

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 809 185**

51 Int. Cl.:

C08L 27/06 (2006.01)

C08L 91/06 (2006.01)

C08L 15/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.07.2017 PCT/US2017/043022**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.01.2018 WO18017804**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.07.2017 E 17746592 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.05.2020 EP 3487929**

54 Título: **Composición polimérica que contiene cloro que comprende un polímero que contiene cloro y una cera que comprende una fracción que consiste en hidrocarburos oxidados y una fracción que consiste en hidrocarburos no oxidados, método de procesamiento de la composición polimérica y el uso de la cera como lubricante externo durante el procesamiento del polímero**

30 Prioridad:

20.07.2016 US 201662364436 P

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

03.03.2021

73 Titular/es:

**SASOL SOUTH AFRICA (PTY) LTD. (100.0%)
1 Sturdee Avenue
Rosebank 2196, ZA**

72 Inventor/es:

**SIPHUMA, LUFUNO y
VAN RENSBURG, VERNON JANSEN**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 809 185 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición polimérica que contiene cloro que comprende un polímero que contiene cloro y una cera que comprende una fracción que consiste en hidrocarburos oxidados y una fracción que consiste en hidrocarburos no oxidados, método de procesamiento de la composición polimérica y el uso de la cera como lubricante externo durante el procesamiento del polímero

Esta solicitud reivindica la prioridad de la solicitud de Estados Unidos n.º 62/364.436, presentada el 20 de julio de 2016, cuya divulgación se incorpora en el presente documento por referencia para todos los fines.

La invención se refiere a una composición polimérica que contiene cloro que comprende un polímero que contiene cloro y una cera que comprende una fracción que consiste en hidrocarburos oxidados y una fracción que consiste en hidrocarburos no oxidados, en donde la composición polimérica tiene propiedades de procesamiento mejoradas. Las fracciones cerúleas contenidas en la composición polimérica se caracterizan por su valor ácido, el punto de solidificación, el número promedio de átomos de carbono por molécula y estructura química.

Descripción de la técnica anterior y objeto de la invención

Los polímeros que contienen cloro incluyen polímeros de cloruro de vinilo, resinas vinílicas que contienen cloruro de vinilo como unidades monoméricas en su estructura principal, copolímeros que comprenden cloruro de vinilo, polímeros clorados posteriormente, polímeros de cloruro de vinilideno, polímeros de cloroacetato de vinilo y éteres de diclorovinilo, polímeros clorados de acetato de vinilo, ésteres poliméricos clorados, polímeros de estirenos clorados, goma clorada, polímeros clorados de etileno, polímeros injertados de cloruro de polivinilo, combinaciones de los mismos y mezclas de estos polímeros con otros polímeros termoplásticos y/o elastoméricos.

El polímero que contiene cloro más ampliamente usado es cloruro de polivinilo (PVC). El PVC es un polímero termoplástico usado en una amplia variedad de aplicaciones, de las cuales, algunas aplicaciones bien conocidas son tubos rígidos, tuberías, ventanas y marcos de puertas, cubiertas de suelos y revestimientos de cables.

El PVC puede ser duro y quebradizo y a menudo es difícil de procesar con equipo de fabricación convencional tales como extrusoras, moldeadores por inyección, pero también con otro equipo usado para procesar PVC o compuestos de PVC, tal como taladros, cortadoras y granuladoras. Adicionalmente, muchos procesos de fabricación aplican fuerzas de cizalladura, produciendo por tanto un calor de fricción y potencialmente una degradación térmica.

La fusión de PVC da como resultado una fusión no homogénea de polvo fundido con tamaños de partículas diferentes, clasificados en partículas de microdominios (10 - 100 nm), partículas primarias (1 - 5 µm) y grano final (100-150 µm). Durante el procesamiento del PVC, esta estructura particulada debe romperse y homogeneizarse. Esto requiere tiempos de procesamiento largos así como altas temperaturas y corre el riesgo de producir degradación térmica.

Por estos motivos se sabe en la técnica usar lubricantes como adyuvantes de la extrusión para facilitar el procesamiento de los plásticos a base de PVC.

Los lubricantes son materiales que reducen la viscosidad en estado fundido y controlan el calor de fricción así como la liberación de metales desde las paredes de la maquinaria durante el procesamiento del PVC. Dichos lubricantes pueden ser internos o externos. Los lubricantes externos e internos también pueden mezclarse para proporcionar ambos efectos.

Los lubricantes internos son parcialmente compatibles con PVC y no tienen efectos externos a niveles normales más pequeños que 2,5 phr (partes en peso por partes en ciento basándose en el caucho/polímero) en la mezcla. Acortan los tiempos de fusión del PVC fundido aumentando la difusión molecular entre los granos, pero no tienen un papel en el procesamiento tras la fusión. Como lubricantes internos, se han usado comúnmente moléculas polares tales como ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos o ésteres metálicos de ácidos grasos. Tienen una viscosidad en estado fundido menor, reducen la fricción interna y promueven la fusión. Los lubricantes internos se usan ampliamente en aplicaciones de PVC en las que se requiere un alto grado de fusión, tal como por ejemplo, botellas y láminas transparentes. Si se usan lubricantes internos en cantidades superiores pueden volverse incompatibles con el PVC y comenzar a actuar como lubricantes externos.

