

25 ABR. 1963

P.- 24.075



284806

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 2 de Febrero de 1963, con el nº. 284.806

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de CHEMISCHE FABRIK HOESCH KG, entidad alemana,  
establecida en Düren/Rh 1 d., Alemania, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE ESTABILIZADORES  
DE PLOMO LIQUIDOS"

---

Es sabido proteger contra la acción del calor y de la luz a los polímeros sintéticos halogenados, especialmente poli(cloruro de vinilo) y sus polimerizados mixtos, con estabilizadores a base de plomo.

5 En los estabilizadores de plomo conocidos, se trata en primer lugar de sales de plomo de ácidos orgánicos o inorgánicos. Debido a su elevada toxicidad y a su precio comparativamente elevado, los compuestos de alcohol plomo no han podido ser introducidos como estabilizadores para los polímeros elevados.

10



25

Por regla general, las sales de plomo de ácidos orgánicos o inorgánicos mencionadas son pulverulentas o pastosas. De las sales de plomo de ácidos orgánicos se emplean, especialmente, las sales de ácidos grasos, debido a que junto a su actividad estabilizadora, actúan como agentes lubricantes.

En general, los estabilizadores de plomo son productos fuertemente productores de polvo, que exigen, en su elaboración, medidas de precaución especiales para la protección contra los envenenamientos por plomo. Para evitar el peligro debido al polvo de plomo, se ha procedido a empobrecer en polvo los estabilizadores pulverulentos, bien mediante adición de algunos porcentajes de plastificantes, o convirtiéndolos en una forma pastosa con plastificantes adecuados.

La humectación con plastificantes consigue la finalidad de aglomerar considerablemente el polvo, manteniendo la forma fluyente. En efecto, este procedimiento conduce a una reducción del polvo, pero no a evitar el polvo, especialmente con las sales de plomo de ácidos grasos, que a pesar de su tratamiento con de 3 a 5 partes de plastificante, muestran todavía una producción de polvo relativamente fuerte. El empleo de estabilizadores de plomo empastados con plastificantes tropieza con dificultades en las instalaciones de dosificación automática, debido a su mala capacidad de dosificación.

Los estabilizadores de plomo líquidos, es decir las soluciones de altos porcentajes de sales de plomo en disolventes adecuados, evitarían las desventajas señaladas y, además, poseerían las ventajas de los estabiliza-



dores de bario, cadmio y zinc líquidos conocidos desde el punto de vista de la ausencia de impurezas.

Es sabido utilizar el octoato de plomo y naftenato de plomo disueltos en disolventes orgánicos, por ejemplo como secantes, en el campo de las pinturas y barnices. Pero, estos productos apenas han encontrado utilización como estabilizadores para resinas halogenadas, ya que los octoatos no proporcionan acción lubricante y son esencialmente más caros que las sales de plomo de ácidos grasos y ácidos inorgánicos, y los naftenatos, debido a su color propio, a su olor y a su composición variable, sólo pueden ser utilizados en casos excepcionales. Las irregulares propiedades lubricantes de los ácidos nafténicos de diferente procedencia, son especialmente inconvenientes para su empleo como estabilizadores y agentes lubricantes.

Son objeto de la invención los estabilizadores de plomo líquidos que responden a las exigencias establecidas para un estabilizador de plomo líquido, sumando una elevada actividad como estabilizador térmico con una buena actividad lubricante y capacidad de dosificación. Este resultado se consiguió mediante una combinación de varios componentes que proporcionan sinérgicamente una actividad especialmente elevada.

Los estabilizadores de plomo líquido de acuerdo con la invención para poli(cloruro de vinilo) o polímeros mixtos de poli(cloruro de vinilo), consisten en un alcohol fenol y, por lo menos, un compuesto de plomo soluble en alcohol fenol, de uno o varios de los siguientes grupos:

a) Sales de plomo de ácidos grasos epoxidados

284806



- b) Sales de plomo de ácidos carboxílicos alifáticos sin téticos de cadena ramificada
- c) Sales de plomo de ácidos nafténicos
- d) Alcohol fenolatos de plomo.

