

AÑO _____

Expediente núm. _____



248800'

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE _____ **INVENCION.** _____

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** _____ **INVENCION** por 20 años, en España

a favor de

MONSANTO CHEMICAL COMPANY, entidad _____, de nacionalidad
norteamericana: _____ domiciliado en 800 North Lindbergh Boulevard,
calles St. Louis, Missouri, EE.UU. de A. _____ núm. _____

por:

Procedimiento de preparación de composiciones de resinas
que contengan halógeno y sean resistentes a la acción del
calor y de la luz".

Nº 14425

Agente Sr. Gómez-Acebo y Modet.

PATENTE DE INVENCION



Your Case No. 25251/St. Louis 1655.

248809

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de preparación de composiciones de resinas que contengan halógenos, y sean resistentes a la acción del calor y de la luz".

Solicitante: MONSANTO CHEMICAL COMPANY, entidad norteamericana, residente en 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, Missouri, EE. UU. de A.

Este invento se refiere a composiciones nuevas y útiles, de resina, que contengan halógenos, más resistentes al deterioro que las hasta ahora obtenidas, cuando se someten a la influencia del calor y de la luz.

5. Las resinas que contienen halógenos, son noto-



248809

- riamente inestables si se exponen al calor y a la luz ultravioleta. Esta inestabilidad se evidencia por la rápida decoloración y el grave endurecimiento, evidente después de exponerse a las temperaturas de tratamiento
5. y/o a los agentes atmosféricos. Además, esta inestabilidad se agrava a veces por la presencia de plastificadores y otros aditivos que, por sí mismos, son propensos a la degradación. Es imperativo, por tanto, para el éxito en el uso de estas composiciones de resina que contengan
10. halógenos, que las mezclas contengan aditivos capaces de impedir esta decoloración y pérdida de propiedades físicas, que se presentan durante el tratamiento y/o la exposición a las condiciones del ambiente, especialmente a los efectos de la luz ultravioleta.
15. Consiguientemente constituye un objeto de este invento proporcionar composiciones de resina que contengan halógenos, y se hallen dotadas de mejor estabilidad a la luz. Otros objetos resultarán evidentes de la siguiente descripción del invento.
20. De acuerdo con este invento, se ha comprobado que las propiedades de estabilidad a la luz de las resinas que contengan halógenos, se mejoran apreciablemente incorporándolas una 2-hidroxibenzofenona y un fosfito básico metálico. Estos materiales se añaden en
25. las proporciones de 0,01 a 10 partes en peso de 2-hidroxibenzofenona, por 100 partes en peso de resina que contenga halógeno, y de 0,1 a 10 partes en peso de fosfito metálico, por 100 partes en peso de dicha resina. Más preferentemente, las proporciones de 2-hidroxibenzofenona
30. son de 0,5 a 5 partes, y las de fosfito metálico básico,

248809



son de 2 a 5 partes. La composición así obtenida, no solo posee una elevada resistencia al calor (o sea las temperaturas de tratamiento a que normalmente se llega al preparar composiciones de resina que contengan halógeno, sino que además acusan una estabilidad desusada a los efectos de la luz ultravioleta.

5.

Debe observarse que aunque los aditivos a que este invento se refiere tienen en esencia un efecto estabilizador sobre las resinas que contienen halógenos, el efecto estabilizador para la acción de la luz, que se obtiene, no es sencillamente el efecto aditivo de los dos compuestos, dado que los resultados obtenidos son superiores a los que habría que esperar del empleo de la 2-hidroxibenzofenona, o de un fosfito metálico básico solamente. Como resulta evidente de los datos que figuran a continuación, existe una acción sinérgica definida, dado que el resultado estabilizador obtenido del empleo de ambos, es materialmente superior a la suma de la acción estabilizadora individual de cada uno de ellos.

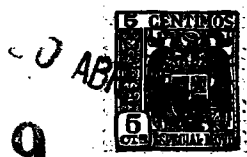
10.

15.

20.

Los ejemplos siguientes, son aclaratorios de este invento pero de ningún modo deben considerarse como limitativos del mismo.

