

273392

P.-22.136



273392

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 3 de Enero de 1962, con el Núm. 273.392

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de CHEMISCHE FABRIK HOESCH KG., entidad alemana,  
establecida en Düren, República Federal Alemana, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE ESTABI-  
LIZADORES DE PLOMO PARA CLORURO DE POLIVINILO"

=====

5 Les resinas sintéticas que contienen halógeno, es-  
pecialmente el cloruro de polivinilo y los polímeros mix-  
tos de cloruro de polivinilo, se mezclan, especialmente en  
el sector eléctrico, corrientemente con compuestos básicos  
de plomo inorgánicos u orgánicos, que tienen una influen-  
cia estabilizadora sobre las resinas, siendo capaces de fi-  
jar el ácido clorhídrico disociado. Característicos para  
este grupo de estabilizadores de plomo son, por el lado  
inorgánico, el sulfato tetrabásico de plomo, el sulfato tri-

2 733 92



básico de plomo, el fosfito dibásico de plomo y el albayalde y, por el lado orgánico, el estearato dibásico de plomo y el ftalato dibásico de plomo. Aparte de este grupo de los estabilizadores básicos de plomo, se emplean también sales neutras de plomo, tales como el estearato de plomo, principalmente, empero, como lubricantes.

Se ha descubierto ahora que los compuestos básicos de plomo, cuya suspensión en agua posee un valor pH de 6 y superior, proporcionan con fenoles alcohólicos en un medio acuoso, productos de transformación que poseen una mayor acción como estabilizadores frente a los estabilizadores básicos de plomo por sí solos.

Se llevaron a cabo 4 ensayos, mezclando cuatro diversos compuestos con cloruro de polivinilo y ensayándolos en cuanto a su estabilidad térmica. Como comparación se llevaron a cabo otros 4 ensayos, en los que el cloruro de polivinilo se mezcló con los mismos compuestos de plomo que en los 4 primeros ensayos, pero después de que dichos compuestos fueron puestos en contacto con fenol alcohólico.

En particular se emplearon para los ensayos estearato dibásico de plomo, una sal básica compleja de óxido de plomo, sulfato de plomo y estearato de plomo de la fórmula general  $13PbO.PbSO_4.4Pb(C_{17}H_{35}COO)_2$ , fosfito dibásico de plomo y sulfato tetrabásico de plomo, o respectivamente, los productos de la reacción entre dichas sales de plomo con octilfenol p-terciario. Estos estabilizadores fueron ensayados en una mezcla de 100 partes de cloruro de polivinilo en suspensión (valor K=70), 50 partes de ftalato dioctílico como plastificante y 2 partes de estabilizador. Al emplear las sales básicas de plomo inorgánicas, se agrega una parte de cera de

2 733 92 17



parafina mineral en el amasador mezclador a efectos de facilitar la formación de la hoja.

5 La mezcla se prepara previamente agregando sucesivamente el cloruro de polivinilo, el estabilizador, la cera de parafina mineral, el ftalato dioctílico, y después se plastifica durante 10 minutos a 170° en el amasador mezclador. A continuación se forman con ella láminas del mismo grueso y se prueba su estabilidad térmica, determinando el tiempo que transcurre hasta presentarse ácido clorhídrico  
10 a 200°.

El método de ensayo empleado es una modificación de la norma DIN nº 53.381, habiéndose elevado la temperatura con relación a dicha norma, a efectos de conseguir una corriente fuerte de ácido clorhídrico al cesar la estabilidad  
15 y colocando en el vaso, en lugar del cloruro de polivinilo triturado, un trozo de lámina de igual superficie y espesor (0,4 x 5,0 x 5,0 cm.) arrollado. El método así modificado posee, en relación con el método original, una reproductibilidad sustancialmente mejor.

20 Los resultados del ensayo pueden verse en la Tabla siguiente:

25 32



Estabilizador

Tiempo en minutos hasta la comprobación del ácido clorhídrico

	estearato dibásico de plomo	10
5	estearato dibásico de plomo hecho reaccionar con octilfenol p-terciario	25
	sal básica compleja $13PbO \cdot PbSO_4 \cdot 4Pb(C_{17}H_{35}COO)_2$	11
10	sal básica compleja $13PbO \cdot PbSO_4 \cdot 4Pb(C_{17}H_{35}COO)_2$ hecha reaccionar con octilfenol p-terciario	33
	fosfito dibásico de plomo	18
	fosfito dibásico de plomo hecho reaccionar con octilfenol p-terciario	27
	sulfato tetrabásico de plomo	17
15	sulfato tetrabásico de plomo hecho reaccionar con octilfenol p-terciario	24

