

25 MAY. 1963

P - 24.328

Nº 61.127
U.S. Serial Nº 181452
Case O - 1945



286137

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCIÓN

formulada el 16 de Marzo de 1.963, con el Nº 286.137

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de MONSANTO CHEMICAL COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, Missouri, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICIÓN POLIMÉRICA"

Esta invención se refiere a nuevas y útiles composiciones de resinas vinílicas halogenadas. Especialmente se refiere esta invención a nuevas y mejoradas composiciones de resinas vinílicas halogenadas, que contienen ciertos ésteres de ftalato de bencilo que mejoran significativamente ciertas propiedades físicas de la resina de partida.

Normalmente, los polímeros de halogenuros de vinilo, tales como el poli(cloruro de vinilo) y sus copolímeros, que se emplean mucho en la industria de los plásticos, son de naturaleza muy dura y quebradiza y necesitan la adición de proporciones sustanciales de



25

un plastificante para mejorar su capacidad de elaboración. Com-
 puestos tales como ftalato de dioctilo, ftalata de ditridecilo y
 ftalato de bencilo y butilo, han sido utilizados comúnmente para plas-
 5 tificar resinas de halogenuros de vinilo. Las películas y hojas -
 formadas a partir de éstos, poseen, además de otras propiedades -
 convenientes, una duración y flexibilidad que les proporcionan una
 gran utilidad como materiales para la fabricación de zapatos, bols-
 10 sos de mano, cubiertas para asientos y para cojines, cortinas para
 duchas y tejidos recubiertos. Para muchos de estos usos, ha resul-
 tado necesario y muy conveniente el hecho de que al incorporar un
 solo plastificante a una resina de halogenuro de vinilo, se produz-
 ca una composición plástica que exhibirá tres características esen-
 ciales. Tales características son flexibilidad a baja temperatura,
 15 baja volatilidad y bajas pérdidas de plastificante por extracción
 con queroseno. Las composiciones plastificadas conocidas y utiliza-
 das hasta el momento actual han sido deficientes en una de estas -
 tres características esenciales por lo menos. En el uso práctico,
 estos artículos de fabricación se someten frecuentemente a tempera-
 20 turas de congelación de tiempo invernal, y es necesario que estas
 hojas y películas retengan su característica de flexibilidad a es-
 ta temperatura. Aunque las composiciones plastificadas con ftalato
 de dioctilo y ftalato de ditridecilo poseen características de baja
 volatilidad y conservan su flexibilidad a temperaturas bajas, estos
 25 plastificantes tienen la característica indeseable de una elevada
 extracción con queroseno. Aunque se mejora en cierto grado la carac-
 terística de extracción con queroseno de los compuestos plastifica-
 dos con ftalato de butilbencilo, las composiciones no son satisfac-
 torias para muchos usos, debido a la elevada volatilidad del ftalato
 de butilbencilo.

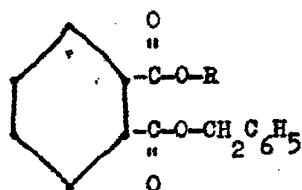
30 En vista de este estado de la técnica, ha resultado muy conve-

286137



niente descubrir un plastificante para composiciones de resinas de halogenuros de vinilo que asegurará no solamente una buenas características de flexibilidad a baja temperatura, sino también la conservación del plastificante a temperaturas más elevadas. Lo más conveniente es disponer de un plastificante que en combinación con resinas de halogenuros de vinilo, produzca composiciones que tienen la combinación de propiedades de flexibilidad a baja temperatura, baja volatilidad y bajas pérdidas por extracción con queroseno.

La invención proporciona una composición que comprende un polímero de halogenuro de vinilo seleccionado de monómero de halogenuros de vinilo polimerizados, o de copolímeros de tales monómeros con un monómero etilénicamente insaturado, siendo unidades de halogenuro de vinilo por lo menos un 50% de las unidades monómeras de dichos copolímeros, y un ftalato de bencilo de la fórmula



en la que R es un radical alcohilo que tiene de 6 a 13 átomos de carbono.

