihidroxi-1-propil)morfolina, bis-hidroxi-etil-piperazina o bis-hidroxiisopropil-piperazina y productos de reacción
 30 de glicidil-éteres con una mono-, di-alquil-amina o con amoníaco así como las alcanol-aminas derivadas de ellos,

tales como por ejemplo etanol-amina, dietanol-amina, *n*-propanol-amina,

i-propanol-amina, *n*-dipropanol-amina o *i*-dipropanol-amina, o también mono- y di-*n*-propanol-amina o mono- o
5 di-*i*-propanol-amina.

Se prefieren muy especialmente también los productos de reacción por adición de óxidos de olefinas, tales como los óxidos de buteno, butadieno, hexeno, hexadieno, octeno, octadieno, deceno, dodeceno, tetradeceno,
10 hexadeceno, octadeceno, eicoseno y docoseno, así como de alcohol epoxi-estearílico con dietanol- o diisopropanol-amina, así como otros compuestos con una función OH situada en posición β , tal como p.ej.

N-(2-hidroxi-hexadecil)-dietanol-amina,
15 *N*-(2-hidroxi-3-octiloxi-propil)-dietanol-amina,
N-(2-hidroxi-3-deciloxi-propil)-dietanol-amina, y
bis-*N*-(2-hidroxi-3-feniloxi-propil)-etanol-amina.

La enumeración se da solamente a modo de ejemplo.

Los percloratos son conocidos por un experto en la
20 especialidad. Ejemplos de ellos son los de la fórmula $M(ClO_4)_n$, realizándose que *M* representa H, Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al, La, Ce ó NH_4 ; *n* es, correspondientemente a la valencia de *M*, 1, 2 ó 3. En el caso de la utilización conforme al invento en un medio de
25 polimerización acuoso, se pueden emplear también soluciones acuosas de perclorato de amonio o ácido perclórico.

Los percloratos se pueden emplear en tal caso en diferentes formas de presentación (formulaciones)
30 corrientes; p.ej. en forma de una sal o en forma de una solución en agua o en un disolvente orgánico. Ejemplos de tales formulaciones de percloratos son también p.ej.

percloratos, que han formado un complejo o se han disuelto con alcoholes (polioles, ciclodextrinas) o éter-alcoholes o bien éster-alcoholes o éteres corona. Otras formas de realización se describen en los documentos de patente europea EP 0.394.547, EP 0.457.471 y de solicitud de patente internacional WO 94/24200.

De modo preferido, se utilizan sales percloratos de sodio/potasio.

Las composiciones de polímeros previamente estabilizadas, que se han preparado de acuerdo con este procedimiento, que también son objeto del invento, se distinguen por un mezclamiento íntimo, hasta ahora no conseguido, del polímero que contiene halógenos con el sistema de estabilizadores, sin haber experimentado ya una sollicitación térmica. Por consiguiente, desaparece la primera etapa de la incorporación, hasta ahora necesaria, de la mezcla de estabilizadores, con lo que se pone a disposición un polímero ya presto para su uso. La mezcla de estabilizadores se distribuye en tal caso casi homogéneamente en el polímero. Dentro de las composiciones de polímeros conformes al invento entran tanto dispersiones de los polímeros previamente estabilizados como también los polímeros previamente estabilizados en forma secada.

En los casos de estas composiciones, los compuestos de la fórmula general (I) incluidos en el apartado (b), para conseguir la estabilización en el polímero que contiene cloro, se han de utilizar convenientemente en una cantidad de 0 a 8, preferiblemente de 0,05 a 5, en particular de 0,1 a 2 partes en peso, referida a 100 partes en peso de un PVC. Los percloratos incluidos en el apartado (a) se pueden utilizar en una cantidad de 0,01 a

3, de modo especialmente preferido de 0,01 a 2 partes en peso, referida a 100 partes en peso de un PVC. Finalmente, las sales de (a) y (b) incluidas en el apartado (c) se pueden utilizar en cantidades de 0,01 a 5, de modo preferido en una cantidad de 0,1 a 2.

Otro objeto del invento es un procedimiento para la preparación de mezclas de polímeros (composiciones) prestas para su uso, en el que, después de la estabilización previa conforme al invento, se efectúa una estabilización adicional conectada posteriormente del polímero con estabilizadores y/o materiales aditivos convencionales. Con ello se ponen a disposición mezclas de polímeros prestas para su uso, en las que la adición de otros estabilizadores y/o materiales aditivos adicionales se efectuaba a un polímero previamente estabilizado, que ya había sido estabilizado térmicamente. Estas mezclas de polímeros, que también son parte del invento, se distinguen por unas propiedades térmicas y ópticas optimizadas, por ejemplo mediante la estabilización previa se influye positivamente sobre el color inicial durante la primera sollicitación térmica.

A los estabilizadores y/o materiales aditivos que se pueden emplear en la estabilización posterior pertenecen, entre otros, fosfitos, polioles y disacárido-alcoholes, compuestos glicidílicos, hidrotalcitas, zeolitas, (aluminio-silicatos de metales alcalinos o alcalino-térreos), materiales de carga, jabones metálicos, compuestos de metales alcalinos y alcalino-térreos, materiales de carga/pigmentos, agentes lubricantes o de deslizamiento, plastificantes, fosfitos, pigmentos, ésteres de ácidos grasos epoxidados y otros compuestos epoxídicos, antioxidantes, adsorbentes de rayos UV,

agentes protectores frente a la luz, aclaradores ópticos, agentes humectantes, agentes anti-sedimentación y agentes de expansión y propulsión.

Ejemplos de tales componentes adicionales se exponen y explican más adelante (compárese la obra "Handbook of PVC-Formulating" [Manual de la formulación de PVC] de E. J. Wickson, John Wiley & Sons, Nueva York, 1993).

Polioles y disacárido-alcoholes

Como compuestos de este tipo entran en consideración por ejemplo:

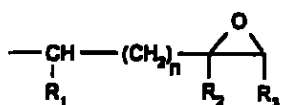
pentaeritritol, di-pentaeritritol, tri-pentaeritritol, trimetilol-etano, bis-trimetilol-propano, un poli(alcohol vinílico), bis-trimetilol-etano, trimetilol-propano, azúcares, azúcar-alcoholes. De éstos, se prefieren los disacárido-alcoholes.

Pueden encontrar utilización también jarabes de polioles, tales como jarabes de sorbita, manita y maltita.

Los polioles se pueden utilizar en una cantidad de, por ejemplo, 0,01 a 20, convenientemente de 0,1 a 20, y en particular de 0,1 a 10 partes en peso, referida a 100 partes en peso de un PVC.

Compuestos glicidílicos

Ellos contienen el grupo glicidilo,



, estando éste enlazado directamente a átomos de carbono, oxígeno, nitrógeno o azufre, y en el que o bien R_1 y R_3 son ambos hidrógeno, R_2 es hidrógeno o metilo y n es = 0, o R_1 y R_3 significan en común $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$ ó $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$, entonces R_2 es hidrógeno y n es = 0 ó 1.

Preferiblemente, encuentran utilización compuestos glicidílicos con dos grupos funcionales. Sin embargo, en principio se pueden emplear también compuestos glicidílicos con uno, tres o más grupos funcionales.

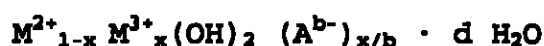
- 5 De manera predominante, se emplean compuestos diglicidílicos con grupos aromáticos.

Los compuestos epoxídicos situados en los extremos se pueden emplear en una cantidad, preferiblemente de por lo menos 0,1 partes, por ejemplo de 0,1 a 50,
10 convenientemente de 1 a 30 y en particular de 1 a 25 partes en peso, referida a 100 partes en peso de un PVC.

Hidrotalcitas

La composición química de estos compuestos es
15 conocida por un experto en la especialidad, p.ej. a partir de los documentos de patente alemana DE 3.843.581, de patente de los EE.UU. US 4.000.100, de patente europea EP 0.062.813 y de solicitud de patente internacional WO 93/20135.

- 20 Los compuestos de la serie de las hidrotalcitas se pueden describir por la siguiente fórmula general



realizándose que

- M^{2+} es = uno o varios de los metales seleccionados entre
25 el conjunto formado por Mg, Ca, Sr, Zn ó Sn,

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

A^n representa un anión con la valencia n,

b es un número de 1-2,

es $0 < x < 0,5$,

- 30 d es un número de 0-20.

Se prefieren los compuestos con

$A^n = OH^-, ClO_4^-, HCO_3^-, CH_3COO^-, C_6H_5COO^-, CO_3^{2-},$

$(\text{CHOHCOO})_2^{2-}$, $(\text{CH}_2\text{COO})_2^{2-}$, $\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-$, HPO_3^- ó HPO_4^{2-} .

Ejemplos de hidrotalcitas son

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{MgO} \cdot \text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (i), $\text{Mg}_{4,5}\text{Al}_2(\text{OH})_{13} \cdot \text{CO}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ (ii),

$4\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (iii), $4\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,

5 $\text{ZnO} \cdot 3\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 8-9\text{H}_2\text{O}$ y $\text{ZnO} \cdot 3\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 5-6\text{H}_2\text{O}$.

Son muy especialmente preferidos los tipos Alkamizer 2, Alkamizer P 93-2 (procedentes de Kyowa) y L-CAM (hidrotalcita modificada con litio, procedente de Fuji). Preferiblemente, se emplean hidrotalcitas deshidratadas.

10

Zeolitas (alumino-silicatos de metales alcalinos o alcalino-térreos)

Éstas se pueden describir por la siguiente fórmula general $\text{M}_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot w\text{H}_2\text{O}$, en la que n es la carga del catión M;

15

M es un elemento de los grupos principales primero o segundo, tal como Li, Na, K, Mg, Ca, Sr ó Ba;

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

20 w es un número de 0 a 300, de modo preferido de 0,5 a 30. Ejemplos de zeolitas son alumino-silicatos 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]; $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot 2 \text{NaX} \cdot 7,5 \text{H}_2\text{O}$, $X = \text{OH}$, halógeno, ClO_4 [sodalita]; $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot$

25 $24 \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{12}\text{O}_{96} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_{56}\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384} \cdot 250 \text{H}_2\text{O}$ [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 se pueden preparar por intercambio parcial o total de los átomos de Na por átomos de Li, K, Mg, Ca, Sr ó Zn,

30 tales como

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

Se prefieren muy especialmente la Na-zeolita A y la Na-zeolita P.

- 5 Las hidrotalcitas y/o zeolitas se pueden utilizar en cantidades de por ejemplo 0,1 a 20, convenientemente de 0,1 a 10 y en particular de 0,1 a 5 partes en peso, referidas a 100 partes en peso del polímero que contiene halógenos.

10

Materiales de carga

- Se utilizan materiales de carga tales como, por ejemplo, carbonato de calcio, dolomita, wollastonita, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, silicatos,
- 15 arcilla de China, talco, fibras de vidrio, esferas de vidrio, serrín de madera, mica, óxidos metálicos o hidróxidos metálicos, negro de carbono, grafito, polvo fino de piedra, espato pesado, fibras de vidrio, talco, caolín y greda. Se prefiere la greda (HANDBOOK OF PVC
- 20 FORMULATING, E. J. Wickson, John Wiley & Sons Inc., 1993, páginas 393-449) y agentes de refuerzo (TASCHENBUCH der Kunststoffadditive [Manual de los aditivos para materiales sintéticos], R. Gächter & H. Müller, editorial Carl Hanser, 1990, páginas 549-615).
- 25 Los materiales de carga se pueden emplear en una cantidad de preferiblemente por lo menos 1 parte, por ejemplo de 5 a 200, convenientemente de 5 a 150 y en particular de 5 a 100 partes en peso, referida a 100 partes en peso de un PVC.

30

AV

Jabones metálicos

Los jabones metálicos son de modo principal carboxilatos metálicos, preferiblemente de ácidos carboxílicos de cadena más larga. Ejemplos corrientes son
 5 estearatos y lauratos, también oleatos y sales de ácidos carboxílicos alifáticos de cadena más corta o aromáticos, tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valerianico, ácido hexanoico, ácido sórbico; ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico,
 10 ácido glutárico, ácido adípico, ácido fumárico, ácido cítrico, ácido benzoico, ácido salicílico, ácidos ftálicos, ácido hemimelítico, ácido trimelítico, ácido piromelítico.