Hasta ahora no se ha podido dilucidar si los estabilizadores de plomo para el cloruro de polivinilo y los polímeros mixtos de cloruro de polivinilo son productos químicos unitarios, o tan sólo mezclas. Se pueden obtener poniendo en contacto los compuestos básicos de plomo con fenoles alcohólicos en un medio acuoso. Para la reacción son aptos todos los compuestos básicos de plomo inorgánicos y orgánicos, inclusive las sales complejas de plomo básicas, que en una suspensión acuosa posean un valor pH superior a 6. Compuestos de plomo apropiados en el sentido del invento son:

El sulfato tetrabásico de plomo, el sulfato tribásico de plomo, el fosfito dibásico de plomo, el fosfito monobásico de plomo, el carbonato básico de plomo, el estearato dibásico



de plomo, el ftalato dibásico de plomo, el estearato mono-básico de plomo, el salicilato tetrabásico de plomo, el maleato tribásico de plomo, así como las sales complejas obtenidas de la patente americana núm. 629.461.

5 En la Tabla siguiente se han indicado los valores pH de las suspensiones en agua de 1/100 de mol de los conocidos estabilizadores básicos de plomo.

	<u>Estabilizadores</u>	<u>Fórmula química</u>	<u>Valor pH</u>
10	sulfato tetrabásico de plomo	$4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$	8,5
	Sulfato tribásico de plomo	$3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$	7,7
	fosfito dibásico de plomo	$2\text{PbO} \cdot \text{PbHPO}_3$	7,1
	albayaide	$\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$	6,4
	estearato dibásico de plomo	$2\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$	8,8
15	ftalato dibásico de plomo	$2\text{PbO} \cdot \text{PbC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$	7,6

20 Como componentes alcoholifénolicos son apropiados los fenoles alcoholados una o varias veces, que sean compatibles con el cloruro de polivinilo y resistentes a la luz, y cuyo grupo fenólico sea reactivo, tales como, por ejemplo, el octilfenol p-terciario, el nonilfenol p-terciario, el dodecilfenol p-terciario, el p,p'-isopropilidendifenol, el butilfenol o-terciario, el 2,4-dibutilfenol y el butilidendifenol p,p'-secundario.

25 Para la obtención de los estabilizadores de plomo de acuerdo con el invento se suspenden los reactivos en una cantidad tal de agua, que se produzca una dispersión que se pueda remover bien, después de lo cual se agita durante algún tiempo, por ejemplo, 0,5 a 1 hora, a temperatura elevada de  
30 a lo sumo 100°. Si los compuestos básicos de plomo empleados,

tales como, por ejemplo, el estearato dibásico de plomo, no son humedecidos por el agua, entonces se recomienda trabajar en presencia de un agente humectante o de un disolvente orgánico que tenga poder humectante. Generalmente se obtienen  
5 productos pulverulentos, que se liberan del exceso de fenol alcohólico mediante lavado con un disolvente y que después se secan y se siguen tratando de la manera en sí conocida.

Los productos obtenidos consisten en una mezcla de compuestos distintos, según las proporciones cuantitativas de las  
10 sustancias de partida. El comportamiento frente a disolventes y las constantes físicas demuestran que los fenoles alcohólicos no están combinados en forma de fenolato de plomo, puesto que éste únicamente puede ser comprobado, como componente secundario. Probablemente se produce una formación de sal compleja,  
15 constituyéndose una red cristalina nueva.

Para la utilización de los productos formados como estabilizadores del cloruro de polivinilo, es indiferente el que se trate de compuestos uniformes o de mezclas de sustancias.

La proporción cuantitativa entre la sal básica de plomo y el  
20 fenol alcohólico no se fija de manera estequiométrica, sino de acuerdo con el comportamiento más favorable en la mezcla del cloruro de polivinilo. Han demostrado ser especialmente favorables los productos de reacción que se producen por la reacción de una sal básica de plomo con fenol alcohólico en  
25 una proporción cuantitativa de mol de sal básica de plomo y 0,01 a 1 mol de fenol alcohólico.

A menudo es conveniente recubrir únicamente la superficie de los compuestos básicos de plomo empleados con una  
capa de la sal compleja de fenolato de plomo formada, a efectos  
30 de conseguir un aprovechamiento lo más económico posible



273392

del componente alcoholifenólico.

Los ejemplos siguientes servirán para explicar la obtención de las mezclas de sales complejas de plomo. Como componente alcoholifenólico se emplea p-octil-fenol terciario.

5

Ejemplo 1º

Reacción entre estearato dibásico de plomo y p-octil-fenol terciario.