Los lubricantes externos son incompatibles con el PVC a niveles normales de 0,1-1,5 phr y por tanto migran a la superficie de la masa de PVC en un estado fusionado para reducir la fricción de las partículas de PVC sobre el metal y la interfase metálica. Los lubricantes externos deben tener un punto de fusión o intervalo de fusión adecuado para asegurar un buen control de fusión. Reducen la viscosidad aparente y el deslizamiento entre el fundido y la maquinaria de procesamiento. Esto da como resultado un par de torsión de tornillo y consumo de energía reducidos. Por tanto, la viscosidad del lubricante externo y la composición de PVC resultante tienen un papel importante. Los lubricantes externos son normalmente moléculas no polares, tales como alcanos, y son usualmente ceras de parafina, aceites minerales o polietileno. Se usan principalmente para procesar un PVC rígido en aplicaciones donde la transparencia no es un factor crítico. Los lubricantes externos son las ceras actuales, siendo las más convencionales las ceras de

parafina, ceras microcristalinas o ceras de polietileno.

Las ceras en general se definen principalmente como composiciones químicas, que tienen un punto de fusión por encima de 40 °C, se pueden pulir con presión ligera, son amasables o difíciles de quebrar, y de transparentes a opacas a 20 °C, se funden por encima de 40 °C sin descomposición y, normalmente, se funden entre 50 y 90 °C con casos excepcionales hasta 200 °C, forman pastas o geles y son malos conductores del calor y la electricidad.

Las ceras se pueden clasificar de acuerdo con diversos criterios tales como, por ejemplo, su origen. En el presente documento, las ceras se pueden dividir en dos grupos principales: ceras naturales y sintéticas. Las ceras naturales se pueden dividir adicionalmente en ceras fósiles (por ejemplo, ceras de petróleo) y ceras no fósiles (por ejemplo, ceras animales y vegetales). Las ceras de petróleo se dividen en ceras macrocristalinas (ceras de parafina) y ceras microcristalinas (microceras). Las ceras sintéticas se pueden dividir en ceras parcialmente sintéticas (por ejemplo, ceras de amida) y ceras totalmente sintéticas (por ejemplo, ceras de poliolefina y Fischer-Tropsch).

Las ceras de parafina se originan de fuentes del petróleo. Son transparentes, exentas de olor y se pueden refinar para entrar en contacto con alimentos. Contienen un intervalo de (principalmente) n-alcanos e iso-alcanos, así como algunos cicloalcanos. Las ceras de parafina no refinadas o brutas (ceras de parafina) tienen un gran número de alcanos de cadena corta ("aceites"), que se eliminan cuando se refinan adicionalmente. Se pueden obtener diferentes distribuciones y calidades de ceras de parafina. El refinado puede incluir el desgrasado, la destilación y el hidrotratamiento.

Las ceras sintéticas de Fischer-Tropsch (FT) o hidrocarburos que se originan de la síntesis de Fischer-Tropsch de gas natural sintético (CO y H₂) a alcanos que contienen predominantemente n-alcanos, un bajo número de isoalcanos y básicamente no hay cicloalcanos ni impurezas como, por ejemplo, azufre o nitrógeno. Por el contrario, el número de olefinas puede ser mayor y diferente a las ceras basadas en petróleo. Por tanto, existen algunas diferencias importantes entre las ceras de parafina a base de petróleo y las ceras de Fischer-Tropsch, que dan como resultado propiedades diferentes como, por ejemplo, la cristalización y el comportamiento reológico. Otra fuente de ceras/hidrocarburos son los productos obtenidos de la oligomerización/polimerización de monómeros olefínicos, posiblemente seguida de hidrotratamiento.

Adicionalmente, todas las ceras de hidrocarburos se pueden oxidar mediante diferentes métodos, siendo uno de los procesos más fáciles hacer reaccionar ceras con oxígeno o aire, preferentemente en presencia de un catalizador. La oxidación introduce diferentes funcionalidades (hidroxilo, carbonilo, etc.) sin cambiar la ramificación o la longitud de la cadena de carbono de las moléculas. Una relación de funcionalidades típica formada durante la oxidación es 1,5 partes de cetonas a 1 parte de ácidos a 1 parte de ésteres a 1 parte de hidroxilos. Los ésteres internos formados (por ejemplo, lactonas) pueden abrirse mediante saponificación con jabones metálicos, que saponifican también los otros sitios carboxilo en la molécula de cera oxidada. El grado de oxidación reflejado, por ejemplo, por el número de ácido de la cera oxidada, se puede ajustar mediante el procedimiento de oxidación. Por tanto, se puede ajustar la fracción de la cera que consiste en hidrocarburos oxidados.