Como metales se han de mencionar: Li, Na, K, Mg, Ca, Sr,
 15 Ba, Zn, Al, La, Ce y metales de tierras raras. Con frecuencia, se utilizan las denominadas mezclas sinérgicas tales como los estabilizadores de bario y zinc, de magnesio y zinc, de calcio y zinc, o de calcio, magnesio y zinc. Los jabones metálicos se pueden emplear
 20 individualmente o en forma de mezclas. Un compendio acerca de jabones metálicos habituales se encuentra en la obra Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, [Enciclopedia Ullmann de química industrial], 5ª edición, volumen A16 (1985), páginas 361 y siguientes).

25 Los jabones metálicos, o sus mezclas, se pueden utilizar en una cantidad de por ejemplo 0,001 a 10 partes en peso, convenientemente de 0,01 a 8 partes en peso, de modo especialmente preferido de 0,05 a 5 partes en peso, referida a 100 partes en peso de un PVC.

25

Compuestos de metales alcalinos y alcalino-térreos

Por tal concepto se entienden predominantemente los carboxilatos de los ácidos antes descritos, pero también los correspondientes óxidos o bien hidróxidos o carbonatos. Entrán en cuestión también sus mezclas con ácidos orgánicos. Ejemplos de ellos son LiOH, NaOH, KOH, CaO, Ca(OH)₂, MgO, Mg(OH)₂, Sr(OH)₂, Al(OH)₃, CaCO₃ y MgCO₃ (también carbonatos de carácter básico, tales como por ejemplo magnesia alba y huntita), así como sales de Na y K de ácidos grasos. En el caso de carboxilatos de metales alcalinos y de Zn pueden pasar a emplearse también sus aductos con MO ó M(OH)₂ (M = Ca, Mg, Sr ó Zn), los denominados compuestos "sobrebásificados". De modo preferido, adicionalmente a los estabilizadores conformes al invento, se emplean carboxilatos de metales alcalinos, metales alcalino-térreos y/o aluminio.

Agentes de deslizamiento o lubricantes

Como agentes de deslizamiento o lubricantes entran en consideración, por ejemplo: cera montánica, ésteres de ácidos grasos, ceras-PE (poliésteres), ceras-amidas, cloro-parafinas, ésteres de glicerol o jabones de metales alcalino-térreos, además cetonas grasas, así como agentes de deslizamiento o lubricantes, o sus combinaciones, tal como se reseñan en el documento EP 0.259.783. Se prefiere el estearato de calcio.

Plastificantes

Como agentes plastificantes orgánicos entran en consideración por ejemplo los seleccionados entre los siguientes conjuntos:

- 26
- A) Ésteres de ácido ftálico: tales como preferiblemente ftalato de di-2-etil-hexilo, di-iso-nonilo y di-iso-decilo, que también son conocidos por las abreviaturas habituales DOP (ftalato de dioctilo, ftalato de di-2-etil-hexilo), DINP (ftalato de diisononilo), DIDP (ftalato de di-isodecilo).
- 5 B) Ésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos, en particular ésteres de los ácidos adípico, azelaico y sebácico: tales como de modo preferido adipato de di-2-etil-hexilo y adipato de di-iso-octilo.
- 10 C) Ésteres de ácido trimelítico, por ejemplo trimelitato de tri-2-etil-hexilo, trimelitato de tri-iso-decilo (mezcla), trimelitato de tri-iso-tridecilo, trimelitato de tri-isooctilo (mezcla), así como los trimelitatos de tri-alquilo C_6-C_8 , de tri-alquilo C_6-C_{10} , de tri-alquilo C_7-C_9 y de tri-alquilo C_9-C_{11} . Abreviaturas habituales son TOTM (trimelitato de tri-octilo, trimelitato de tri-2-etil-hexilo), TIDTM (trimelitato de triisodecilo) y TITDTM (trimelitato de triisodecilo).
- 15 D) Plastificantes con epoxi: Principalmente, éstos son ácidos grasos insaturados epoxidados tales como p.ej. aceite de soja epoxidado.
- 20 E) Plastificantes polímeros: Los materiales de partida más habituales para la preparación de los plastificantes poliésteres son: ácidos dicarboxílicos tales como los ácidos adípico, ftálico, azelaico y sebácico; dioles tales como 1,2-propano-diol, 1,3-butano-diol, 1,4-butano-diol, 1,6-hexano-diol, neopentil-glicol y dietilenglicol.
- 25 F) Ésteres de ácido fosfórico: Una definición de estos ésteres puede encontrarse en la obra precedentemente mencionada "Taschenbuch der Kunststoffadditive", capítulo
- 30

5.9.5, páginas 408-412. Ejemplos de tales ésteres de ácido fosfórico son fosfato de tributilo, fosfato de tri-2-etil-butilo, fosfato de tri-2-etil-hexilo, fosfato de tri-cloroetilo, fosfato de 2-etil-hexilo y difenilo, fosfato de cresilo y difenilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo y fosfato de trixilenilo. Se prefieren el fosfato de tri-2-etil-hexilo así como Reofos® 50 y 95 (Ciba Spezialitätenchemie).

G) Hidrocarburos clorados (parafinas)

10 H) Hidrocarburos

I) Monoésteres, p.ej. oleato de butilo, oleato de fenoxi-etilo, oleato de tetrahydro-furfurilo y ésteres de ácidos alquil-sulfónicos.

J) Esteres de glicoles, p.ej. benzoatos de diglicoles.

15 Una definición de estos plastificantes y ejemplos de los mismos se reseñan en las obras "Kunststoffadditive", R. Gächter/H. Müller, Editorial Carl Hanser, 3ª edición, 1989, capítulo 5.9.6, páginas 412-415, así como "PVC Technology" [Tecnología de los PVC], W. V. Titow, 4ª edición, Elsevier Publ., 1984, páginas 165-170. Se pueden utilizar también mezclas de diferentes plastificantes. Los plastificantes se pueden utilizar en una cantidad de, por ejemplo, 5 a 20 partes en peso, convenientemente de 10 a 20 partes en peso, referida a 100 partes en peso de un PVC. Un PVC duro o semiduro contiene preferiblemente hasta 10 %, de modo especialmente preferido hasta 5 % o nada de plastificantes.

Pigmentos

30 Materiales apropiados son conocidos para un experto en la especialidad. Ejemplos de pigmentos son TiO_2 , pigmentos sobre la base de óxido de zirconio, BaSO_4 ,

óxido de zinc (blanco de zinc) y litopones (mezclas de sulfuro de zinc y sulfato de bario), negro de carbono, mezclas de negro de carbono y dióxido de titanio, pigmentos de óxidos de hierro, Sb_2O_3 , $(Ti, Ba, Sb)O_2$, Cr_2O_3 ,
 5 espinelas tales como azul de cobalto y verde de cobalto, $Cd(S, Se)$, azul ultramarino. Son pigmentos orgánicos p.ej. pigmentos azoicos, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de quinacridona, pigmentos de perileno, pigmentos de diceto-pirrolpirrol y pigmentos de antraquinona. Se
 10 prefiere el TiO_2 también en forma reducida a tamaño de micrómetros (micronizada). Una definición y otras descripciones se encuentran en la obra "Handbook of PVC Formulating", E. J. Wickson, John Wiley & Sons, Nueva York, 1993.

15

Fosfitos

Los fosfitos orgánicos son co-estabilizadores conocidos para polímeros que contienen cloro. Ejemplos de ellos los fosfitos de tri-octilo, tri-decilo, tri-
 20 dodecilo, tri-tridecilo, tri-pentadecilo, tri-oleílo, tri-estearilo, tri-fenilo, tri-laurilo, tri-cresilo, tris-nonil-fenilo, tris-2,4-t-butil-fenilo o tri-ciclohexilo.

Otros fosfitos apropiados son fosfitos de arilo y di-
 25 alquilo o de alquilo y di-arilo diversamente mezclados, tales como fosfitos de fenilo y di-octilo, de fenilo y di-decilo, de fenilo y di-dodecilo, de fenilo y di-tridecilo, de fenilo y di-tetradecilo, de fenilo y di-pentadecilo, de octilo y di-fenilo, de decilo y di-
 30 fenilo, de undecilo y di-fenilo, de dodecilo y di-fenilo, de tridecilo y di-fenilo, de tetradecilo y di-fenilo, de pentadecilo y di-fenilo, de oleílo y di-fenilo, de

estearilo y di-fenilo, y de dodecilo y bis-2,4-di-t-butil-fenilo.

Además se pueden utilizar ventajosamente también fosfitos de diferentes di- o poli-oles: p.ej. di-fosfito de tetra-
 5 fenilo y dipropilen-glicol, fosfito de poli(dipropilen-glicol) y fenilo, di-fosfito de tetra-isodecilo y propilen-glicol, fosfito de tris-dipropilen-glicol, di-fosfito de tetrametilol-ciclohexanol y decilo, di-fosfito de tetrametilol-ciclohexanol y butoxietoxi-etilo, di-
 10 fosfito de tetrametilol-ciclohexanol y nonil-fenilo, di-fosfito de bis-nonil-fenilo y di-trimetilol-propano, di-fosfito de bis-2-butoxi-etilo y di-trimetilol-propano, tri-fosfito de tris-hidroxietil-isocianurato y hexadecilo, di-fosfito de di-decilo y pentaeritritol, di-
 15 fosfito de di-estearilo y pentaeritritol, di-fosfito de bis-2,4-di-t-butil-fenilo y pentaeritritol, así como mezclas de estos fosfitos con mezclas de fosfitos de arilo/alquilo con la composición estadística $(H_{19}C_9-C_6H_4)O_{1,5}P(OC_{12,13}H_{25,27})_{1,5}$ ó $[C_8H_{17}-C_6H_4-O-]_2P[1-C_8H_{17}O]$, $(H_{19}C_9-C_6H_4)O_{1,5}P(OC_{9,11}H_{19,23})_{1,5}$.

Los fosfitos orgánicos se pueden utilizar en una cantidad de por ejemplo 0,01 a 10, convenientemente de 0,05 a 5 y en particular de 0,1 a 3 partes en peso, referida a 100 partes en peso de un PVC.

25

Ésteres de ácidos grasos epoxidados y otros compuestos de epóxidos

La combinación de estabilizadores conforme al invento puede contener adicionalmente de modo preferido
 30 por lo menos un éster de ácido graso epoxidado. Entran en cuestión para ello, 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 pasar a emplearse también productos sintéticos, tales como oleato de butilo epoxidado. Asimismo se pueden utilizar un poli(butadieno) epoxidado y poliisopreno, eventualmente también en una forma parcialmente hidroxilada, o acrilato de glicidilo y metacrilato de glicidilo en forma de homo- o copolímero. Estos compuestos epoxídicos pueden haber sido aplicados también sobre un compuesto de sal de aluminio; véase acerca de ello también el documento de solicitud de patente alemana DE-A-4.031.818.

Antioxidantes

Monofenoles alquilados, p.ej. 2,6-di-terc.-butil-4-metil-fenol, alquil-tiometil-fenoles, p.ej. 2,4-dioctiltiometil-6-terc.-butil-fenol, hidroquinonas alquiladas, p.ej. 2,6-di-terc.-butil-4-metoxi-fenol, tio-difenil-éteres hidroxilados, p.ej. 2,2'-tio-bis-(6-terc.-butil-4-metil-fenol), alquiliden-bisfenoles, p.ej. 2,2'-metilen-bis-(6-terc.-butil-4-metil-fenol), compuestos bencílicos, p.ej. 3,5,3',5'-tetra-terc.-butil-4,4'-dihidroxi-dibencil-éteres, malonatos hidroxi-bencilados, p.ej. 2,2-bis-(3,5-di-terc.-butil-2-hidroxi-bencil)-malonato de di-octadecilo, compuestos hidroxibencil-aromáticos, p.ej. 1,3,5-tris-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-bencil)-2,4,6-trimetil-benceno, compuestos de triazina, p.ej. 2,4-bis-octilmercapto-6-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-anilino)-1,3,5-triazina, fosfonatos y fosfonitos, p.ej. 2,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-bencil-fosfonato de dimetilo, acilamino-fenoles, p.ej. anilida de ácido 4-hidroxi-láurico, ésteres del ácido beta-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-fenilo)-propiónico,

- del ácido beta-(5-terc.-butil-4-hidroxi-3-metil-fenil)-
 propiónico, del ácido beta-(3,5-diciclohexil-4-hidroxi-
 fenil)-propiónico, ésteres del ácido 3,5-di-terc.-butil-
 4-hidroxi-fenil-acético con alcoholes uni- o pluri-
 5 valentes, amidas de ácido beta-(3,5-di-terc.-butil-4-
 hidroxi-fenil)-propiónico, tales como p.ej. N,N'-bis-
 (3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-fenil-propinil)-
 hexameten-diamina, vitamina E (tocoferol) y sus
 derivados.
- 10 Los antioxidantes se pueden utilizar en una cantidad de
 por ejemplo 0,01 a 10 partes en peso, convenientemente de
 0,1 a 10 partes en peso y en particular de 0,1 a 5 partes
 en peso, referida a 100 partes en peso de un PVC.
- 15 Absorbentes de rayos UV y agentes protectores frente a la
 luz
- Ejemplos de ellos son:
- 2-(2'-hidroxi-fenil)-benzotriazoles, tales como p.ej. 2-
 (2'-hidroxi-5'-metil-fenil)-benzotriazol, 2-hidroxi-
 20 benzofenonas, ésteres de ácidos benzoicos eventualmente
 sustituidos, tales como p.ej. salicilato de 4-terc.-
 butil-fenilo, salicilato de fenilo, acrilatos, compuestos
 de níquel, diamidas de ácido oxálico, tales como p.ej.
 4,4'-di-octiloxi-oxanilida, 2,2'-di-octiloxi-5,5'-di-
 25 terc.-butil-oxanilida, 2-(2-hidroxi-fenil)-1,3,5-
 triazinas, tales como p.ej. 2,4,6-tris(2-hidroxi-4-
 octiloxi-fenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxi-
 fenil)-4,6-bis-(2,4-dimetil-fenil)-1,3,5-triazinas,
 amidas impedidas estéricamente, tales como p.ej. sebacato
 30 de bis(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ilo), succinato de
 bis(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ilo).