Hablando en términos generales, se pueden utilizar aproximadamente de 5 a 200 partes en peso de plastificante por cada 100 partes en peso de resina de vinilo halogenado. Sin embargo, se prefiere utilizar de aproximadamente 20 a 100 partes en peso de plastificante por cada 100 partes en peso de resina.

Esta invención es aplicable especialmente a resinas de cloruro de vinilo polimerizado y a resinas formadas por polimerización conjunta de cloruro de vinilo con otros materiales, tales como ace-

286137



tato de vinilo, propionato de vinilo, cloruro de vinilideno, metacrilato de metilo o maleato de dietilo.

Para muchas finalidades puede ser conveniente mezclar otros aditivos convencionales con las composiciones polímeras de halogenuros de vinilo plastificados de la presente invención. Son ilustrativos de tales aditivos, las cargas colorante, pigmentos, estabilizadores frente al calor y a la luz, lubricantes y semejantes. Se verá que las composiciones que contienen tales otros aditivos, están dentro del alcance de esta invención.

Las resinas halogenadas de esta invención son las derivadas de compuestos de vinilo, tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, cloroacetado de vinilo, cloroestireno, clorobutadieno, etc. Dichas resinas incluyen también los copolímeros de tales compuestos de vinilo y de otros monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables con ellos. Son ilustrativos los copolímeros de un halogenuro de vinilo, tal como cloruro de vinilo, con otros monómeros tales como cloruro de vinilideno; ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos, por ejemplo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, benzoato de vinilo; ésteres de ácidos no saturados, por ejemplo acrilatos de alcohol, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de alilo, y los ésteres correspondientes de ácido metacrílico; compuestos aromáticos de vinilo, por ejemplo estireno, ortocloroestireno, para-cloroestireno, 2,5-dicloroestireno, 2,4-dicloroestireno, para-etilestireno, vinilnaftaleno, alfa-metilestireno; dienos, tales como butadieno y clorobutadieno; amidas no saturadas tales como amida del ácido acrílico y anilida del ácido acrílico; nitrilos no saturados, tales como nitrilo del ácido acrílico; ésteres de ácidos carboxílicos alfa, beta-insaturados, por ejemplo los ésteres metílicos, etílico, propílico, butílico, amílico, hexílico,

283137



heptílico, octílico, alílico, metálico y fenílico de los ácidos maleico, crotonico, itacónico, y fumárico y semejantes. Debe reconocerse que las resinas halogenadas que contienen halógeno distintos del cloro, por ejemplo, bromo, fluoro y iodo, son también utilizables en esta invención. Dichas resinas halogenadas pueden contener una proporción variable de halógeno, dependiendo de la naturaleza de la resina y del uso para el que se considera. Los copolímeros en los que una parte predominante, es decir más de un 50% en peso del copolímero, está constituida por un monómeros de vinilideno halogenado, tal como cloruro de vinilo, representan una clase preferida de polímeros para ser tratados de acuerdo con la invención.

Los plastificantes de ftalato de bencilo utilizables con esta invención están caracterizados, generalmente, por la siguiente fórmula



donde R es un radical alcohilo que tiene de 6 a 13 átomos de carbono.

Un grupo preferido de compuestos de la fórmula arriba indicada son aquéllos en los que el radical alcohilo contiene de 8 a 10 átomos de carbono. Tales compuestos comunican propiedades plastificantes óptimas cuando se incorporan a las resinas de vinilo halogenadas.

Los esteres de ftalato de bencilo precedentes se preparan fácilmente mediante diversos medios conocidos en la técnica. Los

283437



esteres de alcohol bencilo utilizados en esta invención se preparan, preferiblemente, por reacción del anhídrido de un ácido carboxílico orgánico, un alcohol alifático, un halogenuro de bencilo y una amina trialifática. Los esterres bencílicos de peso molecular más alto se preparan fácilmente por este método, al contrario de las dificultades que se encuentran al utilizar el procedimiento usual de la sal metálica para preparar los esterres bencílicos de peso molecular más alto.