Las composiciones comprenden, respectivamente:



248809

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>
Cloruro de polivinilo	100	100	100	100	100
Ftalato de di(2-etilhexilo)	25	25	25	25	25
Ftalato de butilbencilo	25	25	25	25	25
Fosfito de plomo dibásico	-	-	3	-	3
5. Estearato de plomo	-	0.5	0.5	0.5	0.5
Silicato de plomo	-	3	-	3	-
2-hidroxi-4-metoxibenzofenona	-	-	-	2	2

10. y se preparan mezclando cloruro de polivinilo con los respectivos ingredientes, en las cantidades antes indicadas, en rodillos de velocidad diferencial mantenidos a una temperatura de 160°C., para formar una composición homogénea que se retira de los rodillos en planchas brutas. De la composición molida, se moldean planchas terminadas de un espesor de 1 mm. aproximadamente, empleando
15. un ciclo de moldeo de 3 minutos a 160°C.

- Los valores de estabilidad para la luz, indicados a continuación, se obtienen después de la exposición en una cámara de resistencia a la intemperie, durante el
20. número de horas indicado.

Horas	A	B	C	D	E *
500	rojo oscuro	rojo	manchas rojas	amarillo	incoloro
1000	rojo oscuro	rojo oscuro	rojo	muchas manchas rojas	incoloro
2400	rojo oscuro	rojo oscuro	rojo oscuro	rojo	incoloro
3000	rojo oscuro	rojo oscuro	rojo oscuro	rojo	incoloro

* La notable estabilidad de color de esta composición, es todavía evidente después de 4.500 horas de exposición.



248809

Dado que una composición dada podría parecer que era visualmente "estable" pero fallar en el empleo a causa de pérdida de propiedades mecánicas, se realizaron ensayos de elongación final, en las muestras, a distintos períodos de exposición. Los valores de elongación indicados a continuación se obtienen después de la exposición en una cámara de resistencia a la intemperie, para el número de horas indicado.

5.

10.

Horas	Elongación (%)				
	A	B	C	D	E *
500	165	0	275	290	320
1000	20	0	100	200	320
2400	0	0	0	0	300
3000	0	0	0	0	260

15.

* La estabilidad física notable de esta composición, es todavía evidente después de 4.500 horas de exposición, dado que el valor de la elongación de la muestra es de 175%.

20.

Las composiciones dotadas de estabilidad a la luz análogamente mejorada, se preparan sustituyendo el ortofosfito, dibásico de plomo, componente de la composición E, por, prácticamente, la misma cantidad, respectivamente, de ortofosfito monobásico de plomo, ortofosfito dibásico de cadmio, ortofosfito dibásico de bario y ortofosfito dibásico de estroncio.

25.

Se preparan composiciones dotadas de propiedades análogamente perfeccionadas y de estabilidad a la luz, sustituyendo la 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, con un peso igual de 2-hidroxibenzofenona, 2,4-dihidroxibenzo-

248809



fenona, 2-hidroxi-4,4'-dimetoxi-benzofenona, 2,2'-hidroxi-benzofenona y 2,4,4'-trihidroxi-benzofenona.

5. Se obtienen resultados similares a los obtenidos con la composición E, cuando el cloruro de divinilo, componente de esta composición, se sustituye por una cantidad equivalente de las resinas siguientes: copolímero de 95 partes de cloruro de vinilo y 5 partes de acetato de vinilo; copolímero de 90 partes de cloruro de vinilo y 10 partes de cloruro de divinilideno; copolímero de 85 partes de cloruro de vinilo y 15 partes de maleato de dietilo, acetato de polivinilo clorado, cloruro de polivinilo clorado y cloruro de polivinilideno.

15. Se obtienen resultados similares a los conseguidos con la composición E, cuando el componente plastificador de dicha composición (mezcla de ftalato de di-2-etilhexilo y ftalato de butil-bencilo) se sustituye por una cantidad equivalente de fosfato de 2-etilhexildifenilo, fosfato de tricresilo, fosfato de trixililo, ftalato de di(butoxi-etilo), ftalato de di-isodecilo, ftalato de butil-glicidilo y un plastificador tipo poliéster, especialmente el producto de reacción de glicol 1,2-propilénico y ácido adípico (peso molecular 2.000-3000).