Agentes de propulsión expansión

Son agentes de propulsión o expansión p.ej.:
compuestos azoicos e hidrazoicos orgánicos, tetrazoles,
oxazinas, anhídrido de ácido isatoico, así como carbonato
5 de sodio y bicarbonato de sodio.

Se prefieren la azo-dicarboxamida y el bicarbonato de
sodio así como sus mezclas.

Definiciones y ejemplos de modificadores de la
tenacidad al impacto y agentes coadyuvantes de
10 elaboración, agentes de gelificación, antiestáticos,
biocidas, desactivadores de metales, aclaradores ópticos,
agentes ignifugantes, agentes anti-fogging así como
compatibilizadores, se describen en las obras
"Kunststoffadditive", R. Gächter / H. Müller, editorial
15 Carl Hanser, 3ª edición de 1989, así como 4ª edición de
2001, y en la obra "Manual de la formulación de poli
(cloruro de vinilo)" E. J. Wilson, J. Wiley & Sons,
1993, así como en "Activos a materiales plásticos", G.
Pritchard, Chapman & Hall, Londres, 1ª edición de 1998.

20 Se describen además detalladamente modificadores de la
tenacidad al impacto en "Modificadores del impacto para
PVC", J. T. Lutz / D. L. Dunkelberger, John Wiley & Sons,
1992.

Ejemplos de los polímeros que contienen cloro,
25 previamente estabilizados, que se han de preparar, son:
polímeros de cloruro de vinilo, de 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 ácidos
30 alifáticos, en particular acetato de vinilo, copolímeros
de cloruro de vinilo con ésteres de los ácidos 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 de ácido maleico, polímeros y 5 copolímeros de cloruro de vinilo posteriormente clorados, copolímeros de cloruro de vinilo y de cloruro de vinilideno con aldehídos, cetonas y otros compuestos de carácter insaturado, tales como acroleína, aldehído crotónico, vinil-metil-cetona, vinil-metil-éter, vinil- 10 isobutil-éter y similares; polímeros de cloruro de vinilideno y copolímeros de éste con cloruro de vinilo y otros compuestos polimerizables; polímeros de cloroacetato de vinilo y dicloro-divinil-éter; polímeros clorados de acetato de vinilo, ésteres poliméricos 15 clorados de ácido acrílico y de ácido acrílico sustituido en posición alfa; polímeros de estirenos clorados, por ejemplo dicloro-estireno; cloro-cauchos; polímeros clorados de etileno; polímeros y polímeros posteriormente clorados de cloro-butadieno y sus copolímeros con cloruro 20 de vinilo, cauchos naturales y sintéticos clorados, así como mezclas de los polímeros mencionados entre ellos o con otros compuestos polimerizables. Dentro del marco de este invento han de entenderse por PVC también los copolímeros con compuestos polimerizables tales como 25 acrilonitrilo, acetato de vinilo o ABS, pudiéndose tratar de terpolímeros en suspensión, o en emulsión. Se prefiere un homopolímero de PVC, también en combinación con poliacrilatos.

Además entran en consideración también polímeros de 30 injerto de PVC con EVA, ABS y MBS. Substratos preferidos son también mezclas de los homo- y copolímeros antes mencionados, en particular homopolímeros de cloruro de

vinilo, con otros polímeros termoplásticos y/o elastómeros, en particular mezclas preparadas con ABS, MBS, NBR, SAN, EVA, CPE, MBAS, PMA, PMMA, EPDM y polilactonas, en particular seleccionados entre el conjunto formado por ABS, NBR, NAR, SAN y EVA. Las abreviaturas utilizadas para los copolímeros son habituales para un experto en la especialidad, y significan lo siguiente: ABS: acrilonitrilo, butadieno y estireno; SAN: estireno y acrilonitrilo; NBR: acrilonitrilo y butadieno; NAR: acrilonitrilo y acrilato; EVA: etileno y acetato de vinilo. Entran en consideración en particular también los copolímeros de estireno y acrilonitrilo sobre la base de un acrilato (ASA).

Como componentes se prefieren en este contexto composiciones de polímeros, que como componentes (i) y (ii) contienen una mezcla de 25-75 % en peso de un PVC y de 75-25 % en peso de los mencionados copolímeros. Son de importancia especial como componentes las composiciones a base de (i) 100 partes en peso de un PVC, y (ii) 0-300 partes en peso de un ABS y/o un ABS modificado con SAN, y 0-80 partes en peso de los copolímeros de NBR, NAR y/o EVA, PMA, PMMA, pero en particular de EVA, PMA y PMMA.

Los compuestos conjuntamente utilizables conforme al invento, así como los polímeros con contenidos de cloro, son conocidos en términos generales por un experto en la especialidad y se describen detalladamente en la obra "Kunststoffadditive", R. Gächter/H. Müller, editorial Carl Hanser, 3ª y 4ª ediciones, de 1989 y 2001; en el documento DE 197 41 778 y en el documento EP-A 99 105 418.0 del 17.03.1999, a los que se hace referencia expresamente por la presente.

La polimerización de los monómeros se efectúa mediante una polimerización clásica en emulsión o suspensión. Más detalles acerca del proceso de polimerización se pueden encontrar en el documento de patente alemana DE 1 269 350 o también en el documento EP 0.281.201. En el caso de los iniciadores de la polimerización habituales se trata en la mayor parte de los casos de iniciadores por radicales, que se pueden llevar a empleo como compuestos peroxídicos o como azacompuestos. Por tal concepto entrar en consideración por ejemplo: persulfatos, sales de peróxidos orgánicos e inorgánicos, peróxido de hidrógeno, percarbonato y perésteres, peróxido de benzoílo, peróxidos de cetonas, peróxidos de poliésteres, peróxidos de poliéteres, peróxidos de ciclohexanona, peróxido de metil-etil-cetona, hidroperóxido de cumilo, peróxidos de diacilo o hidroperóxidos de t-butilo. La estabilización previa conforme al invento se puede utilizar con todos los procedimientos técnicamente relevantes para la polimerización de monómeros que contienen halógenos.

El sistema de estabilizadores se añade o disuelve en el medio de polimerización como material sólido o como una mezcla de materiales sólidos directamente o en forma de una solución o dispersión en un agente suspendedor o disolvente compatible con el medio de polimerización, de un modo usual en el laboratorio. La adición puede efectuarse antes, durante o después de la polimerización.

La incorporación de los estabilizadores y/o materiales aditivos en los polímeros previamente estabilizados se puede efectuar de acuerdo con los siguientes métodos: en forma de una emulsión o dispersión (una posibilidad es p.ej. la forma de una mezcla

pastosa); como mezcla seca durante el mezclamiento de los componentes adicionales; por adición directa al equipo de elaboración y tratamiento (p.ej. de calandria, mezclador, amasador, extrusor y similares) o como una solución o
5 masa fundida o como las denominadas escamas o los denominados gránulos comprimidos, en una forma exenta de polvo en la forma de un envase único (One-Pack).

Las mezclas de polímeros prestas para su uso que contienen los materiales aditivos, las denominadas
10 composiciones (compounds) de polímeros, se pueden preparar de una manera en sí conocida, para lo que, mediando utilización de dispositivos en sí conocidos, tales como los equipos de elaboración y tratamiento antes mencionados, se pueden mezclar otros estabilizadores y/o
15 materiales aditivos con el PVC previamente estabilizado. En este caso, los estabilizadores o materiales aditivos se pueden añadir individualmente o en mezcla o también en forma de las denominadas cargas madres o tandas patrón.

El PVC presto para su uso, preparado de acuerdo con
20 el presente invento, se puede llevar de maneras conocidas a la forma deseada. Tales procedimientos son, por ejemplo, los de molienda, calandrado, extrusión, moldeo por inyección o hilatura y además el de extrusión con soplado. El PVC estabilizado se puede transformar también
25 en materiales espumados.

Un PVC presto para su uso, preparado de acuerdo con el presente invento, es idóneo p.ej. de modo especial para cuerpos huecos (botellas), láminas de envasado (láminas de embutición profunda), láminas producidas por
30 soplado, tubos, materiales espumados, perfiles pesados (marcos de ventanas), perfiles de paredes ligeras, perfiles de construcción, láminas (también las de marca

2
3
4
5 Luvitherm), tubos de PVC, perfiles, forros de paredes
(sidings), piezas de acoplamiento y accesorios
(fittings), láminas de oficina y alojamientos de aparatos
(ordenadores, aparatos domésticos). El PVC conforme al
6 invento se adecua en especial para recetas semiduras y
blandas, en particular en forma de recetas blandas para
envolturas y revestimientos de alambres, aislamientos de
cables, pavimentos, papeles pintados, piezas para
vehículos automóviles, láminas blandas plastificadas,
7 piezas moldeadas por inyección o mangueras, que son
especialmente preferidas. En la forma de recetas
semiduras, el PVC conforme al invento es idóneo en
especial para láminas decorativas, materiales espumados,
láminas de uso agrario, mangueras, perfiles de
8 estanqueidad y láminas de oficina. Ejemplos acerca de la
utilización del PVC conforme al invento como un
plastisol, son cueros artificiales, pavimentos,
revestimientos y recubrimientos textiles, papeles
pintados, revestimientos de bobinas (coil-coatings) y
9 como protección para subestructuras de vehículos
automóviles.

Ejemplos de aplicaciones para un PVC sinterizado del PVC
presto para su uso, estabilizado conforme al invento, son
las denominadas de Slush (de embarrado), Slush Mould (de
10 moldeado con embarrado) y revestimientos de bobinas para
recetas de plastisoles, semiduras y blandas.

Para más detalles acerca de ello, véase la obra
"Kunststoffhandbuch PVC", tomo 2/2, W. Becker/H. Braun,
2ª edición, 1985, editorial Carl Hanser, páginas 1.236-
11 1.277.

Los siguientes Ejemplos explican el invento, pero
sin limitarlo. Los datos de partes y tantos por ciento se

27

refieren al peso, tal como también en el resto de la memoria descriptiva.

Ejemplos**Tabla 1****Estabilizadores empleados**

Estabilizador	Designación
1	Trietanol-amina + 13 % de perclorato de sodio monohidrato
2	Trietanol-amina
3	Perclorato de sodio monohidrato
4	Oleil-dietanol-amina + 13 % de perclorato de sodio monohidrato
5	Oleil-dietanol-amina
6	Tri-isopropanol-amina + 13 % de perclorato de sodio monohidrato
7	Tri-iso-propanol-amina
8	Tri-n-octil-amina
9	Carbonato de sodio
10	Difenil-urea

5

Ejemplo 1**Preparación del polvo de PVC previamente estabilizado**

En un autoclave de acero inoxidable, con una capacidad de 500 ml, se preparó un PVC en suspensión (S-PVC) a partir de cloruro de vinilo monómero (VCM) mediante polimerización por radicales. Los parámetros del proceso se mantuvieron en todos los experimentos:

- temperatura: 57,2°C
- velocidad de agitación: 1.800 rpm,
- 15 - medio de suspensión: 2 % de Methocel F-50 (hidroxipropil-metil-celulosa en agua, NOXOL (poli(alcohol vinílico)) como agente antiapelmazante)
- duración de la reacción: aproximadamente 210 min

- grado de conversión: aproximadamente 80 %.

