



274113

274113

Memoria Descriptiva

para

una Patente de Invenoi3n
por veinte a3os en Espa3a

a favor de

Don Carlos SENA LAZCANO
(de nacionalidad inglesa)

residente en

SONDICA (Vizcaya), Carretera de Sangr3niz

por:

"NUEVO PROCEDIMIENTO DE ESTABILIZACION DE RESINAS DE
CLOHURO DE POLIVINILO Y COPOLIMEROS"



274113

5 La presente patente de invención se refiere a un nuevo procedimiento de estabilización de resinas de cloruro de polivinilo y copolímeros, por el cual se consigue un nuevo tipo de estabilizantes para cloruro de polivinilo y su utilización en composiciones de estas resinas, proporcionando a estas composiciones mejores características en cuanto a estabilidad al calor, coloración, transparencia, emigración y platting se refiere, juntamente con un costo inferior del compuesto estabilizado.

10 El objeto principal de la estabilización del cloruro de polivinilo tiene como finalidad el evitar la coloración por degradación del compuesto durante el ciclo de trabajo por acción del calor y roturas de cadenas el evitar la emigración de alguno de los componentes que afecte al terminado de la superficie del artículo con el consiguiente manchado de las superficies de trabajo de las máquinas transformadoras y en muchos casos dar compuestos de gran transparencia. Asimismo es fundamental que un compuesto de P.V.C. está energicamente estabilizado para poder reprocesar y volver a someter a tratamiento térmico aquellas partes que así lo exigiesen.

15 Este nuevo procedimiento objeto de esta patente proporciona las ventajas señaladas y por su activa composición permite la utilización de cantidades menores de mezcla estabilizadora con la siguiente ventaja económica.

25 Esta invención se refiere:



274113

5 A) - A la utilización conjunta de sales de metales y alquil-metales polivalentes de ácidos orgánicos de 4 a 18 átomos de carbono inclusive, por una parte y por otra fenol o fenoles sustituidos (alquil, aril, alquil-aril, carboxílicos) empleados como tales.

10 B) - De sales de metales polivalentes de ácidos natéricos, carboxílicos de cadena ramificada y ácidos carboxílicos derivados del fenol o de alquil, aril, o alquil-aril, fenoles por una parte o por otra de fenoles y fenoles sustituidos como tales.

C) - La utilización conjunta de sales metálicas del apartado A) con los del apartado B) juntamente con fenoles o fenoles sustituidos (alquil, aril, alquil-aril, carboxílicos) como tales.

15 D) - La utilización de las mezclas descritas en los apartados A), B) y C), juntamente con ésteres orgánicos del ácido fosforoso.

20 E) - La utilización de las mezclas descritas en los apartados A), B), C) y D), juntamente con compuestos que contengan grupo o grupos epoxi.

F) - No es objeto de esta patente la utilización unicamente de mezclas de las sales metálicas de los ácidos mencionados en los apartados A) y B) con ésteres orgánicos del ácido fosforoso, ya que es de dominio público. ~

25 G) - Esta utilización en los epígrafes A), B) C) y D), se refiere, tanto al uso de estos componentes en la composición de un estabilizante determinado para resinas vinílicas, como a



274113

utilización de ellos en formulaciones de trabajo para resinas de cloruro de polivinilo.

5 Con el uso de este tipo de estabilización se obtienen ventajas señaladas sobre composiciones o mezclas de sales metálicas polivalentes de ácidos grasos C4-C18, u otro tipo de ácidos (nafténicos, carboxilícos derivados de fenol o fenoles -sustituídos, de cadena ramificada) con ésteres orgánicos del ácido fosforoso.

10 Asimismo se obtienen ventajas sobre composiciones o mezclas en las cuales se utilizan los fenoles o sustituidos como radicales ácidos para formar fenatos de los metales polivalentes, en conjunción con ésteres orgánicos del ácido fosforoso, y una sal metálica polivalente de ácidos grasos.

Estas ventajas son:

25 Menor coloración inicial del compuesto, que se mantiene prácticamente constante durante 50 a 70 minutos a 175° C, no habiendo signos de descomposición (aparición de puntos negros o fuerte coloración del compuesto) hasta 90-100 minutos.