En general, las ceras de polietileno (PE) tienen mayores pesos moleculares que las ceras de parafina o las ceras de Fischer-Tropsch dando como resultado mayores viscosidades y una estructura química diferente. Debido por ejemplo a la producción de ceras de polietileno que tienen una cantidad más grande de moléculas con una diferencia de dos átomos de carbono por molécula, por ejemplo. Lo mismo es cierto para la mayoría de sus derivados oxidados. Las ceras de polietileno tienen también un modelo diferente de ramificaciones, hasta ramificaciones de hexilo en las cadenas secundarias.

La patente estadounidense US 3.640.828 menciona composiciones lubricantes para poli(cloruro de vinilo) que incluyen ceras de ésteres sintéticos basadas en ácido montánico comercial, ceras de hidrocarburos tales como parafinas de petróleo, parafinas sintéticas y ceras de polietileno o sus productos de oxidación. Se describen propiedades mejoradas con respecto a las tasas de rendimiento de PVC si se usa una composición que consiste de 20-80 % en peso de un jabón metálico y/o una cera que contiene un jabón metálico y 80-20 % en peso de un hidrocarburo. Los jabones metálicos de acuerdo con la patente de Estados Unidos 3.640.828 son sales de metales alcalinotérreos, cinc, cadmio, estaño o plomo con ácidos grasos o cerúleos, por ejemplo, estearato de calcio, montanato de calcio etc. El uso de una combinación de una cera de un éster sintético que contiene un jabón metálico (Hoechst-Wachs® OP) y una cera FT que tiene un punto de fusión de 101-103° en la relación de 0,8:1,2 mostró el rendimiento más alto de PVC.

El documento WO 2008/055091 A2 describe la incorporación de una cera de subproducto de baja viscosidad oxidada que reduce la viscosidad en estado fundido, permitiendo incorporar mayores niveles de un estearato metálico y produciendo por tanto una composición lubricante de baja viscosidad mejorada. En particular, el documento WO 2008/055091 A2 proporciona una composición lubricante multicomponente que comprende al menos una cera oxidada de baja viscosidad y al menos una sal metálica, cuya sal metálica comprende al menos aproximadamente un 30 % en peso de la composición lubricante. La cera de subproducto oxidada de baja viscosidad tiene una viscosidad en estado fundido de menos o igual de aproximadamente 100 centipoise a 140 °C, un número ácido de entre aproximadamente 7 a aproximadamente 24 mg de KOH/g. Junto con el componente de la sal metálica, la composición lubricante tiene una viscosidad de menos de aproximadamente 450 cps a 140 °C. Las ceras de subproducto derivan de la

polimerización de polietileno de alta densidad y se denominan por ejemplo AC® 629 de Honeywell. Las ceras de Fischer-Tropsch se mencionan como posible componente de cera adicional, pero no como componente de cera oxidada.

- 5 El documento WO 2010/126813 A2 se refiere a sales metálicas de subproducto de polietileno molecular oxidado como lubricante para PVC.

10 El documento WO 2013/120792 A1 describe composiciones de PVC de alta resistencia al impacto que comprenden una combinación de una FT-cera con cera de polietileno oxidada. El objetivo de la divulgación es descubrir estabilizantes adecuados y eficaces para sustituir los de los PVC existente tales como compuestos de plomo, bario, estaño o cadmio, que se han vuelto críticos por motivos ecológicos. Se ha descubierto que la combinación de FT-cera (tal como Sasolwax H1), que normalmente disminuye la resistencia al impacto aumentando el tiempo de fusión debido a la viscosidad inferior, y la PE-cera oxidada (por ejemplo, Luwax OA2 de BASF), que aumenta normalmente la resistencia al impacto pero disminuye el rendimiento, da como resultado composiciones de PVC mejoradas con un mayor rendimiento y resistencia al impacto.

15 El documento EP 0 808 851 A2 enseña una combinación de una FT-cera y una PE-cera oxidada como lubricante adecuado para productos de PVC clorados. El documento EP 0 808 851 A2 divulga el uso de por ejemplo 0,75 partes de AC 629-A (PE-cera oxidada) y 0,5 partes de FT-cera en una composición de PVC clorado que tiene excelente resistencia física y química así como propiedades de procesamiento.

Todas las referencias citadas anteriormente se incorporan en el presente documento por referencia para todos los fines.

25 En resumen, el fin de un lubricante de PVC externo es facilitar el procesamiento en particular con respecto a la extrusión o a la fusión o a ambas y esto en costes económicos. Se ha descubierto que las composiciones de lubricantes muy eficaces consisten generalmente en una combinación de al menos un componente de cera, tal como una cera de hidrocarburo (por ejemplo, ceras de alfa olefina y ceras de polietileno) y al menos un componente de ácido graso o al menos una sal metálica de un ácido graso. Sin embargo, se ha descubierto también que las composiciones lubricantes conocidas que mezclan ceras y ácidos grasos o sales metálicas de ácidos grasos, aumentan indeseablemente la viscosidad de la composición lubricante, haciendo que el lubricante sea difícil de procesar y terminar en equipos de fabricación. En consecuencia, se desea una viscosidad más baja alternativa.