Se usaron dos diferentes sistemas iniciadores para la polimerización por radicales.

5 Serie de experimentos 1: Esperox 939 M (solución al 75 % de peroxi-neodecanoato de cumilo)

Serie de experimentos 2: Espercarb S 840 M (solución al 75 % de peroxi-di-carbonato de di-2-etil-hexilo)

(ambos son iniciadores usuales en el comercio de Crompton para polimerizaciones por radicales).

10 Los iniciadores se emplearon, tal como se indica en la Tabla 2, con 0,1 ó 0,12 % en peso de VCM.

La adición - en cada caso 0,5 % en peso del VCM - de los estabilizadores, que se reseñan en la Tabla 1, se efectuó en diferentes momentos, ya sea al comienzo de la polimerización o después de alcanzar aproximadamente un 80 % del grado de conversión total (al "final de la reacción").

Después de haberse terminado los procesos de polimerización, el polímero sólido se separó por filtración, se lavó y se secó, de modo que resultó un polvo fino de color blanco, que se investigó en cuanto a su estabilidad térmica (por DHC, ensayo estático en caliente) y su elaborabilidad (empastado + producción de películas).

25

Ensayo de estabilización térmica/Ensayo de deshidrocloración

El polvo de PVC así producido se sometió a un ensayo de deshidrocloración (DHC) según la norma DIN 53381 a 180°C (véase la Tabla 2.0).

30

Ensayo estático en caliente

45 g del "polvo de PVC" se laminaron a 180°C durante 3 minutos junto con 15 g de ftalato de di-isononilo (DINP), 0,1 g de estearato de calcio y 0,15 g de Loxiol G 71 S (adipato de pentaeritritol = agente de deslizamiento del tipo de éster complejo) en un dispositivo laminador mezclador. A partir de la película de PVC formada se sacaron tiras de láminas de ensayo con un espesor de 0,5 mm y a continuación se determinó el color a través del índice de amarilleamiento (YI, Yellowness Index) de según la norma ASTM D-1925-70 (véanse las Tablas 2.0 y 2.1).

Tabla 2.0

Polvo de PVC	Iniciador	Estabilizador	DNC del polvo		Color (valor del YI)* de la película
			10 [μS/cm]	200 [μS/cm]	
1)	Esperox 939 M 0,10 % en peso	-	14	35	27,39
5)	Espercarb S 840 M 0,12 % en peso	-	8	27	21,87
9)	Esperox 939 M 0,10 % en peso	1⊕	17	42	15,44
11)	Espercarb S 840 M 0,12 % en peso	1⊕	30	51	18,32
15)	Esperox 939 M 0,10 % en peso	4⊕	21	53	14,64

* Los altos valores significan un mal color inicial

15 ⊕ Adición al comienzo de la polimerización

⊙ Adición al final de la polimerización

Los Experimentos 9, 11 y 15 (conformes al invento) muestran la manifiesta superioridad de la estabilidad térmica (tiempos de inducción más largos a 10 y 200 μS/cm) y el mejor color inicial de las películas producidas (valores de YI).

Tabla 2.1

Polvo de PVC	Descripción	Estabilizador	Descoloración sin estabilización posterior (valor de YI)*		Descoloración con estabilización posterior** (valor de YI)*	
			5 min	30 min	5 min	30 min
Ref.	Evipol SH 7020 de la entidad EVC***	Sin estabilización previa	16	47	7	15
15)	Iniciador Esperox 939 0,1 % en peso	4ⓐ	6	28	5	7
13)	Iniciador Esperox 939 0,1 % en peso	1ⓐ	8	40	5	7

* Los altos valores significan un mal color inicial

** Mark BZ 561 Estabilizador Ba/Zn de la entidad Crompton Vinyl Additives GmbH

*** S-PVC convencional de la entidad EVC (sin estabilización previa).

ⓐ Adición al comienzo de la polimerización

ⓑ Adición al final de la polimerización

Se pone de manifiesto que los tipos de PVC previamente estabilizados muestran claramente ventajas en el caso del uso de sistemas convencionales de estabilización posterior, y también sin estabilización posterior poseen una estabilidad térmica manifiestamente mejor.

Ejemplo 2

Preparación del polvo de PVC 3

Una mezcla de 50 g de una dispersión acuosa, que consta de aproximadamente 50 % de un PVC sólido y 50 % de agua con adiciones tales como las de un derivado de ácido 4-alquil-benceno-sulfónico, un agente anti-apelmazante y un agente coadyuvante de la polimerización y 0,125 g de un estabilizador, como se describe en la Tabla 1, se agitó durante 60 minutos a 80°C. Esta mezcla se secó a

continuación a aproximadamente 20°C en una bandeja de cristalización (Polvo 3).

Ensayo de deshidrocloración

- 5 Los polvos de PVC así producidos se sometieron luego a un ensayo de deshidrocloración (DHC) de acuerdo con la norma DIN 53381 a 180°C. Los resultados se pueden tomar de la Tabla 3.

10 Tabla 3

Estabilizador	DHC 10 [μ S/cm] min
Sin estabilizador	14
1	50
2	44
3	10
4	35
5	25
6	38
7	28
8	16
10	15

- Las mezclas de estabilizadores que se pueden emplear conforme al invento muestran en cada caso una clara ventaja con respecto a los componentes individuales o a la falta de estabilizadores, lo cual se pone de manifiesto en los tiempos de inducción más largos (10 [μ S/cm]min).
- 15

Ejemplo 3

20 g de un polvo de PVC, "Polvo (3)", se trataron junto con 20 g de ftalato de dioctilo (DOP) en un aparato disolvedor para formar una pasta de PVC y se gelificaron en un horno de Mathis a 190°C para formar una película con un espesor de 0,5 mm.

Ensayo estático en caliente

De esta película se determinó a continuación el índice de amarilleamiento (YI) de acuerdo con la norma ASTM D-1925-70 (Tabla 4). Unos valores pequeños de YI significan una buena estabilización y un buen color inicial.

Tabla 4

Estabilizador	Valor de YI de la película
Sin estabilizador	11,65
1	6,05
2	6,98
3	8,77
4	6,56
5	8,30
6	6,02
7	8,26
8	9,07
9	8,43
10	17,22

Las mezclas 1, 4, 6 conformes al invento muestran en cada caso un mejor color inicial (un valor de YI más pequeño) que el Ejemplo de referencia 10 conocido por la bibliografía o que la película sin estabilizar.

Ejemplo 4

Preparación del polvo de PVC 4

Una mezcla de 50 g de una dispersión acuosa de PVC, que consta de aproximadamente 40 % de un PVC sólido y 60 % de agua con adiciones de ésteres de sorbitán, agentes coadyuvantes de polimerización, emulsionantes y 0,125 g de un estabilizador, como se describe en la Tabla 1, se agitó a 80°C durante 60 minutos. Esta mezcla se secó a continuación a aproximadamente 20°C en una cubeta de cristalización (Polvo de PVC 4).

10

Ensayo de deshidrocloración

Los polvos de PVC así producidos se sometieron luego a un ensayo de deshidrocloración (DHC) según la norma DIN 53381 a 180°C (Tabla 5).

15

Tabla 5

Estabilizador	DHC	
	10 [μ S/cm] min	200 [μ S/cm] min
Sin estabilizador	40	51
1	62	78
2	32	38
3	35	47
8	19	26
9	43	49
10	55	69

Se pone de manifiesto, como ya se ha descrito en los Ejemplos 1 y 3, que la mezcla de estabilizadores 1, conforme al invento actúa mejor que los componentes individuales y que los estabilizadores 9 + 10 descritos en la bibliografía, lo cual se desprende manifiestamente

20

de los tiempos de inducción más largos (10 y 200 [μS/cm]min).

Ejemplo 5

5 20 g de un polvo de PVC, "polvo (4)", producido según el
Ejemplo 4, se trataron junto con 20 g de ftalato de
dioctilo en un aparato disolvedor para formar una pasta
de PVC, y se gelificaron en un horno de Mathis a 190°C
10 esta película se sacaron tiras de láminas de ensayo con
un espesor de 0,5 mm, éstas se solicitaron térmicamente a
180°C en el horno de Mathis y a un intervalo en el tiempo
de 2 minutos se determinó el índice de amarilleamiento
(YI) según la norma ASTM D-1925-70.

15

Tabla 6
Ensayo estático en caliente

Estabilizador	Valor de YI después de		
	2 min	10 min	24 min
Sin estabilizador	8,02	16,30	Rotura
1	6,69	10,76	23,57
2*	7,87	28,56	Rotura

* la amina pura actúa "degradando" tal como se describe
20 en la bibliografía

De nuevo se pone de manifiesto, como en los Ejemplos
2 y 3, la estabilidad de las composiciones de PVC que se
han preparado de acuerdo con el procedimiento conforme al
25 invento.

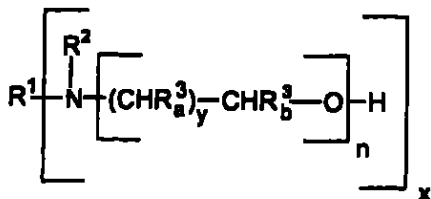
Crompton Vinyl Additives GmbH

1A-87655REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la preparación de un
 polímero estabilizado de monómeros que contienen
 halógenos, que se ha preparado mediante una suspensión o
 emulsión, mediando adición de una mezcla de
 estabilizadores de polímeros, que es compatible con el
 10 medio de polimerización, antes, durante o directamente
 después del proceso de polimerización.

2. Procedimiento según la reivindicación 1,
 caracterizado porque la mezcla de estabilizadores de pe
 polímeros comprende compuestos de percloratos y/o
 15 alcanol-aminas y/o sus sales.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2,
 caracterizado porque la mezcla de estabilizadores
 contiene por lo menos
 a) un perclorato y/o
 20 b) una alcanol-amina de la fórmula (I)



en la que significan:

$x = 1, 2 \text{ ó } 3;$

$y = 1, 2, 3, 4, 5 \text{ ó } 6;$

25 $n = 1-10;$

$R^1, R^2 =$ independientemente uno de otro,

H, alquilo C_1-C_{22} , $-[-(CH R_a^3)_y - CH R_b^3 - O-]_n - H,$

$[-(\text{CHR}^3_a)_y-\text{CHR}^3_b-\text{O-}]_n-\text{CO}-\text{R}^4$, alquenilo C_2-C_{20} , acilo C_2-C_{18} , cicloalquilo C_4-C_8 , que puede estar sustituido con OH en posición β , arilo C_6-C_{10} , alquilarilo C_7-C_{10} o aralquilo C_7-C_{10} , o

- 5 cuando x es = 1, R^1 y R^2 adicionalmente, en común con el N, pueden formar un anillo cerrado de 4-10 miembros, a base de átomos de carbono y eventualmente hasta 2 heteroátomos, o
- cuando x es = 2, R^1 puede representar adicionalmente
- 10 alquileno C_2-C_{18} , que en ambos átomos de carbono en posición β puede estar sustituido con OH y/o puede estar interrumpido por 1 o varios átomos de O y/o por 1 o varios grupos NR^2 , o
- pueden representar tetrahidro-di-ciclopentadienileno
- 15 sustituido con dihidroxi, etil-ciclohexanileno sustituido con dihidroxi, 4,4'-(bisfenol-A-dipropil-éter)ileno sustituido con dihidroxi, isoforonileno, dimetil-ciclohexanileno, diciclohexil-metanileno o 3,3'-dimetil-diciclohexil-metanileno y cuando x es = 3, R^1 puede
- 20 representar adicionalmente (tri-N-propil-isocianurato)triilo sustituido con trihidroxi;
- $\text{R}^3_a, \text{R}^3_b$ = independientemente uno de otro,
- alquilo C_1-C_{22} , alquenilo C_2-C_6 , arilo C_6-C_{10} , H o $\text{CH}_2-\text{X}-\text{R}^5$, siendo $\text{X} = \text{O}, \text{S}, -\text{O}-\text{CO}-$ ó $-\text{CO}-\text{O}-$;
- 25 R^4 = alquilo/alquenilo C_1-C_{18} o fenilo; y
- R^5 = H, alquilo C_1-C_{22} , alquenilo C_2-C_{22} o arilo C_6-C_{10} , y/o
- c) sales de a) y b).

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones
- 30 1 a 3, caracterizado porque la mezcla de estabilizadores comprende por lo menos
- a) una sal perclorato y/o

b) un producto de reacción a base de un epóxido mono- o polifuncional y amoníaco o una dialquil(aril)- o monoalquil(aril)-amina mono- o polifuncional y/o

c) sales de (a) y (b).