Los siguientes ejemplos ilustran los resultados ventajosos e inesperados que se consiguen mediante el uso de los esterres de ftalato de bencilo de la presente invención en las composiciones de resinas de polivinilo, pero no se trata de que esta invención sea limitada por o a los ejemplos.

Se preparan composiciones resinosas por agitación conjunta, en las proporciones en peso expuestas en la Tabla I, de una resina vinílica halogenada y los plastificantes de esta invención. Las propiedades de las composiciones resultantes después de la fusión, se indican en la Tabla II. Con el fin de ilustrar las notables ventajas de los plastificantes de esta invención, se exponen también en la Tabla I composiciones que incorporan los plastificantes conocidos arriba mencionados, mostrándose en la Tabla II las propiedades de tales composiciones después de la fusión.

250137

TABLA I

PARTES EN PESO

Composición	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V
Poli(cloruro de vinilo)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Ftalato de dibutilo	43	67																				
Ftalato de di-2-etilhexilo			25	43	67	100																
Ftalato de didecilo							67															
Ftalato de ditridecilo								67														
Ftalato de butil bencilo									25	43	67	100										
Ftalato de isohexil bencilo													67									
Ftalato de isooctil bencilo														25	43	67	100					
Ftalato de isodecil bencilo																		25	43	67	100	
Ftalato de tridecil bencilo																						67



25

42
28
137

TABLA II

COMPOSICION

	TECNICA ANTERIOR											
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
Porcentaje de pérdida por volatilidad	21,2	45,8	3.4	4.2	4.0	4.2	1.1	1.4	4.9	9.1	10.4	11.4
Extracción con queroseno	--	8.8	1.1	9.7	43.2	76.5	77.8	77.6	0.7	1.1	3.2	9.5
Punto de flexibilidad a baja temperatura	-13,7	-40.6	+10.0	-15.0	-36.4	-55.6	-34.0	-37.0	--	--	24.3	--

	PRESENTE INVENCIÓN											
	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V		
Porcentaje de pérdida por volatilidad	4.2	2.4	3.0	2.6	2.4	1.3	1.3	1.3	1.7	1.5		
Extracción con queroseno	2.6	0.2	0,6	2.0	6.2	0.1	0.5	2.1	6.4	3.9		
Punto de flexibilidad a baja temperatura	-23.0	--	-2.4	-21.8	-35.3	--	-2.9	-23.1	-37.1	-21.0		



286137



Para determinar las propiedades físicas enumeradas en la Tabla II, se utilizan los siguientes métodos de ensayo.

Volatilidad A.S.T.M. D. 1203-55

5 Extracción con queroseno - - - - - A.S.T.M. D- 1239-55

Los puntos de flexibilidad a baja temperatura, se determinan por el método descrito por Clash y Berg, Ind. Eng. Chem. 34, 1218 (1942).

10 Para ilustrar más las propiedades únicas comunicadas por los plastificantes de esta invención, se preparan las composiciones resinosas expuestas en la Tabla III, por agitación conjunta de una resina halogenada y de un éster ftalato de alcohol bencilo.

TABLA III

15

Composición	Partes en peso		
	W.	X	Y
20 Poli(cloruro de vinilo	100	100	100
Ftalato de butil bencilo	65		
25 Ftalato de isooctil bencilo		65	
Ftalato de isodecil bencilo			65

30 Las viscosidades de estas composiciones a 23°C se obtienen en un viscosímetro de Brookfield, Modelo HAT, utilizando un eje del

286137



número 5. En la Tabla IV a continuación, se indica la viscosidad en centipoises de cada una de las tres composiciones.