20. En los ensayos anteriores se utilizó una cámara de resistencia a la intemperie NACIONAL X-1A, que se manejó esencialmente de acuerdo con el método D-822-46T de la Sociedad Americana de Ensayo de Materiales. Las muestras de ensayo se unieron a un bastidor rotativo que cada 2 horas realizaba una revolución completa alrededor del electrodo de carbón. Las pulverizaciones de agua funcionaban continuamente y cada muestra se
- 25.
- 30.

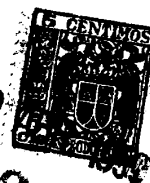


248809

- exponía en la zona de pulverización directa, durante 18 minutos en el transcurso de cada revolución del bastidor. A intervalos regulares, se cortaron pequeños segmentos de las muestras expuestas y se hicieron evidentes los cambios ocurridos a medida que pasaba el tiempo. Los gráficos de los perfiles no se estudiaron inmediatamente después de acoplar las muestras expuestas, ya que la degradación del color no siempre es evidente en ese momento. En lugar de esto, se conservaron durante la noche en la oscuridad para que toda degradación latente que se realizara en la muestra, tuviera tiempo para hacerse visible.
- 5.
- 10.

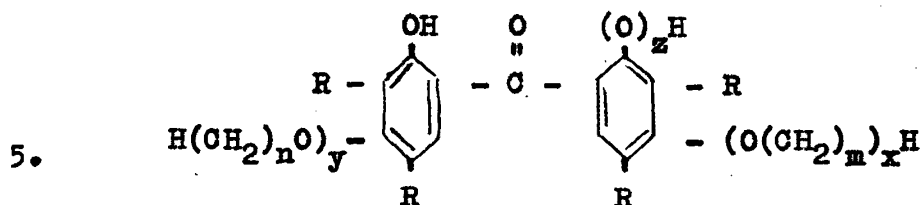
- Para medir las propiedades físicas de las muestras, se utilizó un comprobador Instron modelo TCC.
- 15.
- 20.
- 25.

- En las composiciones a que este invento se refiere, son en general utilizables las 2-hidroxi-benzofenona. Se ha comprobado que resultan especialmente
- 30.



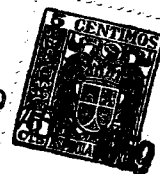
248809

satisfactorias las 2-hidroxibenzofenona de la estructura a continuación indicada.



10. en la que x, y y z son números enteros de 0 a 1, m y n son números enteros de 0 a 4 y R se elige del grupo constituido por hidrógeno, un átomo halógeno y un radical alquílico de cadena corta, por ejemplo metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, n-butilo-, etc. Como indicadores de compuestos comprendidos en la estructura y definición anterior, pueden mencionarse: 2-hidroxi-benzofenona,
15. 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, 2-hidroxi-4,4'-metoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-etoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-propoxi-4'-etoxibenzofenona, 2-hidroxi-3,5-dimetilbenzofenona, 2-hidroxi-3',5'-diclorobenzofenona, 2,4,4'-trihidroxibenzofenona, 2-hidroxi-5-clorobenzofenona,
20. 2-hidroxi-3-bromobenzofenona, 2-hidroxi-3-cloro-5-metilbenzofenona, etc. Se prefiere que R sea hidrógeno en la estructura anterior y se prefiere especialmente que m y/o n sean 0/1 y z sea 0.

25. Los fosfitos metálicos básicos útiles en las composiciones a que este invento se refiere, son sales dobles en las que el metal se elige del grupo constituido por plomo, cadmio y los metales alcalino térreos, por ejemplo bario, estroncio, calcio, etc. y contienen los



248809

radicales OH (hidróxido) u O (óxido) en su estructura.

Los fosfitos metálicos básicos en los que el átomo de fósforo está en un estado de oxidación inferior a 5, se encuentran dentro del amplio alcance de este invento. Así,

5. los fosfitos metálicos básicos preparados partiendo del ácido fosforoso (o sea ácido orto-fosforoso H_3PO_3), el ácido hipofosforoso, el ácido metafosforoso y el ácido pirofosforoso, son útiles en las composiciones y métodos de este invento.