5 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el epóxido polifuncional representa di-ciclopentadieno-dióxido, vinil-ciclohexeno-diepóxido, bisfenol-A-diglicidil-éter o tris-glicidil-isocianurato, y la dialquil-amina representa dietanol-
10 amina o diisopropanol-amina y la monoalquil-amina representa monoetanol-amina o monoisopropanol-amina.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la sal perclorato es un compuesto de la fórmula $M(ClO_4)_n$, representando M H, Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al, La, Ce ó NH_4 y siendo n 1,
15 2 ó 3 correspondientemente a la valencia de M.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque en el compuesto con la fórmula general (I) R^3_a y R^3_b independientemente uno de
20 otro, son H ó CH_3 e y es = 1.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, realizándose que en el compuesto con la fórmula general (I) $R^1 = R^2$ son = CH_2-CHR^3-OH .

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, realizándose que en la sal perclorato M es = Na o K y n es = 1.
25

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, realizándose que los compuestos de la fórmula general (I) son tris(2-hidroxi-1-propil)amina,
30 tris(2-hidroxi-etil)amina,
bis(2-hidroxi-etil)-2-hidroxi-1-propil-amina o
alquil/alquenil-bis(2-hidroxi-etil)amina o

alquil/alquenil-(2-hidroxi-1-propil)amina,
N-(2-hidroxi-hexadecil)dietanol-amina,
N-(2-hidroxi-3-octiloxi-propil)dietanol-amina,
N-(2-hidroxi-3-decilo-xi-propil)dietanol-amina

5 o mezclas de ellos.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la mezcla de estabilizadores del polímero consta, por cien partes del polímero, de 0,01 a 3,00 partes en peso de perclorato de sodio y/o de 0 a 8,00 partes en peso de alcanol-aminas de la fórmula general (I) y/o de 0,01 a 5,00 partes en peso de las sales de a) y b).

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque una estabilización adicional del polímero, conectada a continuación, se efectúa de con estabilizadores y/o materiales aditivos convencionales.

13. Composiciones, que contienen un polímero, que se ha preparado de acuerdo con un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12.

14. Utilización de polímeros que contienen halógenos, preparados según las reivindicaciones 1-12, para la fabricación de objetos de consumo.

15. Objetos de consumo a base de un polímero estabilizado que contiene halógenos, que se ha preparado de acuerdo con un procedimiento según una de las reivindicaciones 1-12.

Crompton Vinyl Additives GmbH
1A-87656

RESUMEN

**Estabilización previa de polímeros que contienen
halógenos**

El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de un polímero estabilizado de monómeros que contienen halógenos, que se ha preparado mediante una suspensión o emulsión, mediando adición de una mezcla de estabilizadores de polímeros, que es compatible con el medio de polimerización, antes, durante o directamente después del proceso de polimerización, y a los polímeros preparados de acuerdo con este procedimiento.

Castillo Grau & Associates

LAW OFFICES
P.O. BOX 281473
BOGOTA, COLOMBIA

COLOMBIA

PODER GENERAL

(1) Crompton Vinyl Additives GmbH
domiciliado en (2) Chemiestrasse 22
68623 Lambertheim, Alemania.
nombra al Dr. Germán Castillo Grau y/o
Adriana Castillo Gibsona y/o
Luis Felipe Castillo Gibsona

como sus representantes con poder especial amplio y suficiente, para recabar de las oficinas y autoridades Colombianas, administrativas, judiciales o de policía, en primera o segunda instancia, la obtención de Patentes de Invención, Registro de Marcas, de Modelos y de Dibujos Industriales, de Nombres Comerciales y Enseñas, lo mismo que traspaños, extensiones, renovaciones, cambios de nombre, registro de licencias de explotación y registro de licencias de uso referentes a tales actuaciones, a cuyo efecto les faculta para dar ante dichas autoridades todos los pasos necesarios al objeto indicado, elevar solicitudes, formular descripciones, enmiendas, protestas, declaraciones, apelaciones y reclamos, solicitar la aplicación de medidas cautelares, aceptar en nuestro nombre y representación la Cesión de derechos de invención y de patente de invención que se nos haga por cualquier persona, abonar todos los impuestos, cuotas y pagos determinados por la ley, recibir todos los documentos y valores dando el descargo respectivo, llenar cualesquiera otros requisitos, desistír y tomar en fin todas las medidas que creyeran conducentes al resguardo de nuestros intereses y en caso de presentarse oposiciones para que intervengan como demandantes o como demandados, con todas las demás facultades legales necesarias. Este poder comprende además las facultades de recibir, desistír, transigir, comprometer, sustituir, revocar sustituciones, recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales.

Dado y firmado en (4)

Unterschrift (5) Crompton Vinyl Additives GmbH

Dr. Heinz Issler

Manfred Willert

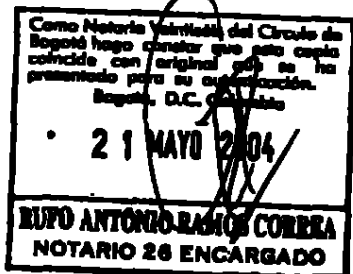
GENERAL VOLLMACHT

(1) Crompton Vinyl Additives GmbH
wohnhaft in (2) Chemiestrasse 22
68623 Lambertheim, GERMANY
ernennen Dr. Germán Castillo Grau y/o
Adriana Castillo Gibsona y/o
Luis Felipe Castillo Gibsona.

zu Ihren Vertretern mit spezieller, ausgedehnter und zureichender Vollmacht, um von den kolumbianischen Verwaltungs- und Polizeibehörden oder Gerichten erster und zweiter Instanz die Erteilung von Patenten, Eintragung von Warenzeichen, Modellen und Industriellen Zeichnungen, von Handelsbezeichnungen und emblemen, desgleichen Uebertragungen, Erweiterungen, Erneuerungen, Namensänderungen, die Eintragung von Lizenzen zur gewerblichen Ausbeutung sowie von solcher Ausübung betreffenden Gebrauchslizenzen zu erlangen, zu welchem Zwecke sie die Vorgenannten ermächtigen, bei besagten Behörden oder Gerichten alle hierzu erforderlichen Schritte zu tun, Anträge zu stellen, Beschreibungen, Zusätze, Einsprüche, Erklärungen, Berufungen und Beschwerdeschriften abzufassen, vorbeugende Massnahmen zu beantragen, in unserem Namen und an unserer statt die von wem immer vorgenommene Abtretung von Erfinderrechten oder Ansprüchen aus Patenten entgegenzunehmen, alle gesetzlich vorgesehenen Steuern, Raten und sonstigen Zahlungen zu entrichten, Urkunden und Werte jeder Art gegen Bescheinigung oder Quittung in Empfang zu nehmen, irgendwelchen anderen Erfordernissen nachzukommen, von Weiterverfolgung abzustehen, kurz alle Massnahmen zu ergreifen, die sie zur Wahrung unserer Belange für zweckmässig halten, oder bei Erhebung von Einsprüchen, sei es als Kläger oder Beklagte, mit allen übrigen gesetzlich erforderlichen Befugnissen aufzutreten. Diese Vollmacht umfasst ferner die Befugnis zur Annahme, Verzicht, Vergleich, Verpflichtung, Substitutions- und deren Widerruf, Annahme amtlicher Zustellungen sowie zur Ernennung gerichtlicher oder aussergerichtlicher Bevollmächtigter.

Gegeben und unterfertigt in (4) Lambertheim

La declaración Notarial a la vuelta.
Die notarielle Beglaubigung umseitig.



DECLARACION NOTARIAL

(Individual)

A los. . . . días del mes. de 19. . . .
comparecí. . . . personalmente ante mí, Nota-
rio Público

a quien(es) doy fé de conocer y me consta
que es (son) la(s) persona(s) descrita(s) y fir-
mante(s) del documento que precede, decla-
rando ante mí que otorga(n) el mismo para
los fines y propósitos que en él se expresan.

El Notario Público,

NOTARIELLE BESCHEINIGUNG

(bei natürlichen Personen)

Nr. de Urkundenrolle für 19. . . .
Am. 19. erschien (en)
vor mir, dem Notar, Herr (Frau, Fr.).

der (die) mir persönlich bekannt ist (sind) und
von dem (der, denen) ich weiss, dass es die
vorgehende bezeichweise, dass es die vorge-
bezeichnete(n) und die obige Vollmacht unter-
fertigende(n) Person(en) ist(sind) und gab(en)
vor mir die Erklärung ab, dass er(sie) besagte
Vollmacht zu dem darin angegebenen Behuf
und Zwecken erteilt (erteilen).

Notar.

EN BLANCO
NOTARIA VEINTISEIS

(Sociedades)

El infrascrito Notario Certifica: que la firma
que antecede y dice

es auténtica; que el signatario desempeña ac-
tualmente el cargo de

de

que tiene facultad para otorgar este poder; y
que dicha compañía está domiciliada en

y actualmente existe y está organizada de
acuerdo a las leyes de

Todos los hechos anteriores le constan por
haber examinado los documentos respectivos
y de todo ello da fé.

Dado y firmado en

El Notario Público,

(bei juristischen Personen)

Nr. der Urkundenrolle für 19.
Der unterfertigte Notar beglaubigt die Ech-
theit der vorstehenden Unterschrift, die lautet

und bescheinigt, dass Obenunterfertigter
zur Zeit den Posten des
der(s)

bekleidet dass er zur Erteilung dieser Vollma-
cht befugt ist; dass besagte Firma ihren Sitz in

hat, gegenwärtig besteht und entsprechend
den in

. geltenden Rechtsvorschriften organi-
siert ist.

Alle vorgenannten Tatsachen sind dem Ende
sunterfertigten durch Einsichtnahme in die
entsprechenden Beurkundungen bekannt,
was hiermit unterschriftlich beglaubigt.

am. in

Der Notar.

EN BLANCO
NOTARIA VEINTISEIS

Como Notario del Círculo de
Bogotá hago constar que este papel
coincide con original que se le
presentado para su autenticación.
Bogotá, D.C. Colombia
21 MAYO 2004
RUF0 ANTONIO RAMOS CORREA
NOTARIO 28 ENCARGADO

(Con-legalización-Consular)

-(Konsularische-Legalisierung)

Der Notar fragt nach einer Vorbefassung i.S. von § 3 Abs. 1 Nr. 7 BeurkG. Diese wurde von den Erschienenen verneint.

Vorstehende, vor mir vollzogene Unterschriften der mir persönlich bekannten Herren:

a) Herrn Dr. Heinz Issler, geb. am 26.11.1946, wohnhaft Mierendorffstr. 11 in 64625 Bensheim sowie

b) Herrn Manfred Willert, geb. am 28.04.1955, wohnhaft Holunderweg 2 in 59193 Bergkamen,

beglaubige ich hiermit.

Lampertheim, 27.11.2003

(R. Kari)
Notar

Kostenberechnung
(§§ 141, 154 KostO)

Wert: € 10.000,00

Gebühr für Unterschriftsbeglaubigung
gem. §§ 32, 32, 45 5/20

Gebühr für Beurkundung außerhalb der
Geschäftsstelle §§ 32, 33, 58 I 5/20

Schreibauslagen §§ 152, 136

Postgeb. u. sonstige Auslagen §§ 152, 137

Zwischensumme

Mehrwertsteuer 16%

Gesamtsumme

€ 13,50

€ 13,50

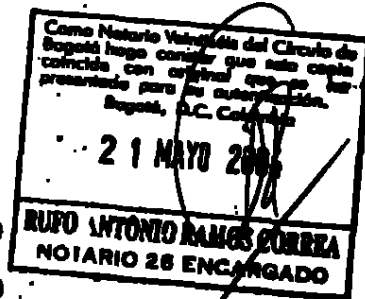
€ 1,00

€ 1,44

€ 29,44

€ 4,71

€ 34,15



(R. Kari)
Notar

EN BLANCO
NOTARIA VEINTISEIS

EN BLANCO
NOTARIA VEINTISEIS

APOSTILLE
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Land: Bundesrepublik Deutschland
Diese öffentliche Urkunde

2. ist unterschrieben von Robert Kori

3. in seiner Eigenschaft als Notar

4. sie ist versehen mit dem Siegel/Stempel des Notars
Robert Kori in Lampertheim

Bestätigt

5. in Darmstadt 6. am - 2. Dez. 2003

7. durch den Präsidenten des Landgerichts

8. unter 910 B 2/1 - 21.32/03



10. Unterschrift
[Signature]
Im Auftrag
Wolfram Reuther
Vorsitzender Richter

EN BLANCO
NOTARIA VEINTISEIS

Como Notario Verificado del Colegio de
Bogotá luego cotejar que este cotejo
coincida con original que se le
presentado para su certificación.
Bogotá, D.C. Colombia
21 Mayo 2004
RUF0 ANTONIO RAMON CORREA
NOTARIO 28 ENCARGADO

EN BLANCO
NOTARIA VEINTISEIS

Bogotá, D.C., 22 de diciembre de 2003

TRADUCCIÓN OFICIAL NÚMERO 083/03 AL ESPAÑOL DEL PROTOCOLO NOTARIAL Y LA APOSTILLA EN IDIOMA ALEMÁN, QUE ACOMPAÑAN UN PODER GENERAL. LA PRESENTE TRADUCCIÓN FUE ELABORADA POR HERNANDO TORRES BARRERA, TRADUCTOR E INTÉRPRETE OFICIAL SEGÚN RESOLUCIÓN NÚMERO 01305, EXPEDIDA POR EL MINISTERIO DE JUSTICIA Y DEL DERECHO EL 11 DE DICIEMBRE DE 1998.