35 Para evaluar el impacto de los lubricantes externos sobre el procesamiento del polímero, se pueden determinar el tiempo de fusión y el par de torsión de la fusión según la norma ASTM D 2538. Las ceras de parafina convencionales tienen un tiempo de fusión de alrededor de 40 s y un par de torsión de la fusión de 50 a 60 Nm a una concentración de 0,8 phr en el PVC. Las ceras de polietileno muestran un tiempo de fusión de 60 a 80 s y un par de torsión de la fusión de alrededor de 40 Nm a la misma concentración. Las ceras de Fischer-Tropsch proporcionan un tiempo de fusión de 80 a 100 s y un par de torsión de la fusión de 30 a 40 Nm. Todos estos valores son solo relativos al mismo patrón.

45 Es deseable conseguir un buen compromiso entre el tiempo de fusión y el par de torsión de la fusión y la lubricación interna, respectivamente. Un par de torsión de la fusión inferior procedente de la lubricación externa da como resultado un menor consumo de energía y menos desviaciones, pero debido a la reducción del calor de fricción, también un tiempo de fusión más largo y un retraso en la gelificación. Si el tiempo de fusión se vuelve demasiado largo, no se puede conseguir una fusión adecuada de los gránulos de PVC y las propiedades mecánicas del producto final (por ejemplo, la resistencia al impacto y la resistencia a la tracción) se resentirán. Entonces es necesaria más lubricación interna.

50 Es un objetivo de la presente invención proporcionar una composición polimérica mejorada que contiene cloro que comprende un lubricante externo, que combina las ventajas anteriormente mencionadas de viscosidad, tiempo de fusión y par de torsión de la fusión así como las propiedades mecánicas del producto final. Debe ser también capaz de sustituir otros componentes del lubricante reduciendo por tanto la concentración global necesaria y aumentando la eficacia de la composición lubricante, ajustando la relación entre tiempo de fusión y par de torsión de la fusión.

55 Sumario de la invención

Se ha descubierto de forma sorprendente que una composición polimérica que contiene cloro que comprende

- 60 - un polímero que contiene cloro; y
 - una cera que comprende
- una fracción que consiste en hidrocarburos oxidados; y
 - una fracción que consiste en hidrocarburos no oxidados, en donde ambas fracciones tienen
- 65 - un número promedio de átomos de carbono (número promedio) por molécula entre 40 a 100 átomos de carbono; y

ES 2 809 185 T3

- y una cantidad de moléculas en las que el número de carbono es lineal de más del 75 % en peso

muestra propiedades de procesamiento mejoradas aumentando la lubricación de la composición y ajustando la relación entre el tiempo de fusión y el par de torsión de la fusión.

5

El polímero que contiene cloro es preferentemente poli(cloruro de vinilo).

Los hidrocarburos de acuerdo con la invención son moléculas que consisten exclusivamente en carbono e hidrógeno, tales como alcanos. Los hidrocarburos oxidados son moléculas de hidrocarburos que se hacen reaccionar con oxígeno o aire, preferentemente en presencia de un catalizador, para que cada molécula esté modificada con al menos uno o más restos seleccionados entre el grupo que consiste en hidroxilo, carbonilo, carboxilato o lactona.

10

En una realización preferida, la fracción que consiste en hidrocarburos oxidados tiene un valor ácido según la norma ASTM 1386/7 de 50 a 70 mg de KOH/g, más preferentemente 52 a 64 mg de KOH/g y con máxima preferencia 56 a 60 mg de KOH/g.

15

El número promedio de átomos de carbono (número promedio) por molécula de la fracción que consiste en hidrocarburos oxidados y/o la fracción que consiste en hidrocarburos no oxidados está preferentemente entre 45 y 80 átomos de carbono, más preferentemente entre 50 y 60 átomos de carbono.

20

El peso molecular promedio de la fracción que consiste en hidrocarburos oxidados y/o la fracción que consiste en hidrocarburos no oxidados está preferentemente por debajo de 1000 g/mol, más preferentemente, en el intervalo de 650 a 1000 g/mol y con máxima preferencia entre 700 y 900 g/mol.

25

En una realización preferida adicional, ambas fracciones comprendidas en la composición polimérica que contiene cloro tienen una distribución de moléculas en el intervalo de 30 a 80 átomos de carbono, en donde el número de moléculas está tanto aumentando o disminuyendo durante al menos dos números consecutivos de átomos de carbono adicionales por molécula.

30

Se prefiere además un aumento o disminución en el número de moléculas por número de átomos de carbono en el intervalo de 30 a 80 átomos de carbono, para una fila de al menos tres, preferentemente cinco números consecutivos de átomos de carbono.

35

Esto significa también que el número de átomos de carbono por molécula está distribuido regularmente sin una dominancia de números pares o impares de átomos de carbono o que el número de moléculas con átomos de carbono numerados pares y el número de moléculas con un número de átomos de carbono impar es equitativo.

40

El número de moléculas por número de átomos de carbono de acuerdo con la invención significa el número total de moléculas de hidrocarburos oxidados y no oxidados incluyendo hidrocarburos insaturados y saturados para cada número de átomos de carbono incluyendo todos los átomos de carbono a lo largo de la estructura principal de la cadena lineal y aquellos que forman parte de una ramificación en la estructura principal. Sin embargo, las moléculas cíclicas excepto los restos de lactona están excluidas de este cálculo.