20 En la relación del procedimiento caben múltiples modalidades de ejecución, tanto por lo que se refiere a la sustitución de las primeras materias por otras de propiedades o resultados equivalentes, como a la utilización de unos u otros medios y elementos auxiliares, sin que por tales variaciones, o por las que se puedan hacer en detalles del proceso operativo, se afecte a la esencialidad reivindicada, por lo que las aplicaciones que se hagan del procedimiento reseñado, con cualquiera de esas modificaciones, no serán sino variantes, igual-



274113

mente comprendidas y protegidas por el presente registro.

Como ejemplos de aplicación del procedimiento que se reivindica, expondremos los siguientes;

Proceso A.

5

100 partes P.V.C. Corvic-D./65.

36 partes Dioctil-Ftalato.

0,60 partes suma de sales metálicas polivalentes de Cadmio, Bario y Cinc, de ácidos orgánicos C4-C18 naturales y sintéticos.

10

0,20 partes de fosfito orgánico.

0,10 partes de fenol y fenoles sustituidos.

Proceso B.

15

100 partes P.V.C. Corvic-D/65.

36 partes Dioctil-Ftalato.

0,90 partes de Laureato Cadmio-Bario.

0,45 partes de Fosfito de Trifenilo.

Proceso C.

20

100 partes de P.V.C. Corvic-D/65.

36 partes Dioctil-Ftalato.

0,6 partes suma de sales metálicas polivalentes de Cadmio-Bario, Cinc de fenoles y fenoles sustituidos (tipo fenatos) y ácidos grasos equivalentes en contenidos metálicos y en radicales fenólicos o fenólicos sustituidos.

0,3 partes de fosfito orgánico.

25

Al practicar tales procesos el primero, designado A, ha presentado respecto al B, las siguientes ventajas:

- Transparencia y color iniciales superiores.
- Estabilidad al calor ligeramente superior.



27

274113

- Disminución apreciable del fenómeno de plating.
- Mayor constancia de color en la zona de trabajo.
- Contaminación con sulfuros, prácticamente nula.
- La ventaja que supone económicamente emplear el 65% de estabilizante.

Las ventajas que se obtuvieron a favor del ensayo A (sistema estabilizador objeto de la patente) con relación al ensayo C (estabilización tipo fenatos, sal de ácido graso y fosfito orgánico) fueron:

- Color inicial y a lo largo de toda la prueba térmica notablemente inferior, pues desaparece el color amarillento característico de la estabilización tipo ensayo C.

- Mejor estabilidad al calor.

- Mayor poder lubricante.

Los metales polivalentes más comunmente empleados son: Plomo, Cadmio, Bario, Estroncio, Cinc, Calcio y Estaño, con las combinaciones de los cuales se obtuvieron los mejores resultados.

Otros ejemplos demostrativos de la eficacia del sistema estabilizador objeto de esta patente son:

Ejemplo D.

100 partes de resina P.V.C. Corvic D/65.

36 partes Dioctil-Etalato.

5 partes de aceite de soja epoxidado.

3 partes de fosfito tri-alkílico.

1 partes de alquil-fenol.

0,1 partes de sal metálica de cinc (etil-hexoato).



274113

Ejemplo E.

100 partes de resina P.V.C. corvic-D/65.

36 partes Dioctil-Ftalato.

5 1,7 partes suma de sales metálicas de Cadmio, Ba-
rio, Cinc.

0,4 partes de alkil-fenol.

0,5 partes de fosfito tri-alkílico.

El estudio de los resultados obtenidos demuestra
que:

10

- no hay diferencia en estabilidad térmica.

- se necesita mucho menos estabilizante (Ejemplo
E) con relación al Ejemplo D, con la gran ventaja económica
que esto supone.

15

Como se deduce del ejemplo E es posible su utiliza-
ción en composiciones rígidas, al no contener apreciablemente
componentes que actúen como plastificantes secundarios.

20

Las proporciones de utilización dependen del efecto
a conseguir y tratamiento a que se someta el P.V.C. como asi-
mismo del tipo de resina vinílica empleada (dispersión, emul-
sión, copolímero, pre-estabilizadas.

25

Este tipo de estabilización se usa en proporciones
de un 0,3 a un 3% de estabilizante neto total sobre resina vi-
nílica, estando comprendidos en estos límites la estabilización
de composiciones rígidas y plastificadas.