10. Los fosfitos metálicos básicos preparados partiendo del ácido ortofosforoso, son los preferidos.

Como ilustrativos de estos compuestos pueden citarse

el ortofosfito dibásico de plomo ($2PbO.PbHPO_3 \cdot 1/2H_2O$),

ortofosfito dibásico de cadmio ($2CdO.CdHPO_3 \cdot H_2O$), orto-

15. fosfito dibásico de estroncio ($2SrO.SrHPO_3$), ortofosfito monobásico de cadmio ($CdO.HPO_3 \cdot H_2O$) ortofosfito dibásico de bario ($Ba(OH)_2.BaHPO_3$), ortofosfito dibásico de calcio ($2Ca(OH)_2.CaHPO_3$), etc. se prefiere especialmente el ortofosfito dibásico de plomo.

20. Estos compuestos pueden prepararse por numerosos

métodos conocidos por los peritos en la materia. Por

ejemplo, los ortofosfitos pueden prepararse haciendo

reaccionar un haluro del metal apropiado, con ácido

ortofosforoso, o con un compuesto que lo produzca por

25. hidrólisis, por ejemplo los monoésteres, diésteres, etc.

ortofosfitos. El pH de la mezcla de reacción se eleva

con una base adecuada, por ejemplo NaOH, para precipitar

la sal, y el ortofosfito metálico se recupera filtrando

la mezcla de reacción y secando la torta del filtro. Los

30. ortofosfitos metálicos básicos preparados partiendo de



248809

metales alcalino térreos, se recuperan generalmente en forma de un hidróxido, sin embargo, se convierten a la forma de óxido, calentando.

5 Dado que estas sales complejas son compuestos de coordinación, por ejemplo el ortofosfito dibásico de plomo tiene la estructura $\text{Pb}[\text{PbO}_2\text{PbHPO}_3] \cdot 1/2\text{-H}_2\text{O}$, es posible sustituir el plomo catiónico por cualquier ión metálico, por una sencilla reacción de intercambio, o sea una reacción con una sal de otro metal. Estas sales complejas que contienen el metal deseado en la parte aniónica de la molécula, son también útiles en las composiciones de este invento.

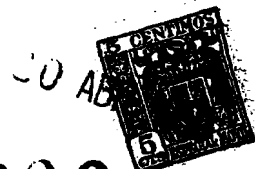
10. Así, la frase "fosfito metálico básico en el que el metal se elige del grupo constituido por plomo, cadmio y los metales alcalino térreos" tal como se emplea en esta memoria, ha de entenderse que se refiere a una sal metálica de un ácido que contenga fósforo, en el que el átomo de fósforo se encuentra en un estado de oxidación inferior a 5, el metal en la parte aniónica de la molécula es un metal elegido del grupo constituido por plomo, cadmio y los metales alcalinos térreos, y están presentes en la estructura los radicales OH (hidróxido) u O (óxido).

15. Como antes se indicó, se ha observado que se obtienen resultados estabilizadores sorprendentemente eficaces, de acuerdo con este invento, con resinas que contengan halógenos en general, de las cuales los peritos en la materia conocen perfectamente numerosos ejemplos. Así, pueden emplearse resinas preparadas de compuestos de vinilideno tales ^{como} /cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno,

20.

25.

30.



248809

- cloroacetato de vinilo, cloroestirenos, clorobutadienos, etc. Estos compuestos de vinilideno, pueden polimerizarse sencillamente o en una mezcla con estos u otros compuestos de vinilideno que contenga halógeno, o con compuestos de vinilideno libres de halógeno. Entre los materiales no saturados libres de halógeno que pueden copolimerizarse con compuestos de vinilideno que contengan halógeno, figuran los esteres vinílicos de ácidos carboxílicos, por ejemplo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, benzoato de vinilo; esteres de ácidos no saturados, por ejemplo acrilatos alquílicos tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de arilo y los esteres correspondientes de ácido metacrílico; compuestos aromáticos de vinilo, por ejemplo, estireno, paraetil-estireno, divinil benceno, vinil naftaleno, alfa-metil estireno; dienos, tales como butadieno, amidas no saturadas, tales como la amida de ácido acrílico, anilina de ácido acrílico; nitrilos no-saturados, tales como nitrilo de ácido acrílico; ésteres de ácidos-carboxílicos α, β -no saturados, por ejemplo los esteres metílico, etílico, propílico, butílico, amílico, hexílico, heptílico, octílico, alílico, metalílico y fenílico de los ácidos maleico, crotónico, itacónico, fumárico y similares. La clase de copolímeros en la que una parte predominante, o sea, más del 50% en peso, del copolímero está constituida por un compuesto de vinilideno que contenga halógeno, tal como cloruro de vinilo, representa una clase preferida de polímeros a tratar de acuerdo con este invento.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
30. Entre las aplicaciones preferidas de este invento