45

En una realización preferida adicional, la fracción que consiste en hidrocarburos oxidados y/o la fracción que consiste en hidrocarburos no oxidados comprendidas en la composición polimérica que contiene cloro tiene más del 30 % en peso, preferentemente más del 45 % en peso y con máxima preferencia más del 48 % en peso de moléculas con un número de átomos de carbono impar.

50

En una realización preferida adicional, la fracción que consiste en hidrocarburos oxidados y/o la fracción que consiste en hidrocarburos no oxidados son ceras de Fischer-Tropsch.

55

Las ceras Fischer-Tropsch como se usan en la composición de acuerdo con la invención se definen como ceras que se originan a partir de la síntesis de síntesis de Fischer-Tropsch catalizada con cobalto o hierro (CO y H₂) a alcanos. El producto en bruto de esta síntesis se separa en un líquido y diferentes fracciones sólidas por destilación. Las ceras contienen predominantemente n-alcanos, un bajo número de isoalcanos y básicamente no hay cicloalcanos ni impurezas como, por ejemplo, azufre o nitrógeno. Como las ceras de Fischer-Tropsch consisten en bloques de construcción de monómeros de metilo, tienen un patrón molecular dominado por un número de moléculas uniformemente creciente o decreciente en cada longitud de cadena de átomos de carbono. Esto se puede observar en un análisis por cromatografía de gases de los componentes de la cera.

60

El peso molecular promedio se puede calcular a partir del cromatograma de gases de las ceras obtenido de acuerdo con el método EWF 001/03 de la European Wax Federation o determinarse mediante cromatografía de exclusión molecular o ¹³C-RMN.

65

Se ha descubierto de forma sorprendente que el valor ácido de la fracción que consiste en hidrocarburos oxidados, el número promedio de átomos de carbono (número promedio) por molécula, la distribución del número de átomos de

carbono por molécula y el tipo y la cantidad de ramificaciones (reflejados por el contenido de n-alcano y la estructura de las ramificaciones) son fundamentales para conseguir un comportamiento superior de la composición polimérica que contiene cloro durante el procesamiento.

5 La fracción que consiste en hidrocarburos oxidados y/o la fracción que consiste en hidrocarburos no oxidados tiene preferentemente una cantidad de moléculas en la que cadena es lineal superior al 80 % en peso, más preferentemente superior al 90 % en peso.

10 Las moléculas ramificadas de la fracción que consiste en hidrocarburos oxidados y/o la fracción que consiste en hidrocarburos no oxidados contienen preferentemente más de 10 % en peso, más preferentemente más de 25 % en peso de ramificaciones de metilo y/o metilo como bloque de construcción de monómeros y/o sin átomos de carbono cuaternarios.

15 El contenido de n-alcano y el número promedio de átomos de carbono (promedio en número) por molécula puede determinarse mediante cromatografía de gases (Método EWF 001/03 de la European Wax Federation). El tipo de ramificación puede determinarse mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ¹³C.

20 Para el procesamiento del PVC, es también importante una baja viscosidad. Por tanto, la fracción que consiste en hidrocarburos oxidados y/o la fracción que consiste en hidrocarburos no oxidados tienen en una realización preferida una viscosidad según la norma ASTM D445-11a a 140 °C menor de 20 cps.

25 En una realización preferida adicional, la composición polimérica que contiene cloro comprende una cera que comprende una fracción que consiste en hidrocarburos oxidados y una fracción que consiste en hidrocarburos no oxidados, en donde la cera se define por un valor ácido según la norma ASTM 1386/7 de 2 a 14 mg de KOH/g, preferentemente de 3 a 8 mg de KOH/g y más preferentemente de 4 a 7 mg de KOH/g.

El punto de solidificación según la norma ASTM D 938 de la cera está preferentemente entre 90 y 110 °C, más preferentemente entre 95 y 105 °C y lo más preferentemente entre 98 y 102 °C.

30 En una realización preferida, la fracción que consiste en hidrocarburos oxidados y la fracción que consiste en hidrocarburos no oxidados están presentes conjuntamente en una concentración de 0,1 a 1 phr, más preferentemente 0,2 a 0,9 phr y lo más preferentemente de 0,6 a 0,85 phr en la composición polimérica que contiene cloro.

35 En una realización preferida adicional, la composición polimérica que contiene cloro comprende de 2 a 15 % en peso de la fracción que consiste en hidrocarburos oxidados, preferentemente de 5 a 12 % en peso y más preferentemente 10 % en peso, con respecto a la suma de la fracción que consiste en hidrocarburos oxidados y la fracción que consiste en hidrocarburos no oxidados presente en la composición.

40 De acuerdo con una realización de la presente invención, la fracción que consiste en hidrocarburos oxidados y/o la fracción que consiste en hidrocarburos no oxidados en la composición polimérica que contiene cloro consiste en partículas, en donde el 90 % de las partículas tienen un tamaño de partículas según la norma ASTM D185 entre 106 µm y 2000 µm.