61,05 gramos de estearato dibásico de plomo y 10,51  
gramos de fenol octílico p-terciario se dispersan en 200 ml.  
de agua, agregándose 10 ml de butanol, y se agita intensamente  
durante 0,5 horas calentando a 95 a 100°C.. El producto blan-  
co formado se filtra, la torta de filtrado se suspende 2 ve-  
ces en 300 ml de metanol cada vez, a efectos de extraer el fe-  
nol octílico no reaccionado, se decanta, se filtra, se seca  
a alrededor de 80°C y a continuación se muele.

15

Pb total y activo = 44,3%

Densidad : 1,5

20

Ejemplo 2º

Reacción entre la sal compleja de la fórmula sumada  
13PbO.PbSO<sub>4</sub>.4Pb(C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COO)<sub>2</sub> con fenol octílico p-terciario

25

60,03 g de la sal compleja y 3,78 g de p-terc.-fenol  
dodecilico se dispersan en 200 ml de agua agregando 10 ml  
de butanol y a continuación se agitan durante 1 hora a 95 a  
100°C. El producto blanco pulverulento se trata lo mismo que  
en el Ejemplo 1º.

Pb activo 53,2%

Pb total 57,7%

Densidad 1,7

30



2 7 3 3 9 2

Ejemplo 3º

Reacción entre fosfito dibásico de plomo y fenol octílico p-terciario.

5 74,26 g de fosfito dibásico de plomo y 37,86 g de fenol octílico p-terciario se dispersan en 300 ml. de agua junto con 5 ml. de butanol y se agitan durante 1 hora a 95 a 100°C. El producto blanco pulverulento formado se trata lo mismo que en el Ejemplo 1º.

10 Pb activo y total 59,4%

Densidad 2,3

Ejemplo 4º

15 Reacción entre sulfato tetrabásico de plomo y fenol octílico p-terciario.

20 59,8 g de sulfato tetrabásico de plomo y 18,92 g de fenol octílico p-terciario, se dispersan en 200 ml de agua junto con 5 ml. de butanol y se agitan durante 1/2 hora a 95 a 100°C. El producto blanco pulverulento se trata como en el Ejemplo 1º.

Pb activo 52%

Pb total 66,9%

Densidad 2,3

25 Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana el 4 de Enero de 1961, bajo el Número C 23093 IVb/12q, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



- N O T A -

273322

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de  
5 Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1º.- Mejoras introducidas en la fabricación de estabilizadores de plomo para cloruro de polivinilo o polímeros mixtos de cloruro de polivinilo, caracterizadas porque dichos estabilizadores son obtenidos mediante la reacción  
10 de sales básicas de plomo que tengan un valor pH superior a 6 en suspensión acuosa, con fenoles alcohólicos con un grupo hidroxilo capaz de reaccionar, en un medio acuoso y a temperatura elevada.

2º.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque dichos estabilizadores son obtenidos  
15 mediante la reacción de una sal básica de plomo compleja.

3º.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque dichos estabilizadores son obtenidos mediante la reacción de un sulfato básico de plomo.

4º.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque dichos estabilizadores son obtenidos  
20 mediante la reacción de fosfitos básicos de plomo.

5º.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque dichos estabilizadores son obtenidos  
25 mediante la reacción de carbonatos básicos de plomo.

6º.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque dichos estabilizadores son obtenidos mediante la reacción de sales básicas de plomo de ácidos orgánicos.

30 7º.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, ca-

273392



racterizadas porque dichos estabilizadores son obtenidos mediante la reacción de una sal básica de plomo con fenol octílico p-terciario.

8º.- Mejoras introducidas en la fabricación de estabilizadores de plomo para cloruro de polivinilo o polímeros mixtos de cloruro de polivinilo, caracterizadas porque dichos estabilizadores son obtenidos mediante la reacción de sales básicas de plomo que tengan un valor pH superior a 6 en suspensión acuosa, con fenoles alcohólicos que tengan un grupo hidroxilo capaz de reaccionar en medio acuoso a temperatura elevada, agregando un disolvente orgánico de acción humectante.

9º.- Mejoras introducidas en la fabricación de estabilizadores de plomo para cloruro de polivinilo o polímeros mixtos de cloruro de polivinilo, caracterizadas porque dichos estabilizadores son obtenidos mediante la reacción de sales básicas, de plomo con un valor pH superior a 6 en suspensión acuosa, con fenoles alcohólicos que tengan un grupo hidroxilo capaz de reaccionar en un medio acuoso y a temperatura elevada en presencia de un humectante.

10º.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque dichos estabilizadores son obtenidos mediante la reacción de una sal básica de plomo con fenol alcohólico en una proporción molar de 1 mol de sal básica de plomo con 0,01 a 1 mol de fenol alcohólico.

11º.- Mejoras introducidas en la fabricación de estabilizadores de plomo para cloruro de polivinilo.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

273392



Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina  
por una sola cara.

Madrid,

P.A.

*[Handwritten signature]*