Protocolo Notarial No. 216/2003 (K)

El notario interrogó con respecto a una ocupación previa en los asuntos aquí tratados, en el sentido del § 3, párrafo 1, numeral 7 de la Ley de Autenticaciones Notariales (BeurkG). Esta fue negada por los comparecientes.

Por el presente doy fe de las firmas prestadas ante mí, de los señores, a quienes conozco personalmente:

- a) señor Dr. Heinz Issler, nacido el 26.11.1946, residente en Mierendorffstr. 11 en 64625 Bensheim así como,
- b) señor Manfred Willert, nacido el 28.04.1955, residente en Holunderweg 2 en 59193 Bergkamen.

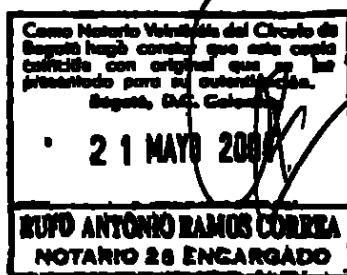
Lampertheim, 27.11.2003

Hilo y oblea notarial: ROBERT KARI NOTARIO EN LAMPERTHEIM

Firmado (firma ilegible)

(R. Kari)

Notario




HERNANDO TORRES BARRERA
TRADUCTOR E INTÉRPRETE OFICIAL
RES. No. 1305 MINJUSTICIA 1998

Cálculo de gastos notariales

(§§ 141, 154 del Reglamento de Gastos – KostO)

Valor: € 10.000,00

Derechos de autenticación de firmas

según §§ 32, 32, 45 5/20

€ 13,50

Derechos de protocolización fuera del tribunal

§§ 32, 33, 58 I 5/20

€ 13,50

Gastos de escribiente oficial §§ 152, 136

€ 1,00

Portes y otros gastos §§ 152, 137

€ 1,44

Sub-total

€ 29,44

IVA 16%

€ 4,71

Total

€ 34,15

Firmado (firma ilegible)

(R. Kari)

Notario

APOSTILLA

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. País: República Federal de Alemania

Este documento público

2. Ha sido firmado por Robert Kari

3. Actuando en calidad de Notario

4. Lleva el sello del Notario Robert Kari en Lampertheim

Certificado

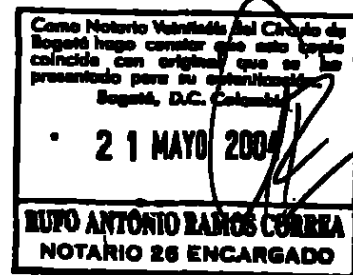
5. en Darmstadt 6. El 2 de diciembre de 2003

7. por el presidente del Tribunal Regional

8. bajo el No. 910 E 2/1 – 2732/03

9. Sello/timbre:

EL PRESIDENTE DEL TRIBUNAL REGIONAL EN DARMSTADT



HERRANDO TORRES RAMERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. No. 1305 MINJUSTICIA 1998

95

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

Herminio Serrano

089801

ESTA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPLEADO
LAS FUNCIONES DE

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2001 DEC 28 P 1:42

JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

Como Notario Vindicado del Circulo de
Bogota hago constar que esta copia
coincide con original que se ha
presentado para su autenticacion
Bogota, D.C. Colombia
21 MAYO 2004
RUFO ANTONIO RAMOS CORREA
NOTARIO 26 ENCARGADO

EN BLANCO
NOTARIA VEINTISEIS

EN BLANCO
NOTARIA VEINTISEIS

EN BLANCO
NOTARIA VEINTISEIS

EN BLANCO
NOTARIA VEINTISEIS

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2003 DEC 22 P 1:42

JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

Como Notario Veintiseis del Circuito de
Bogotá hago constar que esta copia
coincide con original que se ha
presentado para su autenticación.
Bogotá, D.C. Colombia
21 MAYO 2004
RUFU ANTONIO RAMOS CORREA
NOTARIO 26 ENCARGADO

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

Manuel Reyes

089801

COTA PRIMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES

EN BLANCO
NOTARIA VEINTISEIS

EN BLANCO
NOTARIA VEINTISEIS

10. Firma:

Por autorización

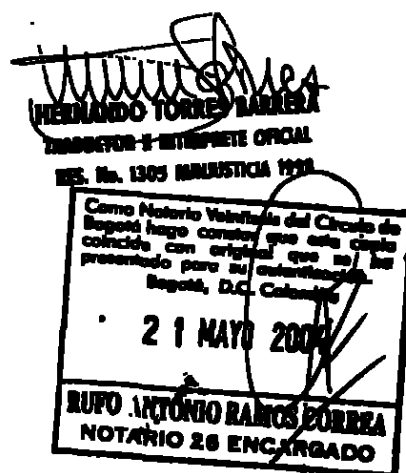
Firmado (Firma ilegible)

Wellenreuther

Juez - Presidente

Es traducción fiel y completa, de la cual queda copia en el archivo del traductor para su confrontación, a la cual me remito.

Bogotá, D.C., 22 de diciembre de 2003



EN BLANCO
NOTARIA VEINTISEIS

EN BLANCO
NOTARIA VEINTISEIS

325

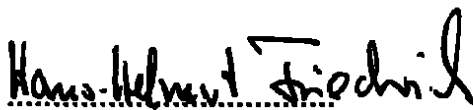
PATENT OF INVENTION ASSIGNMENT

The undersigned Karl-Josef KUHN and Hans-Helmut FRIEDRICH
domiciled Nibelungenstrasse 774, Lautertal-Gadernheim, Germany, and Am
Rauhenstein 8, Lautertal-Gadernheim, Germany,
hereby appoint(s) Dr. GERMAN CASTILLO GRAU, and/or Dr. ADRIANA CASTILLO
GIBSONE and/or Dr. LUIS FELIPE CASTILLO GIBSONE, domiciled in Bogotá,
Colombia, with offices at Carrera 13 No. 37-43, 12th Floor in Bogotá, as attorney with
ample and sufficient power, including that of receiving notifications and appointing
judicial and extra-judicial attorneys, to apply for and obtain from the Colombian
offices and authorities the Patent of Invention for
PRESTABILIZATION OF HALOGEN-CONTAINING POLYMERS
which should be issued in the name of
CROMPTON VINYL ADDITIVES GmbH
domiciled in Chemiestrasse 22, Lampertheim, Germany,
to whom, assignment has been made of all rights and titles on said invention/creation
for the territory of Colombia, without any restriction whatsoever.

Given and signed in Lampertheim

Inventors:


Karl-Josef Kuhn


Hans-Helmut Friedrich

Nummer -46- der Urkundenrolle für 2004 (K)

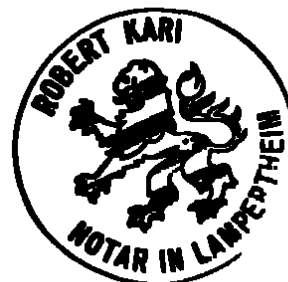
Der Notar fragt nach einer Vorbefassung i.S. von § 3 Abs. 1 Nr. 7 BeurkG. Sie wurde von den Erschienenen verneint.

Umstehende, vor mir vollzogene Unterschriften des
Herrn Dr. Karl-Josef Kuhn, geb. am 17.04.1951,
wohnhaft Nibelungenstr. 774, 64686 Lautertal-Gadernheim,
und
des Herrn Hans-Helmut Friedrich, geb. am 26.04.1943, wohnhaft
Am Rauhenstein 8, 64686 Lautertal-Gadernheim,
beide mir persönlich bekannt,

beglaubige ich hiermit.

Lampertheim, den 04. März 2004


R. Kari, Notar



Kostenberechnung gem. §§ 141, 154 KostO

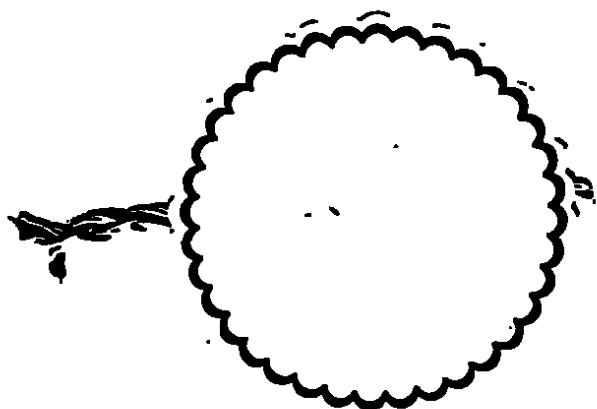
Geschäftswert: Euro 10.000,00

Geb. gem. §§ 32,45,1 KostO (Unterschriftsbeglaubigung)	13,50 Euro
Gebühr § 58, 1 KostO (Ausser-Haus-Gebühr)	13,50 Euro
Postgeb.u.Sonstige Auslagen	7,50 Euro
§§ 137,152 KostO	<u>5,52 Euro</u>
16% MWSt.	

Gesamtsumme:

40,02 Euro
=====


Notar



APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Land: Bundesrepublik Deutschland

Diese öffentliche Urkunde

2. ist unterschrieben von Robert Kari

3. in seiner Eigenschaft als Notar

4. sie ist versehen mit dem Siegel/Stempel des Notars

Robert Kari in Launpntheim

Bestätigt

12. März 2014

5. in-Darmstadt

6. am

7. durch den Präsidenten des Landgerichts

8. unter 910 E 2/1 - 696/04

9. Siegel/Stempel

10. Unterschrift

Im Auftrag

Wellenreuther

Vorsitzender Richter



TRADUCCION OFICIAL No. 10180

de un documento escrito en Alemán, efectuada por Luz Arriaga de Herber, resolución del Ministerio de Justicia 599 del 6 de marzo 1978.-

Traducción de las legalizaciones y sellos en Alemán que se encuentran a continuación de un documento de Poder, mediante el cual los señores Kuhn y Friedrich nombran a los doctores GERMAN CASTILLO GRAU y/o ADRIANA CASTILLO GIBSONE y/o LUIS FELIPE CASTILLO GIBSONE, domiciliados en la Carrera 13 No. 37-43, Piso 12, en Bogotá, como sus representantes, incluyendo la solicitud y obtención en Colombia de la patente de invención PRESTABILIZATION OF HALOGEN-CONTAINING POLYMERS a nombre de CROMPTON VINYL ADDITIVES GmbH, domiciliada en Alemania. Hay dos firmas ilegibles de los mencionados señores.

Número 46 del Protocolo notarial de 2004 (K)

El notario preguntó si existía una actuación previa en el sentido del Art. 3 inciso 1 numeral 7 de la Ley de Legalizaciones. Los comparecientes respondieron negativamente.

Se certifica la autenticidad de las firmas antecedentes puestas ante mí por los señores Dr. Karl-Josef Kuhn, nacido el 17.04.1951, domiciliado en Niebelungenstr. 774, 64686 Lautertal-Gadernheim,

y

Hans-Helmut Friedrich, nacido el 26.04.1943, domiciliado en Am Rauhenstein 8, 64686 Lautertal-Gadernheim, a quienes conozco en persona.