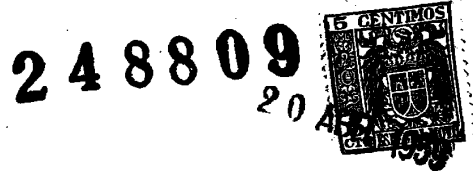


figura la estabilización de polímeros preparados por la copolimerización de 95 a 80 partes en peso de un haluro de vinilo, por ejemplo cloruro de vinilo, con 5 a 20 partes en peso de un éster de un ácido policarboxílico,

5. α, β -no saturado, tal como el malato dietílico u otros ésteres de ácidos maleico fumárico, aconítico, itacónico, etc. Entre los ésteres preferidos de dichos ácidos, figuran los ésteres alquílicos en los que el grupo alquílico contiene no más de 8 átomos de carbono.

10. La mezcla estabilizadora para la acción de la luz, a que este invento se refiere, es también eficaz cuando se mezcla íntimamente con resinas que contengan halógeno, en las que parte o todo el halógeno se introduce en una resina previamente formada por ejemplo acetato de polivinilo clorado, poliestireno, clorado, cloruro de polivinilo clorado, cauchos naturales y sintéticos clorados, cloruro de caucho, etc.

15. La mezcla estabilizadora para la acción de la luz, a que este invento se refiere, es también eficaz en resinas que contengan halógeno y que encierran halógenos distintos del cloro, por ejemplo, bromo, fluor o iodo.

20. Las resinas que contienen halógeno, pueden contener también una proporción variable de halógeno, según la naturaleza de la resina y el uso previsto. Sin embargo, como antes se indicó, los cloruros de vinilo en los que la proporción de grupos cloruro de vinilo llega a 50% o más del monómero total usado al preparar el producto polímero, representan una clase preferida de polímero a estabilizar para el calor, y la luz, de acuerdo
- 25.
- 30.

20



248809

con este invento.

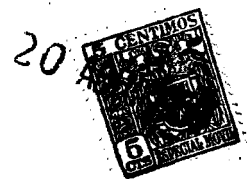
Desde luego, debe tenerse presente que la mezcla estabilizadora para la luz, a que este invento se refiere, es aplicable a composiciones que contengan plastificadores distintos de los especiales antes citados. Así, las composiciones que contienen resinas y están plastificadas con cualesquiera plastificadores de vinilo, se estabilizan también para la acción de la luz, por la mezcla de este invento. En el caso de ciertas resinas que contienen halógenos, no se requieren plastificadores; estas resinas se estabilizan también eficazmente con la combinación de estabilizadores para la acción de la luz que este invento se refiere, lo mismo que el cloruro de polivinilo en aquellas aplicaciones en las que no se precisan plastificadores.

Además de la combinación de estabilizadores de este invento, pueden acoplarse estabilizadores distintos de los utilizados para la acción del calor y de la luz, si así se desea; los peritos en la materia conocen perfectamente ejemplos de aquellos así como de aditivos convencionales tales como otras resinas, lubricantes, materiales colorantes, cargas, etc.

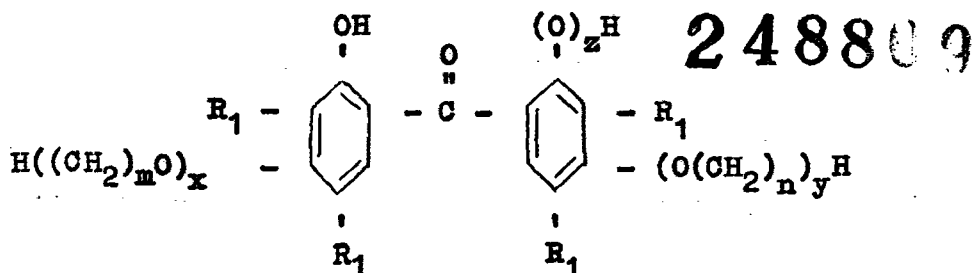
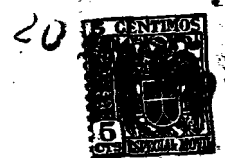
Aunque este invento se ha descrito con respecto a ciertas aplicaciones, no se limita a las mismas y ha de tenerse presente que pueden introducirse en el mismo variaciones y modificaciones sin separarse de su espíritu o alcance.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica,