TABLA IV
COMPOSICION W

R.P.M.	2 horas	1 día	7 días	14 días
2.5	28,000	49,200	68,000	73,600
5	22,800	33,600	46,400	50,000
10	17,000	24,000	33,000	35,000
20	12,600	17,500	23,900	27,000
50	9,600	13,040	17,200	19,440
100	8,100	10,560	14,640	15,340

COMPOSICION X

R.P.M.	2 horas	1 día	7 días	14 días
2.5	28,000	36,000	44,000	56,000
5	22,000	28,800	34,000	40,000
10	17,000	22,600	26,400	30,000
20	13,600	18,000	21,000	23,200
50	11,000	15,040	16,960	19,160
100	9,680	12,800	14,640	15,860



COMPOSICION Y

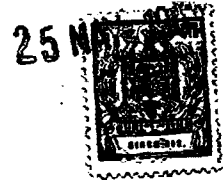
R.P.M.	2 horas	1 día	7 días	14 días
2.5	22,400	24,000	36,000	44,000
5	18,000	20,000	28,000	32,800
10	14,400	16,000	22,600	24,600
20	12,000	13,500	18,500	20,000
50	10,400	11,400	14,800	16,880
100	9,680	7,060	13,300	14,820

Los resultados indicados en la Tabla II demuestran que las composiciones plastificadas preparadas con ftalatos de alcoholito superior-bencilo reúnen la combinación conveniente de las características más esenciales de las composiciones plastificadas, a saber las de flexibilidad a baja temperatura, bajas pérdidas de plastificante por volatilidad, y baja extracción con queroseno. Además, los datos de viscosidad indicados en la Tabla IV indican que se obtiene una mejora y una superioridad en la estabilidad de la viscosidad sobre los plastificantes conocidos, cuando se utilizan los plastificantes de esta invención en combinación con poli(cloruro de vinilo),

Aunque esta invención ha sido descrita con respecto a ciertas realizaciones, no está limitada a éstas y debe entenderse que pueden efectuarse variaciones y modificaciones de las mismas, sin apartarse del espíritu o alcance de esta invención.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, con fecha 21 de Marzo de 1.962, con el Número 181.542, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial

286137

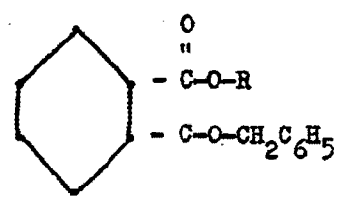


286137

- N O T A -

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

1º.- Un procedimiento para preparar una composición polimera, que comprende mezclar un polímero de haluro de vinilo seleccionado de monómeros de haluro de vinilo polimerizados o de los copolímeros de tales monómeros con un monómero etilénicamente insaturado, siendo unidades de haluro de vinilo por lo menos el 50% de las unidades monómeras de dichos copolímeros, y un ftalato de bencilo de la fórmula



donde R es un radical alcoholo que tiene de 6 a 13 átomos de carbono.

2º.- El procedimiento según el punto 1, en el cual R tiene de 8 a 10 átomos de carbono.

3º.- El procedimiento según el punto 1, en el cual el ester de ftalato de alcohol bencilo está presente en cantidades de aproximadamente 5 a aproximadamente 200 partes en peso por 100 partes en peso de polímero de haluro de vinilo.

4º.- El procedimiento según el punto 3 en el cual el ester ftalato de alcohol bencilo está presente en cantidades de aproxi-

286137



madamente 20 a aproximadamente 100 partes en peso por 100 partes en peso de polímero de haluro de vinilo.

5 5º.- El procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores en el cual el ftalato de bencilo es ftalato de isoactilbencilo.

6º.- El procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores en el cual el ftalato de bencilo es ftalato de isodecilbencilo.

10 7º.- El procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores en el cual el ftalato de bencilo es ftalato de isohexilbencilo.

8º.- El procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores en el cual el ftalato de bencilo es ftalato de tridecilbencilo.

15 9º.- El procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores en el cual el polímero o copolímero de haluro de vinilo es un polímero o copolímero de cloruro de vinilo.

10º.- El procedimiento según el punto 9 en el cual el polímero de cloruro de vinilo es poli (cloruro de vinilo).

20 11º.- El procedimiento según el punto 9, en el cual el polímero es copolímero de cloruro de vinilo y acetato de vinilo.

12º.- Un procedimiento para preparar una composición polímera.

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

286137



La presente Memoria consta de catorce hojas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

MADRID, 25 MAY. 1963
F. A.

[Handwritten signature]
Ministerio de Hacienda
F. A.

MCR/