5           En diversas combinaciones estabilizadoras, los al  
cohol fenoles, como por ejemplo 2-isopropil fenol, 2-me-  
til-4-propilo terciario-fenol, 2,4-dimetilfenol, 2,5-dime-  
tilfenol, p-nonilfenol, actúan ya por sí mismos en un gra-  
do suficiente como disolventes. La actividad de los esta-  
10           bilizadores de plomo líquidos de acuerdo con la invención  
puede frecuentemente ser elevada sinérgicamente todavía  
más, mediante un contenido en disolvente orgánico. Como  
disolventes orgánicos se emplean aquí, preferentemente,  
plastificantes o estabilizadores para poli (cloruro de vi-  
15           nilo) o para polímeros mixtos de poli(cloruro de vinilo).  
También son muy adecuados como disolventes orgánicos los  
llamados aceites minerales extendedores, especialmente  
aquéllos que tienen un elevado contenido en naftenos y pa-  
rafinas.

20           El primer grupo de los compuestos de plomo emplea-  
dos de acuerdo con la invención, las sales de plomo de á-  
cidos grasos epoxidados, tienen frente a las sales de plo-  
mo de ácidos grasos saturados o no saturados, la ventaja  
de una solubilidad esencialmente mayor en alcoholfenol y  
25           en otros plastificantes o disolventes compatibles con los  
polímeros halogenados. Como consecuencia de esto se pue-  
den preparar soluciones de altos porcentajes de sales de  
plomo de ácidos grasos epoxidados. Mientras que el estear-  
rato de plomo, por ejemplo, sólo es soluble hasta un 1 %  
30           en la mezcla técnica de 2,4- y 2,5- dimetilfenol, el epo-

284806

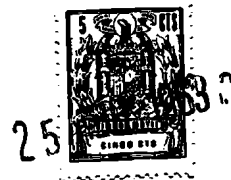


xi estearato de plomo es soluble hasta un 70%.

Para la preparación de las sales de plomo de ácidos grasos epoxidados empleados en el marco de la presente invención, son adecuados los ácidos grasos epoxidados que se obtienen según métodos conocidos, por epoxidación del compuesto etilénico o de los compuestos etilénicos de ácidos grasos no saturados naturales, como por ejemplo ácido oléico, ácido palmitoléico, ácido ricinoléico, ácido linoléico.

En el segundo grupo de los compuestos de plomo utilizables en los estabilizadores de plomo líquidos de acuerdo con la invención, se trata de las sales de plomo de ácidos carboxílicos alifáticos de cadena ramificada, es decir, por una parte de ácidos carboxílicos alifáticos alfa- o beta-ramificados con 5 a 7 átomos de carbono en la cadena recta, como por ejemplo ácido alfa-etilhexanoico, ácido alfa-metilheptanoico, ácido alfa-metilvaleriánico o los correspondientes ácidos beta-ramificados, y, por otra parte, de las sales de plomo de ácidos carboxílicos alifáticos cíclicos o muy ramificados, sintéticos, con 9 a 19 átomos de carbono, especialmente de 9 a 11. Estos ácidos sintéticos, denominados también ácidos de Koch por su descubridor, se obtienen por adición de monóxido de carbono y agua a olefinas superiores; se describen, por ejemplo, en la patente alemana 942.987 o en "Fett, Seifen, Anstrichmittel" 59, (1957), 493-498. Las sales de plomo de estos ácidos últimamente mencionados se caracterizan, igual que las sales de plomo de ácidos grasos epoxidados, por una elevada solubilidad en plastificantes, disolventes o aditivos de los polímeros halogenados. Poseen también una

284806



solubilidad esencialmente mayor que el octoato de plomo conocido. Así, el octoato de plomo se disuelve por ejemplo en cloroparafina con 40% de cloro, hasta un 20%, la sal de plomo de un ácido de Koch de  $C_9 - C_{11}$ , por el contrario, se disuelve hasta un 90%. Una ventaja especial de las sales de plomo de estos ácidos sintéticos de cadena corta, reside en la posibilidad de elevar todavía más su solubilidad en combinación con las sales de plomo de ácidos grasos epoxidados. Correspondientemente, la viscosidad de una combinación epoxi de estearato de plomo y de la sal de plomo de un ácido sintético de cadena corta, no alcanza el valor medio de los componentes individuales, sino que es inferior. La viscosidad de una solución de epoxi-estearato de plomo al 70% en la mezcla técnica de 2,4- y 2,5-dimetilfenol, es de 5.710 Cp, la de una solución al 70% de la sal de plomo del ácido de Koch  $C_9 - C_{11}$  es de 1598 Cp. La viscosidad de la mezcla de ambos componentes en proporción de 1:1 asciende, sin embargo, sólo a 1496 Cp. Todos los valores se midieron en un viscosímetro de rotación para una velocidad de giro de 81 revoluciones /minuto.