Lampertheim, 04 de marzo de 2004

Fdo.: firma ilegible

R. Kari, Notario

(sello redondo en tinta)

Robert Kari - notario de
Lampertheim

Costas notariales

calculadas de según Arts. 141, 154 KostO

valor del negocio: Euros 10.000,00

Derechos según Arts. 32, 45, 1 KostO
(legalización de firma)

13,50 Euros

LUZ ARRIAGA DE HERBER
TRADUCTORA Y INTERPRETE OFICIAL
[Firma]
Resolución No. 599 Minjusticia

Derechos Art. 58, 1 KostO
(derechos por desplazamiento)
Portes y otros gastos
Arts. 137, 152 KostO
18% IVA

13,50 Euros

7,50 Euros

5,52 Euros

Total

40,02 Euros

Fdo.: firma ilegible
Notario

Hilo y oblaa notarial en relieve)

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. País: República Federal de Alemania

Este documento público

2. Ha sido firmado por Robert Kari

3. Actuando en calidad de notario

4. Lleva el sello oficial del notario de Lampertheim, Robert Karl

Certificado

5. en Darmstadt

6. el 12 de marzo 2004

7. por el Presidente del Tribunal Regional

8. bajo el No. 910 E 2/1 - 696/04

9. Sello

10. Firma

(El Presidente del Tribunal
Regional de Darmstadt)

p.e. firma ilegible

Wellenreuther

Juez Presidente

ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA, de la cual se deja copia en los archivos de estas
oficinas para su confrontación.

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

Bogotá, 4 de mayo 2004.

430410
Luz Arriaga de Herber
DIRECCIÓN GENERAL DE
ASISTENCIA JURÍDICA
C. 2400

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DE TEXTO
2004 MAY 10 A 10:59

INTE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTÁ D.C.

LIZ ARRIAGA DE HERBER
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL

Resolución No. 696 de 1994

TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES

De
ADMINISTRACIÓN ENCARGADA DEL EXAMEN PRELIMINAR
INTERNACIONAL

A:

Wibbelmann, Jobst
WUESTHOFF & WUESTHOFF
Schweigerstrasse 2
D-81541 Munich
ALEMANIA

WUESTHOFF & WUESTHOFF, PATENT- UND
RECHTSANWÄLTE; Recibido: 09 marzo 2004]

PCT

NOTIFICACIÓN DE TRANSMISIÓN DEL INFORME DE EXAMEN PRELIMINAR INTERNACIONAL

(Regla 71.1 del PCT)

Fecha de expedición
(día/mes/año)

08.03.2004

Referencia del expediente del solicitante o del mandatario
30A-80 044

NOTIFICACIÓN IMPORTANTE

Solicitud internacional Nº
PCT/EP 02/13628

Fecha de presentación internacional
(día/mes/año)
02.12.2002

Fecha de prioridad (día/mes/año)
04.12.2001

Solicitante
CROMPTON VINYL ADDITIVES GMBH et al.

1. Se notifica al solicitante que la Administración encargada del examen preliminar internacional ha emitido el informe de examen preliminar internacional para la solicitud internacional y se lo transmite adjunto, acompañado, si procede, de sus anexos.
2. Se transmite una copia del presente informe y, si procede, de sus anexos, a la Oficina Internacional para comunicación a todas las Oficinas elegidas.
3. Si alguna Oficina elegida lo exige, la Oficina Internacional realizará una traducción en inglés del informe (con exclusión de sus anexos) y la transmitirá a las Oficinas interesadas.

4. RECORDATORIO

Para iniciar la fase nacional ante cada Oficina elegida, el solicitante debe cumplir ciertos actos (presentación de traducción y pago de las tasas nacionales) en el plazo de 30 meses desde la fecha de prioridad (o más tarde por lo que respecta a ciertas Oficinas) (Artículo 39(1)) (véase también el recordatorio enviado por la Oficina Internacional en el formulario PCT/IB/301).

Cuando debe entregarse una traducción de la solicitud internacional a una Oficina elegida, debe incluir la traducción de cualquier anexo del informe de examen preliminar internacional. Corresponde al solicitante preparar la traducción en cuestión y entregarla directamente a cada Oficina elegida interesada.

Para más amplios detalles en lo relativo a los plazos aplicables y las exigencias de las Oficinas elegidas, véase el Volumen II de la Guía del solicitante PCT.

Se informa al Solicitante que el Artículo 33(5) estipula que los criterios de novedad, actividad inventiva y posibilidad de aplicación industrial tal como se definen en el Artículo 33(2) a (4) actúan únicamente como base para el examen preliminar internacional y que "cualquier Estado contratante puede aplicar criterios adicionales o diferentes con el fin de decidir si, en ese Estado, la invención reivindicada es patentable o no" (véase también el Artículo 27(5)). Tales criterios adicionales pueden incluir, por ejemplo: excepción de patentabilidad, requerimientos para la divulgación de la invención y también la claridad y el apoyo de las reivindicaciones.

Nombre y dirección postal de la Administración encargada
del examen preliminar internacional

Oficina Europea de Patentes
D-80298 Munich
Tel. +49 89 2399-0 Tx: 523858 epmu d
Fax: +49 89 2399-4465

Funcionario autorizado:

Georgakopoulou, P
Tel. +49 89 2399-8037



TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES

PCT

INFORME DE EXAMEN PRELIMINAR INTERNACIONAL

(Artículo 36 y Regla 70 del PCT)

Referencia del expediente del solicitante o del mandatario 30A-80 044	PARA ACCIÓN	Véase la notificación de transmisión del informe de examen preliminar internacional (formulario PCT/IPEA/416)
Solicitud internacional N° PCT/EP 02/13628	Fecha de presentación internacional (día/mes/año) 02.12.2002	Fecha de prioridad (día/mes/año) 04.12.2001
Clasificación Internacional de Patentes (IPC) o a la vez clasificación nacional e IPC C08J3/00		
Solicitante CROMPTON VINYL ADDITIVES GMBH et al.		

1. El presente informe de examen preliminar internacional, emitido por la Administración encargada del examen preliminar internacional, se transmite al solicitante conforme al Artículo 36.

2. Este INFORME comprende 5 hojas, incluida la presente hoja de portada.

☒ Está acompañado de ANEXOS, es decir, de hojas de la descripción, las reivindicaciones o los dibujos que han sido modificados y que sirven de base al presente informe o de hojas que contienen rectificaciones efectuadas ante la Administración (véase la Regla 70.16 y la Instrucción 607 de las Instrucciones Administrativas del PCT).

Esos anexos comprenden 5 hojas.

3. El presente informe contiene indicaciones relativas a los puntos siguientes:

- I ☒ Base de la opinión
- II ☐ Prioridad
- III ☐ Falta de formulación de opinión sobre la novedad, la actividad inventiva y la posibilidad de aplicación industrial
- IV ☐ Falta de unidad de la invención
- V ☒ Declaración motivada según la Regla 66.2(a)(ii) sobre la novedad, la actividad inventiva o la posibilidad de aplicación industrial; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración
- VI ☐ Ciertos documentos citados
- VII ☐ Ciertos defectos en la solicitud internacional
- VIII ☐ Ciertas observaciones relativas a la solicitud internacional

Fecha de presentación de la solicitud de examen preliminar internacional 24.06.2003	Fecha de finalización del presente informe 08.03.2004
Nombre y dirección postal de la Administración encargada del examen preliminar internacional  Oficina Europea de Patentes D-80298 Munich Tel. +49 89 2399-0 Tx: 523856 epmu d Fax: +49 89 2399-4485	Funcionario autorizado Schütte, M N° de teléfono +49 89 2399-7291 

64

**INFORME DE EXAMEN
PRELIMINAR INTERNACIONAL**

Solicitud internacional N° PCT/EP 02/13628

I. Base del Informe

1. Por lo que respecta a los elementos de la solicitud internacional *(las hojas de reemplazo recibidas por la oficina receptora en respuesta a un requerimiento efectuado según el Artículo 14 se consideran en el presente Informe como "inicialmente presentadas" y no se adjuntan como anexo al Informe debido a que no contienen modificaciones (Reglas 70.16 y 70.17))*:

Descripción, páginas:

1-23, 25-34 tal como se presentaron inicialmente

24 recibida el 18.02.2004 con una carta fechada el 18.02.2004

Reivindicaciones, N°:

1-15 recibidas el 18.02.2004 con una carta fechada el 18.02.2004

2. Por lo que respecta al idioma, todos los elementos indicados a continuación estaban a disposición de la Administración o se le han entregado en el idioma de presentación de la solicitud internacional, salvo que en este punto se indique otra cosa.

Esos elementos estaban a disposición de la Administración o se le han entregado en el idioma siguiente que es:

- ☐ el idioma de una traducción entregada a los fines de la búsqueda internacional (según la Regla 23.1(b)).
- ☐ el idioma de publicación de la solicitud internacional (según la Regla 48.3(b)).
- ☐ el idioma de la traducción entregada a los fines del examen preliminar internacional (según la Regla 55.2 y/o 55.3).

3. Por lo que respecta a las secuencias de nucleótidos y/o de aminoácidos divulgadas en la solicitud internacional, el examen preliminar internacional se ha formulado sobre la base de la lista de secuencias:

- ☐ contenida en la solicitud internacional, en forma escrita.
- ☐ presentada con la solicitud internacional, en forma legible por ordenador.
- ☐ entregada posteriormente a la Administración, en forma escrita.
- ☐ entregada posteriormente a la Administración, en forma legible por ordenador.
- ☐ Ha sido entregada la declaración, según la cual la lista de secuencias presentada por escrito y entregada posteriormente no va más allá de la divulgación contenida en la solicitud internacional tal como fue presentada.
- ☐ Ha sido entregada la declaración, según la cual las informaciones grabadas en forma legible por ordenador son idénticas a las de la lista de secuencias presentada por escrito.

4. Las modificaciones han ocasionado la anulación:

- ☐ de la descripción, páginas
- ☐ de las reivindicaciones, N°
- ☐ de los dibujos, hojas

65

**INFORME DE EXAMEN
PRELIMINAR INTERNACIONAL**

Solicitud Internacional N° PCT/EP 02/13628

-
5. ☐ El presente informe ha sido escrito haciendo caso omiso de (algunas de) las modificaciones, que se consideró que iban más allá de la divulgación tal como fue presentada (Regla 70.2(c)):

(Todas las hojas de reemplazo que comprendan modificaciones de esta naturaleza deben indicarse en el punto 1 y adjuntarse al presente informe).

6. Observaciones complementarias, si procede:

V. Declaración motivada según el Artículo 35(2) sobre la novedad, la actividad inventiva y la posibilidad de aplicación industrial; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**1. Declaración**

Novedad	SI:	Reivindicaciones	1-12
	No:	Reivindicaciones	13-15
Actividad Inventiva	SI:	Reivindicaciones	1-12
	No:	Reivindicaciones	13-15
Posibilidad de aplicación industrial	SI:	Reivindicaciones	1-15
	No:	Reivindicaciones	ninguna

2. Citas y explicaciones**véase hoja separada**

37

4Técnica anterior:

- 4.1 D1: US-A-4 189 550
D2: EP-A-0 457 471
D3: WO 94 24200 A
- 4.2 Ciertos documentos publicados (Regla 70.10)

Solicitud Nº	Fecha de publicación	Fecha de presentación	Fecha de prioridad (válidamente reivindicada)
Patente Nº	(día/mes/año)	(día/mes/año)	(día/mes/año)
WO 02 48249 A	20.06.2002	05.12.2001	13.12.2000

Punto V:

4Artículo 33(2) PCT:

- 4.1 La reivindicación 13 cuenta con el alcance más amplio de protección y se refiere a una composición que contiene un polímero estabilizado en suspensión o emulsión y una mezcla compatible de estabilizadores térmicos.

La reivindicación 13 ha sido interpretada como una reivindicación del tipo donde se explica el proceso de obtención del producto. Un producto conocido no se considera nuevo sólo porque haya sido fabricado mediante un proceso nuevo (Artículo 6 PCT). El objeto de la reivindicación 13 se comprenderá tal y como se indica anteriormente.

Las reivindicaciones 1 –12 describen un proceso para preparar un polímero estabilizado en suspensión o emulsión mediante la adición de estabilizadores térmicos, como alcohol-aminas y/o percloratos y/o sus sales, a los monómeros que contienen halógenos antes, durante o directamente después de la polimerización y antes del aislamiento del polímero ("estabilización previa").

Las reivindicaciones 14 y 15 describen las utilizaciones y objetos que contienen dichas composiciones de polímero.

- 4.2 El documento D1 se refiere a una resina termoplástica, como PVC, que se mezcla con alcohol-aminas para dar composiciones antiestáticas. En el documento D1 los agentes antiestáticos coinciden con las alcohol-aminas representadas como fórmula (I) en la presente reivindicación 2, por tanto deberían tener asimismo propiedades estabilizadoras térmicas.

Se considera que el objeto de la reivindicación 13 es anticipado por el documento D1.