Recalquemos la posibilidad de obtener con este ti-
po de estabilización baja contaminación por sulfuros, al poder
conseguir una buena estabilidad térmica con mínimas cantidades
de metales polivalentes.



274113

Tambien hay que resaltar la ventaja del tipo de estabilización que se reivindica, respecto a:

- el sistema estabilizador clásico ya conocido de sales metálicas polivalentes en conjunción con fosfito orgánico.

- el sistema estabilizador más reciente, de sales metálicas polivalentes en las cuales son usadas como aniones o radicales ácidos fenoles y fenoles sustituidos, usados en conjunción con fosfito orgánico y sal metálica de ácido graso.

- el sistema estabilizador solamente para compuestos plastificados, de un solo componente metálico en conjunción con compuestos epoxidados, alquil-fenoles y ésteres orgánicos del ácido fosforoso.

=====

=====

=====



27

274113

N O T A

La presente patente de invención comprende las siguientes reivindicaciones.

5 1.- Nuevo procedimiento de estabilización de resinas vínicas y copolímeros, caracterizado porque tanto en estabilizantes como en composiciones de trabajo se emplean combinaciones binarias o ternarias de sales metálicas polivalentes de metales y alquil-metales Cadmio, Bario, Cinc, Estroncio, Calcio, Plomo y Estaño de ácidos orgánicos de 4 a 18 átomos de carbono, ambos inclusive, en conjunción con fenoles o fenoles sustituidos como tales, usándose de 0,3 a 2,5 partes sobre 100 de resinas, de suma de sales metálicas polivalentes y más de 10 0,02 y menos de 0,5% sobre resina de fenoles o fenoles sustituidos (aril, alkil, alkil-aril, halogenados, carboxílicos, etc..)

15 2.- Nuevo procedimiento según el punto anterior caracterizado porque en la utilización conjunta de sales metálicas y fenoles o fenoles sustituidos se emplea un compuesto orgánico que contenga grupo o grupos epoxi; utilizándose este último compuesto en proporciones no menores de 0,2 y menores 2,5 partes por cien de resina.

20 3.- Nuevo procedimiento según el punto 1, caracterizado porque en la utilización conjunta de sales metálicas y fenoles o fenoles sustituidos se emplea un éster tri-arílico del ácido fosforoso, en proporciones del 0,2 a 0,5 partes por cien de resina.

25



274113

5 4.- Nuevo procedimiento según el punto 1, caracterizado porque en la utilización conjunta de sales metálicas y fenoles o fenoles sustituidos se emplea un éster tri-alkílico del ácido fosforoso, en proporciones no menores de 0,2 y no mayores de un 0,5% sobre resina.

5.- Nuevo procedimiento según el punto 1, caracterizado porque en la utilización conjunta de sales metálicas y fenoles o fenoles sustituidos se emplea un éster tri alkil-arílico del ácido fosforoso.

10 6.- Nuevo procedimiento según los puntos anteriores, caracterizado por disponer de sistemas estabilizadores que en composiciones flexibles representan gran ventaja económica sobre sistemas de un solo componente metálico con compuestos epoxi, alkil-fenoles y ésteres orgánicos del ácido fosforoso; que
15 en composiciones rígidas son, sobre todo cuando se utilizan conjuntamente con polialcoholes, superiores a las sales básicas de plomo y comparables a los efectos obtenidos con compuestos estanno-orgánicos como tales, teniendo la ventaja de no introducir sustancias que sean plastificantes secundarios o exténderes,
20 las cuales restarían propiedades al compuesto rígido como tal.

25 7.- Nuevo procedimiento de estabilización de resinas de cloruro de polivinilo y copolímeros, caracterizado en forma general por usarse siempre combinaciones binarias o ternarias de los metales descritos anteriormente, que por su efecto sinérgico logran mejores estabilizaciones, aún con menor cantidad de sustancia estabilizadora que aquellos sistemas en los cuales entre un solo componente metálico.



274113

8.- Nuevo procedimiento de estabilización de resinas de cloruro de polivinilo y copolímeros.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, la cual consta de once hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 27 de Enero de 1962.

CARLOS ROJE
R. R.