Finalmente, se pueden emplear los naftenatos de plomo y alcohol fenolatos de plomo conocidos como compuestos de plomo en combinación con los alcohol fenoles mencionados. Los alcohol fenolatos de plomo proceden convenientemente de los alcohol fenoles iguales, que sirven como componentes líquidos básicos de los estabilizadores de plomo de acuerdo con la invención.

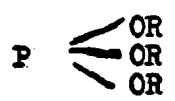
La proporción adecuada entre los diferentes compuestos de plomo, alcohol fenoles y, eventualmente, ade-

284806



más otros aditivos orgánicos, se determina con ayuda de experimentos diagramáticos para las combinaciones consistentes en 2, 3 ó más componentes. La realización de estos experimentos diagramáticos se describe en la patente española nº. 272.506. Una vez determinada sobre la base de estos experimentos la proporción óptima de los compuestos de plomo con respecto a los alcohol fenoles o a otros aditivos, se puede fijar la viscosidad deseada mediante la adición de disolventes adecuados compatibles con el poli(cloruro de vinilo) o con los polímeros mixtos de poli(cloruro de vinilo).

A las combinaciones de acuerdo con la invención se les pueden añadir todavía para aumentar las propiedades estabilizadoras, diversos compuestos alifáticos hidroxilados, como por ejemplo polialcoholes alifáticos saturados y no saturados o alcanolaminas con por lo menos dos grupos hidroxilo, sus esteres o éteres parciales con por lo menos un grupo hidroxilo libre, como glicol, glicerina, monooleato de glicerina, éter glicol dietílico, propilén-glicol, hexilénglicol, hexinodiol, trietanolamina. Como adición son también adecuados, además, compuestos epoxi de glicéridos o de otros esteres de ácidos grasos no saturados, por ejemplo aceite de soja epoxidado. Para aumentar las propiedades estabilizadoras de la combinación de acuerdo con la invención, son adecuados además los compuestos de fosfito conocidos, como por ejemplo los triesteres no volátiles de los ácidos fosfóricos de la fórmula general



en la cual R pueden ser restos alcohilo o arilo, por ejemplo



plo fosfito de trifenilo, fosfito de monoctil-difenilo, fosfito de trioctilo, fosfito de monoctilo y propilén-glicol.

5 Las soluciones de jabones metálicos altamente concentradas de acuerdo con la invención se preparan, preferentemente, disolviendo las sales de plomo de ácidos orgánicos utilizadas en los alcohilfenoles y calentando hasta aproximadamente 100 a 130°C. Después de terminado el proceso de disolución, se añaden los restantes componentes de la mezcla. Los siguientes ejemplos pretenden servir para 10 ilustrar la preparación de soluciones de jabones metálicos y de su actividad en las masas de poli(cloruro de vinilo).

Los estabilizadores de plomo líquidos se prepararon de la manera siguiente:

15 Los componentes sólidos se calentaron con el alcohil fenol, agitando lentamente, hasta 120°C aproximadamente, se añadió en porciones el resto de la cantidad de líquido y se continuó calentando hasta disolución completa. Para la separación de los componentes no disueltos, como 20 hidróxido metálico o carbonato y semejantes, se filtró la solución a 50°C aproximadamente, a través de un tamiz de malla fina.

Ejemplo 1: 8 partes de epoxiestearato de plomo  
4 partes de sal de plomo de ácidos de Koch con  
25  $C_9 - C_{11}$   
8 partes de 2,4; 2,5-dimetilfenol  
Contenido de Pb: 18,4% Viscosidad 996 cp (20°C)

Ejemplo 2: 1,6 partes de sal de plomo de ácidos de Koch  
con  $C_9 - C_{11}$   
30 0,4 partes de 2,4-; 2,5-dimetilfenol  
Contenido de Pb: 28% Viscosidad: 6921 cp (20°C)

284806



Ejemplo 3: 13,8 partes de octoato de plomo  
3,2 partes de 2,4; 2,5-dimetilfenol  
4,25 partes de Mobilisol L  
Contenido de Pb: 28,8% Viscosidad: 78 cp (20°C)

5 . Ejemplo 4: 1,6 partes de naftenato de plomo SZ 180  
0,4 partes de 2,4-; 2,5-dimetilfenol  
Contenido de Pb: 20,3% Viscosidad: 357 cp (20°C)