45 Además, la composición polimérica que contiene cloro puede comprender de 0,1 a 5 phr de otros aditivos seleccionados entre el grupo que consiste en estearato de calcio, cera de polietileno, cera de polietileno oxidada, dióxido de titanio, estaño, calcio/cinc, estabilizante a base de plomo o sustancias orgánicas, preferentemente estabilizantes de estaño o plomo o combinaciones de los mismos.

50 La composición polimérica que contiene cloro comprende preferentemente menos de 2 phr de todos los lubricantes en total.

La invención incluye también un método de procesamiento de una composición polimérica que contiene cloro mediante extrusión, en donde la composición polimérica que contiene cloro comprende al menos la fracción anteriormente definida consistente en hidrocarburos oxidados y la fracción que consiste en hidrocarburos no oxidados.

55 Además, se reivindica el uso de 0,1 a 2,5 phr de una fracción que consiste en hidrocarburos oxidados y una fracción que consiste en hidrocarburos no oxidados como se ha definido anteriormente en una composición polimérica que contiene cloro como lubricante externo, preferentemente para obtener un cociente entre el tiempo de fusión y el par de torsión de la fusión según la norma ASTM D 2538 comprendido entre 2,0 y 4,0, más preferentemente entre 2,5 y 3,5 y/o para aumentar el rendimiento del PVC en kg/h a la misma concentración de lubricante externo y/o para disminuir la concentración de lubricante externo para el mismo rendimiento de PVC en kg/h y/o ambos.

Ejemplos

65 Se probaron diferentes ceras y mezclas de ceras (tabla 1+2) en una estación Brabender Plasticorder Lab para evaluar las propiedades de procesamiento del PVC. Las tres zonas de calentamiento 1, 2, 3 se ajustaron a 180 °C. La velocidad de calentamiento de la mezcladora era de 70 rpm y la presión del ariete de presión era de 2 bares (200 kPa).

Tabla 1: Propiedades de diferentes ceras usadas en PVC (*determinado mediante GPC, #determinado y calculado a partir de CG con el Método EWF 001/03, ^xdeterminado por ¹³C-RMN)

	FT-cera oxidada Sasolwax A28	Cera de parafina Rheolube RL165	PE-cera oxidada BASF Luwax OA2	PE-cera oxidada Honeywell AC629	FT-cera Sasolwax H1
Punto de solidificación [°C]	95	68	98	101	97
Pluma a 25 °C [1/10 mm]	3,8	15	2	6	1
Valor ácido [mg de KOH/g]	29	0,92	31	18	<0,1
Longitud promedio de la cadena de carbono [átomos de carbono]	55				55
Cantidad de fracción de hidrocarburos oxidados	48,0 %			21,4 %	
Peso molecular promedio[g/mol]	900* 866 ^x		2800 1910 ^x	>1000 1808 ^x	880* 733 [#]
Cantidad de ramificación ^x [% en mol]	0,68		0,98	1,35	
Tipo de ramificación	Metilo	-	Alifático (etilo a hexilo)	Alifático (etilo a hexilo)	Metilo
Características moleculares adicionales ^x	Sin átomos de carbono cuaternarios		Átomos de carbono cuaternarios con dos etilo o un etilo y un grupo butilo en los mismos átomos de carbono-	Átomos de carbono cuaternarios con dos etilo o un etilo y un grupo butilo en los mismos átomos de carbono-	Sin átomos de carbono cuaternarios
Bloque de construcción de monómeros	Metilo	-	Etilo	Etilo	Metilo
Viscosidad @140 °C [cps]	15,5	2,25	149	206	9,6

5

Tabla 2: Propiedades de diferentes ceras y mezclas de ceras usadas en PVC

	FT-cera Inv. oxidada. A	FT-cera Inv. oxidada. B	FT-cera Inv. oxidada. C	Comp. A 87,5 % H1 + 12,5 % de OA2	Comp. B 87,5 % H1 + 12,5 % AC629
Punto de solidificación [°C]	100	100	102	100	99
Pluma a 25 °C [1/10 mm]	1	1	1	1	1
Valor ácido [mg de KOH/g]	14	2,6	5,6	2,23	3,14

(continuación)

	FT-cera Inv. oxidada. A	FT-cera Inv. oxidada. B	FT-cera Inv. oxidada. C	Comp. A 87,5 % H1 + 12,5 % de OA2	Comp. B 87,5 % H1 + 12,5 % AC629
Cantidad de fracción de hidrocarburos oxidados	24 %	4,8 %	9,6 %		2,7 %
Longitud promedio de la cadena de carbono [átomos de carbono]	55	55	55		
Peso molecular promedio[g/mol]	800-1000	800-1000	800-1000		
Viscosidad @140 °C [cps]	14,8	13,4	13,6	13	13,2

La cromatografía de exclusión molecular (GPC) puede dar como resultado datos de pesos moleculares superiores siempre que las moléculas puedan determinarse en comparación con métodos de cromatografía de gases (CG).