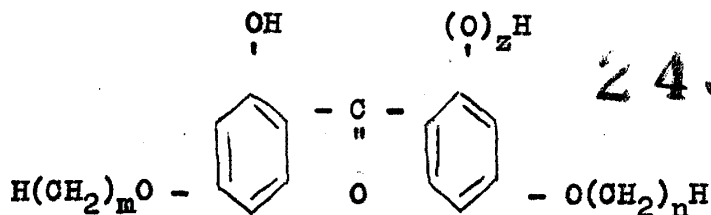
- debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una patente presentada en Norteamérica con fecha 21 de abril de 1958, nº ser. 729.555, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los convenios internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "Procedimiento de preparación de composiciones de resinas que contengan halógenos, y sean resistentes a la acción del calor y de la luz"; caracterizándose por lo siguiente:
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 1ª.- Procedimiento de preparación de composiciones de resinas que contengan halógenos, y sean resistentes a la acción del calor y de la luz, caracterizado porque la composición contiene una resina que contiene halógeno, una 2-hidroxibenzofenona y un fosfitometálico básico, en el que el metal se elige del grupo constituido por plomo, cadmio y un metal alcalino térreo.
- 2ª.- Procedimiento de preparación de composiciones de resinas que contengan halógenos, y sean resistentes a la acción del calor y de la luz, caracterizado porque la composición, contiene resina de vinilideno y comprende una resina de vinilideno que contenga halógeno, una 2-hidroxibenzofenona de la estructura



5. en la que m y n son enteros de 0 a 4, x, y y z son enteros de 0 a 1; R_1 se elige del grupo constituido por hidrógeno, halógenos y radicales alquílicos de cadena corta; y un ortofosfito metálico básico, en el que el metal se escoge del grupo constituido por plomo, cadmio y un metal alcalino térreo.
10. 3^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 2^a, caracterizado porque el ortofosfito metálico básico, es un ortofosfito básico de cadmio.
15. 4^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 2^a, caracterizado porque el ortofosfito metálico básico, es un ortofosfito básico de un metal alcalino térreo.
20. 5^a.- Procedimiento de preparación de composiciones de resinas que contengan halógenos, y sean resistentes a la acción del calor y de la luz, caracterizado porque la composición comprende una resina de vinilideno que contenga halógeno, una 2-hidroxibenzofenona de la estructura



243809



en la que m, n y z son enteros de 0 a 1 y un ortofosfito básico de plomo.

5.

6^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 5^a, caracterizado porque la resina de vinilideno que contiene halógeno, contiene de 0,1 a 10 partes en peso de fosfito, y de 0,05 a 10 partes en peso de 2-hidroxibenzofenona, por 100 partes en peso de la resina de vinilideno que contiene halógeno.

10.

7^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 6^a, caracterizado porque la resina de vinilideno que contiene halógeno, es un polímero de cloruro de vinilo.

15.

8^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 6^a, caracterizado porque la resina de vinilideno que contiene halógeno, es el cloruro de polivinilo.

20.

9^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 6^a, caracterizado porque la resina de vinilideno que contiene halógeno, es un copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo.

25.

10^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 8^a, caracterizado porque el ortofosfito básico de plomo es el ortofosfito dibásico de plomo.



195

248809

11^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 10^a, caracterizado porque la 2-hidroxi-benzofenona es la 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona.

5. 12^a.- Procedimiento de preparación de composiciones de resinas que contengan halógenos, y sean resistentes a la acción del calor y de la luz; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria que consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

20 ABR. 1959

MONSANTO CHEMICAL COMPANY.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET
S. P.