10 Ejemplo 5: 8 partes de epoxiestearato de plomo  
4 partes de naftenato de plomo (SZ 180)  
8 partes de nonilfenol  
8,55 partes de Mobilisol L  
Contenido de Pb: 11,2% Viscosidad: 1.220 cp  
(20°C)

15 Ejemplo 6: 8 partes de epoxiestearato de plomo  
4 partes de octoato de plomo  
8 partes de 2,4-; 2,5-dimetilfenol  
Contenido de Pb: 18,1% Viscosidad: 1.416 cp  
(20°C)

20 Ejemplo 7: 2.66 partes de epoxiestearato de plomo  
1.33 partes de sal de plomo de ácidos de Koch  
con C<sub>9</sub> - C<sub>11</sub>  
5,33 partes de naftenato de plomo  
4,17 partes de octoato de plomo  
5,06 partes de 2,4-; 2,5-dimetilfenol  
25 1,33 partes de Mobilisol L  
Contenido de Pb: 22,3% Viscosidad: 639 cp  
(20°C)

30 Los estabilizadores de acuerdo con la invención se incorporan al poli(cloruro de vinilo) o polímeros mixtos de cloruro de vinilo, de la manera corriente y en canti-

284806



dad de 0,5 a 10 partes, especialmente de 0,5 a 2 partes por cada 100 partes de polímero. Dos partes de las combinaciones estabilizadoras líquidas mencionadas en los puntos 1 a 7, en una mezcla de ensayo que consiste en 100 partes de poli(cloruro de vinilo) en suspensión, de un valor de K=70, y 50 partes de ftalato de dioctilo, se elabora y plastifica en el espacio de 10 minutos en una laminadora mixta a 170°C, se estira después en hojas y se tratan respectivamente probetas individuales en una estufa de secado con corriente de aire natural a 180°C para demostrar su actividad estabilizadora. Retirando las probetas a intervalos de 10 minutos se determinó el tiempo que tardaba en aparecer una coloración que va desde incolora hasta pardo-amarillenta.

Las mismas mezclas fueron sometidas en una laminadora con dirección igual de los rodillos, a 170°C, a un laminado de larga duración, determinándose mediante la toma de probetas a intervalos de 10 minutos, el tiempo hasta la aparición de una adherencia a los rodillos de la laminadora o de un coloreamiento. El tiempo transcurrido hasta la aparición de la adherencia a los rodillos, es una medida de la propiedad lubricante de la mezcla.

<u>Ejemplo</u>	<u>Estabilidad térmica</u>	<u>Estabilidad al laminado</u>
1	60	35
25	70	0
3	65	9
4	70	38
5	50	59
6	55	35
30	7	60
		18

284800



5. La presente solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 26 de Febrero de 1962, bajo el número C 26335 IV d/39 b, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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

15 1.- Mejoras introducidas en la preparación de estabilizadores de plomo líquidos de gran actividad para poli(cloruro de vinilo) o copolímeros de poli(cloruro de vinilo), caracterizadas porque los mismos consisten en un alcoholfenol y, por lo menos, un compuesto de plomo soluble en el alcoholfenol de uno o más de los grupos siguientes: sales de plomo de ácidos grasos epoxidados; sales de plomo de ácidos carboxílicos alifáticos sintéticos de cadena ramificada; sales de plomo de ácidos nafténicos; alcohol fenolato de plomo.

25 2.- Mejoras según el punto 1, **284806** caracterizadas porque los estabilizadores contienen un disolvente orgánico.

30 3.- Mejoras según los puntos 1 y 2, caracterizadas porque como disolventes orgánicos se emplean plastificantes o estabilizadores para poli(cloruro de vinilo) o copolímeros de poli(cloruro de vinilo).

4.- Mejoras según los puntos 1 y 2, caracterizadas



porque como disolventes orgánicos se emplean extendedores de aceite mineral con un elevado contenido en parafinas y naftenos.

5. 5.- Mejoras según los puntos 1 a 4, caracterizadas porque como sales de plomo se emplean sales de plomo de ácidos carboxílicos alifáticos sintéticos de cadena ramificada de ácidos carboxílicos alifáticos muy ramificados o cíclicos obtenidos por adición de CO y H<sub>2</sub>O a olefinas superiores, con 9 a 19, de preferencia 9 a 11 átomos de carbono.

10 6.- Mejoras introducidas en la preparación de estabilizadores de plomo líquidos.

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

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

Madrid, 25 ABR. 1963

Alberto de Elizalde  
Por Poder

284806