- 5 La formulación de PVC usada para las pruebas fue la siguiente:

Tabla 3: Composición de PVC usada para las pruebas de Brabender

Materiales	phr
PVC	100
Estabilizante de estaño	0,4
CaCO ₃	4
TiO ₂	0,26
Estearato de calcio	0,4
Cera	0,8

- 10 Los materiales se premezclaron en un mezclador de alta velocidad Henschel manteniendo el calentamiento a 120 °C. Tras enfriar a temperatura ambiente, se tomó una muestra para la medición del tiempo de fusión/par de torsión en el Brabender según la norma ASTM D 2538 (véanse los resultados en la tabla 4).

Tabla 4: Tiempos de fusión y pares de torsión de la fusión determinados con diferentes ceras en la composición de PVC

Cera en la composición de PVC	Tiempo de fusión [s]	Par de torsión de la fusión [Nm]
Sasolwax A28	42,5	51,0
Rheolube RL165	81	48,0
Sasolwax H 1	101	41,7
Inv. A	109	41,1
Inv. B	114,5	39,1
Inv. C	125	38,6
Comp. A	203	35,8
Comp. B	177	36,8

- 15 Las composiciones de polivinilo inventivas muestran menores pares de torsión a la fusión y tiempos de fusión razonables que dan como resultado una procesabilidad más rápida y mejorada del mismo en comparación con los productos del estado de la técnica.

ES 2 809 185 T3

En un experimento adicional, las formulaciones de PVC que comprenden lubricantes de acuerdo con la tabla 5 se mezclaron y usaron para producir conducciones de 1" (2,54 cm) de color blanco de acuerdo con el programa de presión 40 de la norma ASTM D2466 por extrusión en una extrusora de doble husillo en paralelo con una velocidad del motor de 1.700 rpm (resultados de la tabla 6).

5

Tabla 5: Composiciones de PVC diferentes para la producción de conducciones

[phr]		Comp. de PVC 1	Comp. de PVC 2	Comp. de PVC 3
Resina de PVC		100	100	100
Estabilizante de estaño		0,5	0,5	0,5
Cera	Inv. B Inv. C AC 629	1,0 - 0,12	- 0,6 -	- 0,85 -
Estearato de calcio		0,65	1,0	0,6
Auxiliar de procesamiento		1,0	-	-
Carbonato de calcio		5,0	5,0	5,0
Dióxido de titanio		0,5	0,5	0,5

Tabla 6: Datos de producción de conducciones y productos de conducciones

	Conducción 1	Conducción 2	Conducción 3
composición de PVC	1	2	3
Rendimiento [kg/h]	498	485	528

10 Los experimentos dieron como resultado tuberías con una excelente calidad y apariencia y permitieron una significativa reducción de la cantidad requerida de lubricante (desde usualmente 1,5 phr de cera de parafina a 1,12 phr de cera de acuerdo con la invención en la conducción 1 y 0,6 phr y 0,85 phr de cera en las conducciones 2 y 3). Además, la composición C de cera preferida permitió la extrusión de la conducción sin ninguna cera de polietileno oxidada como se usó en la técnica anterior.

15

Tanto el rendimiento de la conducción durante el proceso de extrusión podría aumentar, como la cantidad de lubricante disminuir o ambos, lo que se refiere a una eficacia aumentada del lubricante en la composición de PVC.

REIVINDICACIONES

1. Una composición polimérica que contiene cloro, que comprende:
- 5 - un polímero que contiene cloro; y
 - una cera que comprende
- una fracción que consiste en hidrocarburos oxidados; y
 - una fracción que consiste en hidrocarburos no oxidados, en donde ambas fracciones tienen
- 10 - un número promedio de átomos de carbono (número promedio) por molécula entre 40 a 100 átomos de carbono; y
 - una cantidad de moléculas en las que la cadena de carbono es lineal de más del 75 % en peso.
- 15 2. La composición polimérica que contiene cloro de acuerdo con la reivindicación 1 en donde la fracción que consiste en hidrocarburos oxidados tiene un valor ácido según la norma ASTM 1386/7 de 50 a 70 mg de KOH/g, más preferentemente de 52 a 64 mg de KOH/g y con máxima preferencia de 56 a 60 mg de KOH/g.
- 20 3. La composición polimérica que contiene cloro de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde ambas fracciones son ceras de Fischer-Tropsch.
4. La composición polimérica que contiene cloro de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el número promedio de átomos de carbono (número promedio) por molécula de la fracción que consiste en hidrocarburos oxidados y/o la fracción que consiste en hidrocarburos no oxidados está entre 45 y 80 átomos de carbono, preferentemente entre 50 y 60 átomos de carbono.
- 25 5. La composición polimérica que contiene cloro de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el peso molecular promedio de la fracción que consiste en hidrocarburos oxidados y/o la fracción que consiste en hidrocarburos no oxidados está por debajo de 1000 g/mol, preferentemente entre 650 y 1000 g/mol, y más preferentemente entre 700 y 900 g/mol.
- 30 6. La composición polimérica que contiene cloro de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la fracción que consiste en hidrocarburos oxidados y/o la fracción que consiste en hidrocarburos no oxidados tienen una distribución de moléculas en el intervalo de 30 a 80 átomos de carbono, en donde el número de moléculas está tanto aumentando o disminuyendo durante al menos dos números consecutivos de átomos de carbono adicionales por molécula.
- 35 7. La composición polimérica que contiene cloro de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la fracción que consiste en hidrocarburos oxidados y/o la fracción que consiste en hidrocarburos no oxidados tienen más del 45 % en peso, preferentemente más del 48 % en peso de moléculas con un número de átomos de carbono impar.
- 40 8. La composición polimérica que contiene cloro de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las moléculas ramificadas de la fracción que consiste en hidrocarburos oxidados y/o la fracción que consiste en hidrocarburos no oxidados tienen más del 10 % en peso de ramificaciones de metilo, preferentemente más del 25 % en peso y/o sin átomos de carbono cuaternarios.
- 45 9. La composición polimérica que contiene cloro de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la fracción que consiste en hidrocarburos oxidados y/o la fracción que consiste en hidrocarburos no oxidados consisten en metilo como bloque de construcción de monómeros.
- 50 10. La composición polimérica que contiene cloro de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la fracción que consiste en hidrocarburos oxidados y/o la fracción que consiste en hidrocarburos no oxidados tienen una cantidad de moléculas en la que cadena de carbono es lineal en más del 80 % en peso, preferentemente más del 90 % en peso.
- 55 11. La composición polimérica que contiene cloro de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la fracción que consiste en hidrocarburos oxidados y/o la fracción que consiste en hidrocarburos no oxidados tienen una viscosidad según la norma ASTM D445-11 a 140 °C menor de 20 cps.
- 60 12. La composición polimérica que contiene cloro de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde cada molécula de la fracción que consiste en hidrocarburos oxidados tiene uno o más restos hidroxilo, carbonilo, carboxilato o lactona.
- 65 13. La composición polimérica que contiene cloro de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde comprende del 2 al 15 % en peso de la fracción que consiste en hidrocarburos oxidados, preferentemente del