6b

Dado que el documento D1 describe la fabricación de películas, fibras, etc., el objeto de las reivindicaciones 14 y 15 tampoco es nuevo.

El proceso de producción del solicitante en las reivindicaciones 1 –12 difiere del proceso del documento D1 en que la alcohol-amina se añade al PVC aislado. Las reivindicaciones 1 – 12 se consideran nuevas.

4.3 El documento D2 describe la utilización de silicato de calcio y perclorato de sodio como estabilizadores para polímeros de haluro de vinilo. Los polímeros aislados se proporcionan antes de la estabilización. El documento D2 anticipa las reivindicaciones 13 – 15.

4.4 Se proporciona un polímero de cloruro de vinilo en el documento D3 y se estabiliza mediante la adición de jabones metálicos y perclorato de bario.
El documento D3 anticipa las reivindicaciones 13 – 15.

2.5 Ninguno de los documentos D2 o D3 describe la estabilización de una composición polimérica mediante la adición del estabilizante antes del aislamiento del polímero. El objeto de las reivindicaciones 1 – 12 se considera nuevo en vista de los documentos D2 y D3.

5 Artículo 33(3) PCT:

3.1 Las presentes reivindicaciones 1 – 12 son inventivas ya que ninguno de los documentos de la técnica anterior citados sugiere la provisión de un proceso para "estabilizar previamente" polímeros durante la síntesis.

4 Artículo 33(4) PCT:

4.1 El objeto de la solicitud es aplicable desde el punto de vista industrial.

experto en la especialidad, y significan lo siguiente:
ABS: acrilonitrilo, butadieno y estireno; SAN: estireno
y acrilonitrilo; NBR: acrilonitrilo y butadieno; NAR:
acrilonitrilo y acrilato; EVA: etileno y acetato de
5 vinilo. Otros materiales en particular que se pueden
utilizar son copolímeros de estireno y acrilonitrilo
sobre la base de un acrilato (ASA).

Como componentes (i) y (ii) se prefieren en este
contexto composiciones de polímeros que contienen una
10 mezcla de 25-75 % en peso de un PVC y de 75-25 % en
peso de los mencionados copolímeros. Son de importancia
especial como componentes las composiciones a base de
(i) 100 partes en peso de un PVC, y (ii) 0-300 partes
en peso de un ABS y/o un ABS modificado con SAN, y 0-80
15 partes en peso de los copolímeros de NBR, NAR y/o EVA,
PMA, PMMA, pero en particular de EVA, PMA y PMMA.

Los compuestos que pueden utilizarse conjuntamente
conforme al invento, así como los polímeros con
contenidos de cloro, son bien conocidos por un experto
20 en la especialidad y se describen detalladamente en la
obra "Kunststoffadditive" [Aditivos plásticos], R.
Gächter/H. Müller, editorial Carl Hanser, 3ª y 4ª
ediciones, de 1989 y 2001; en el documento DE 197 41
778 y en el documento EP-A 99 105 418.0 del 17.03.1999,
25 a los que se hace referencia expresamente por la
presente.

La polimerización de los monómeros se efectúa
mediante una polimerización clásica en emulsión o
suspensión. Más detalles acerca del proceso de
30 polimerización se pueden encontrar en el documento de
patente alemana DE 1 269 350 o también en el documento
EP 0.281.201. Los iniciadores de la polimerización

utilizados comúnmente son utilizados como en la mayor parte de los casos compuestos peroxídicos o aza-compuestos iniciadores por radicales libres. Ejemplos de éstos son: persulfatos, sales de peróxidos orgánicos e inorgánicos, peróxido de hidrógeno, percarbonatos y per-ésteres, peróxido de benzoílo, peróxidos de cetonas, peróxidos de poliésteres, peróxidos de poliéteres, peróxido de ciclohexanona, peróxido de metil-etil-cetona, hidroperóxido de cumilo, peróxidos de diacilo e hidroperóxidos de t-butilo. La estabilización previa conforme al invento se puede utilizar con todos los procedimientos industrialmente relevantes para la polimerización de monómeros que contienen halógenos.

El sistema de estabilizadores se añade o disuelve en el medio de polimerización mediante métodos usuales de laboratorio, directamente en forma de un material sólido o mezcla de materiales sólidos o en forma de una solución o dispersión en un medio de suspensión o, respectivamente, disolvente

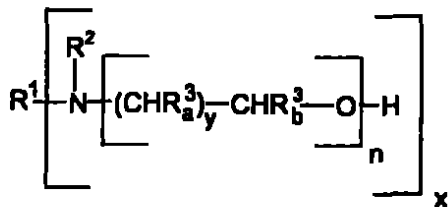
REIVINDICACIONES MODIFICADAS

1. Procedimiento para la preparación de un polímero estabilizado en suspensión o emulsión de monómeros que contienen halógenos, mediando adición de una mezcla de estabilizadores térmicos de polímeros, que es compatible con el medio de polimerización, antes, durante o directamente después del proceso de polimerización antes del aislamiento del polímero.

2. Procedimiento según la reivindicación 1,
10 caracterizado porque la mezcla de estabilizadores
térmicos de polímeros comprende por lo menos compuestos
de percloratos y/o alcanol-aminas y/o sus sales.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la mezcla de estabilizadores
15 térmicos de polímeros contiene por lo menos

- a) un perclorato y/o
b) una alcanol-amina de la fórmula (I)



en la que

20 $x = 1, 2 \text{ ó } 3;$

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

```
n = de 1 a 10;
```

R^1 y R^2 = independientemente uno de otro, H, alquilo C_1-C_{22} , $-[-(CHR^3_a)_y-CHR^3_b-O-]_n-H$, $-[-(CHR^3_a)_y-CHR^3_b-O-]_n-CO-$

25 R^4 , alquenoilo C_2-C_{20} , acilo C_2-C_{18} , cicloalquilo C_4-C_8 , que puede estar sustituido con OH en posición β , arilo C_6-C_{10} , alquilarilo C_7-C_{10} o aralquilo C_7-C_{10} , o, si $x = 1$, R^1 y R^2 adicionalmente, en común con el N, pueden formar un anillo cerrado de 4-10 miembros, a base de

átomos de carbono y, en caso apropiado, hasta 2 heteroátomos, o si $x = 2$, R^1 puede representar adicionalmente alquileo C_2-C_{18} , que en ambos átomos de carbono en posición β puede estar sustituido con OH y/o puede estar interrumpido por uno o varios átomos de O y/o por uno o varios grupos NR^2 , o puede representar tetrahydro-di-ciclopentadienileno sustituido con dihidroxi, etil-ciclohexanileno sustituido con dihidroxi, 4,4'-(bisfenol-A-dipropil-éter)ileno sustituido con dihidroxi, isoforonileno, dimetil-ciclohexanileno, diciticlohexil-metanileno o 3,3'-dimetil-diciticlohexil-metanileno y si $x = 3$, R^1 puede representar adicionalmente (tri-N-propil-isocianurato)triilo sustituido con trihidroxi;

R^3_a y R^3_b = independientemente uno de otro, alquilo C_1-C_{22} , alquenilo C_2-C_6 , arilo C_6-C_{10} , H o CH_2-X-R^5 , siendo $X = O, S, -O-CO- \text{ ó } -CO-O-$;

R^4 = alquilo/alquenilo C_1-C_{18} o fenilo; y

R^5 = H, alquilo C_1-C_{22} , alquenilo C_2-C_{22} o arilo C_6-C_{10} ,

y/o

c) las sales de a) y b).

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la mezcla de estabilizadores térmicos comprende por lo menos

- a) una sal perclorato y/o
- b) un producto de reacción a base de un epóxido mono- o polifuncional y amoníaco o, respectivamente, una dialquil(aril)- o monoalquil(aril)-amina mono- o polifuncional y/o
- c) sales de a) y b).

5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el epóxido polifuncional representa di-ciclopentadieno-dióxido, vinil-ciclohexeno-diepóxido, bisfenol-A-diglicidil-éter o

tris-glicidil-isocianurato, y la dialquil-amina representa dietanol-amina o diisopropanol-amina y la monoalquil-amina representa monoetanol-amina o monoisopropanol-amina.

5 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la sal perclorato es un compuesto de la fórmula $M(ClO_4)_n$, representando M H, Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al, La, Ce ó NH_4 y siendo n 1, 2 ó 3 correspondientemente a la valencia de M.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque en el compuesto con la fórmula general (I) R^3_a y R^3_b , independientemente uno de otro, son H ó CH_3 e $y = 1$.

15 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, realizándose que en el compuesto con la fórmula general (I) $R^1 = R^2 = CH_2-CHR^3-OH$.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, realizándose que en la sal perclorato $M = Na$ o K y $n = 1$.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, realizándose que los compuestos de la fórmula general (I) son tris(2-hidroxi-1-propil)amina, tris(2-hidroxi-etil)amina, bis(2-hidroxi-etil)-2-hidroxi-1-propil-amina o alquil/alquenil-bis(2-hidroxi-etil)amina o alquil/alquenil-(2-hidroxi-1-propil)amina, N-(2-hidroxi-hexadecil)dietanol-amina, N-(2-hidroxi-3-octiloxi-propil)dietanol-amina, N-(2-hidroxi-3-deciloxi-propil)dietanol-amina o mezclas de ellos.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la mezcla

de estabilizadores térmicos de polímeros consta, por cien partes del polímero, de 0,01 a 3,00 partes en peso de perclorato de sodio y/o de 0 a 8,00 partes en peso de alcanol-aminas de la fórmula general (I) y/o de 0,01 a 5,00 partes en peso de las sales de a) y b).

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque se efectúa una estabilización adicional subsiguiente del polímero con estabilizadores y/o materiales aditivos convencionales.

13. Composición, que contiene un polímero, que se ha preparado de acuerdo con un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12.

14. Utilización de polímeros que contienen halógenos, preparados según las reivindicaciones 1-12, para la fabricación de objetos de consumo.

15. Objetos de consumo a base de un polímero estabilizado térmicamente que contiene halógenos, que se ha preparado de acuerdo con un procedimiento según una de las reivindicaciones 1-12.

77
75

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
12 June 2003 (12.06.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/048232 A1

(51) International Patent Classification: C08J 3/08, C08K 3/24, 3/16, 3/17, 13/02, C08L 27/02

(21) International Application Number: PCT/EP02/13628

(22) International Filing Date: 2 December 2002 (02.12.2002)

(23) Filing Language: English

(24) Publication Language: English

(30) Priority Data: 101 39 344.9 4 December 2001 (04.12.2001) DE

(71) Applicant (for all designated States except US): CROMPTON VINYL ADDITIVES GMBH [DE/DE]; Chemiestrasse 22, 68623 Lampertheim (DE).

(72) Inventors; and

(73) Inventors/Applicants (for US only): KUHN, Karl-Josef [DE/DE]; Nibelungenstrasse 774, 64686 Lantertal-Gadernheim (DE). FRIEDRICH, Hans-Helmut [DE/DE]; Am Raubenstein 8, 64686 Lantertal-Gadernheim (DE).

(74) Agent: WIRBELMANN, Johst; WURSTHOFF & WURSTHOFF, Schweigerstrasse 2, 81541 Munich (DE).

(81) Designated States (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, ES, FI, GB, GR, GM, GU, HK, HN, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SI, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), European patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— with international search report
— before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 03/048232 A1

(54) Title: PRESTABILIZATION OF HALOGEN-CONTAINING POLYMERS

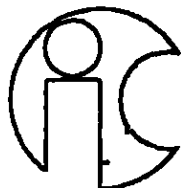
(57) Abstract: The invention relates to a process for preparing a stabilized suspension/emulsion polymer of halogen-containing monomers with addition of a polymer stabilizer mixture compatible with the polymerization medium prior to, during or directly after the polymerization process, and to the polymers prepared by this process.

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRAMITE

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION ✓	()	()
MODELO DE UTILIDAD	()	()
- Indicación de que se solicita la concesión 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 o 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:



Folio 78

2020
Bogotá DC

Doctor(a)
GERMAN CASTILLO GRAU
Apoderado(a)
CROMPTON UINYL ADDITIVES GMBH

REFERENCIA:	Radicación No.	04-49586
	Solicitud Internacional	PCT/EP2002/13628
	Fecha inicio fase nacional	04/07/2004
	Trámite	011
	Evento	379
	Actuación	416
	Oficio No.	1348
	Folios	001

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, el Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), el Reglamento y la Circular Unica de la Superintendencia de Industria y Comercio, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial.

Cúmplase
Dado en Bogotá DC, 23 AGO. 2004


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

202057