ES 2 809 185 T3

5 al 12 % en peso y más preferentemente el 10 % en peso, con respecto a la suma de la cera que comprende la fracción que consiste en hidrocarburos oxidados y la fracción que consiste en hidrocarburos no oxidados presentes en la composición.

- 5 14. La composición polimérica que contiene cloro de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la cera que comprende la fracción que consiste en hidrocarburos oxidados y la fracción que consiste en hidrocarburos no oxidados se define por un valor ácido según la norma ASTM 1386/7 de 2 a 14 mg de KOH/g, preferentemente de 3 a 8 mg de KOH/g y más preferentemente de 4 a 7 mg de KOH/g.
- 10 15. La composición polimérica que contiene cloro de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el punto de solidificación según la norma ASTM D 938 de la cera que comprende la fracción que consiste en hidrocarburos oxidados y la fracción que consiste en hidrocarburos no oxidados está comprendida entre 90 y 110 °C, preferentemente entre 95 y 105 °C y más preferentemente de 98 a 102 °C.
- 15 16. La composición polimérica que contiene cloro de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende de 0,1 a 1 phr, preferentemente de 0,2 a 0,9 phr y más preferentemente de 0,6 a 0,85 phr de la cera que comprende la fracción que consiste en hidrocarburos oxidados y la fracción que consiste en hidrocarburos no oxidados conjuntamente.
- 20 17. La composición polimérica que contiene cloro de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero que contiene cloro es poli(cloruro de vinilo).
- 25 18. La composición polimérica que contiene cloro de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende de 0,1 a 5 phr de otros aditivos seleccionados entre el grupo que consiste en estearato de calcio, cera de polietileno, dióxido de titanio, estaño, calcio/cinc, estabilizante a base de plomo o sustancias orgánicas, preferentemente estabilizantes de estaño o plomo o combinaciones de los mismos.
- 30 19. Un método de procesamiento de una composición polimérica que contiene cloro, que comprende las etapas de mezclar un polímero que contiene cloro con la cera que comprende la fracción que consiste en hidrocarburos oxidados y la fracción que consiste en hidrocarburos no oxidados como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13; y extruir la mezcla.
- 35 20. El uso de 0,1 a 2,5 phr de una cera que comprende una fracción que consiste en hidrocarburos oxidados y una fracción que consiste en hidrocarburos no oxidados en una composición polimérica que contiene cloro como lubricante para ayudar al procesamiento de la composición polimérica que contiene cloro, en donde la fracción que consiste en hidrocarburos oxidados y la fracción que consiste en hidrocarburos no oxidados son como se reivindican en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.
- 40 21. El uso de la cera que comprende una fracción que consiste en hidrocarburos oxidados y una fracción que consiste en hidrocarburos no oxidados de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 en una composición polimérica que contiene cloro para obtener una composición polimérica que contiene cloro con un cociente entre el tiempo de fusión y el par de torsión de la fusión según la norma ASTM D 2538 comprendido entre 2,0 y 4,0, preferentemente entre 2,5 y 3,5 y/o para aumentar el rendimiento del PVC en kg/h a la misma concentración de lubricante externo y/o para disminuir la concentración de lubricante externo para el mismo rendimiento de PVC en kg/h y/o ambos.