

1 MAY. 1963

P - 24.341



286219

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

CERTIFICADO DE ADICION

formulada el 20 de Marzo de 1963, con el nº 286.219

en

ESPAÑA

a nombre de CHEMISCHE FABRIK HOESCH K.G., entidad alemana establecida en Düren/Rheinland, Alemania, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL" nº 272.506, expedida el 26 de Febrero 1962, por: "Mejoras introducidas en la preparación de estabilizadores líquidos para polímeros vinílicos".

Son objeto de la patente española número 272.506, estabilizadores líquidos para poli (cloruro de vinilo) y copolímeros de poli(cloruro de vinilo), que consisten en soluciones de jabones de bario y/o de cadmio de ácidos grasos epoxidados, en disolventes orgánicos que actúan simultáneamente plastificando o estabilizando. Para aumentar su

5

286219



actividad sinérgica se pueden añadir todavía a estas soluciones, jabones de ácidos carboxílicos alifáticos de cadena corta y ramificados o alcohol fenolatos metálicos.

5 Se ha encontrado ahora que en estos estabilizadores líquidos, los jabones de bario o de cadmio de ácidos grasos epoxidados pueden estar sustituidos totalmente, o en parte, por jabones de litio, sodio, potasio, calcio, estroncio, magnesio, berilio, zinc, níquel, manganeso, esta-
ño, cerio, bismuto o cobalto, de los ácidos grasos epoxi-
10 dados.

Como disolventes sirven igualmente que para los estabilizadores de la solicitud de patente principal, los disolventes orgánicos que son compatibles con los polímeros a estabilizar, actúan como plastificantes o, adicional-
15 mente, prestan propiedades estabilizadoras al polímero o elevan el efecto estabilizador de los jabones metálicos mencionados. Son disolventes adecuados los alcohol fenoles, como por ejemplo 2-isopropilfenol, 2-metil-4-propilo terciariofenol, 2,4-dimetilfenol, 2,5-dimetilfenol, p-nonil-
20 fenol. Como disolventes y para elevar las propiedades estabilizadoras, son adecuados también diversos compuestos alifáticos hidroxilados, como por ejemplo polialcoholes alifáticos saturados y no saturados o alcohol aminos con por lo menos dos grupos hidroxilo, sus ésteres o éteres
25 parciales con por lo menos un grupo hidroxilo libre, como glicol, glicerina, monooleato de glicerina, éter dietílico de glicol, propilénglicol, hexilén-glicol, hexinodiol, trietanolamina. También son muy adecuados como disolvente orgánico los denominados aceites minerales extendedores,
30 especialmente aquéllos con elevado contenido en naftenos

286219



5. y parafinas, así como los conocidos compuestos de fosfito, como por ejemplo triésteres no volátiles de los ácidos fosfóricos de la fórmula general $P(OR)_3$, en la que R pueden ser restos alcohilo o arilo, por ejemplo fosfito de trifenilo, fosfito de monooctildifenilo, fosfito de trioctilo, fosfito de monooctilpropilén-glicol. Estos disolventes orgánicos pueden ser utilizados solos o en las más diversas mezclas entre sí, en tanto sean compatibles entre ellos.

10 Las sales metálicas mencionadas de ácidos grasos epoxidados son en su mayor parte bien solubles en los disolventes antes mencionados, de tal manera que es posible preparar soluciones de estabilizadores altamente concentra-
das y combinar jabones de distintos metales entre sí, para determinadas finalidades de utilización. Así, pues, es po-
15 sible producir combinaciones estabilizadoras de cadmio, bario y zinc, o estabilizadores líquidos insensibles al azufre, a base de calcio, bario, zinc, litio, sodio y potasio. Se pueden obtener estabilizadores carentes de toxicidad con una combinación de calcio, magnesio y zinc.

20 Los ácidos grasos epoxidados cuyos jabones sirven para la preparación de los estabilizadores de acuerdo con la invención, se obtienen por métodos conocidos mediante epoxidación del enlace de etileno o de los enlaces de etileno de los ácidos grasos no saturados naturales, como por ejem-
25 plo, ácido oleico, ácido palmitoleico, ácido ricinoleico, ácido linoleico.

30 Se puede reforzar sinérgicamente la actividad estabilizadora de los jabones metálicos mencionados de los ácidos grasos epoxidados, mediante la adición de jabones metálicos de ácidos carboxílicos alifáticos, de cadena corta

286219



y ramificada. Como componentes metálicos de estos jabones son adecuados asimismo, los metales alcalinos y alcalino-térreos, así como el berilio, zinc, níquel, manganeso, estaño, cerio, bismuto y cobalto. Como componentes ácidos

5. entran en consideración, por una parte, ácidos carboxílicos alfa- o beta-ramificados alifáticos, con 5 a 7 átomos de carbono en cadena recta, como por ejemplo ácido alfa-etilhexanoico, ácido alfa-metilheptanoico, ácido alfa-metil-valeriánico o los correspondientes ácidos beta-ramifi-

10 cados, y, por otra parte, ácidos carboxílicos alifáticos fuertemente ramificados o cíclicos, con 9 a 19 átomos de carbono, especialmente 9 a 11. Estos ácidos sintéticos últimamente mencionados, denominados también por su inventor ácidos de Koch, se obtienen por adición de monóxido de carbono y agua a olefinas elevadas. Se describen, por ejemplo,

15 en la patente alemana 942.987, o en "Fette, Seifen, Anstrichmittel" 59 (1957), pág. 493-498. Las sales de estos ácidos son solubles en las mezclas de disolventes consideradas, hasta un 60% aproximadamente; en combinación con los jabo-

20 nes de ácidos grasos epoxidados no sólo muestran una actividad reforzada sinérgicamente, sino que también muestran una influencia contraria a la solubilidad, en el sentido de una reducción de la viscosidad frente a la viscosidad de los componentes individuales para la misma concentra-

25 ción.

Las combinaciones de jabones metálicos de ácidos grasos epoxidados con alcohol fenolatos metálicos o las combinaciones de jabones metálicos de ácidos grasos epoxidados y ácidos carboxílicos alifáticos de cadena corta y ramificada con alcohol fenoles metálicos, han demostrado ser tam-

30



bién utilizables. Estos alcohol fenolatos metálicos proceden convenientemente de los mismos alcohol fenoles que encuentran utilización como disolventes para los compuestos metálicos.

5° La preparación de las soluciones de jabones metálicos de acuerdo con la invención, tiene lugar según la descripción de la patente principal, para lo cual la temperatura definitiva de la solución de las sales metálicas de los restantes componentes de la solución, se ajusta de tal manera que tenga lugar una coloración lo más reducida posible. En general, no se sobrepasan las temperaturas de solución de 130°C a 140°C.

Ejemplo 1.

15 9 partes de epoxiestearato de cadmio
 6 partes de epoxiestearato de bario
 4,9 partes de epoxiestearato de zinc
 19,9 partes de una mezcla de 2,4 y 2,5-dimetilfenol
 4,2 partes de fosfito de trifenilo

20

Ejemplo 2.

 6 partes de sal de litio de ácido de Koch de C₉ a C₁₁
 1 parte de sal de magnesio de los ácidos de Koch de
 C₉ a C₁₁.
 25 1 parte de sal de zinc de los ácidos de Koch de C₉
 a C₁₁.
 2 partes de epoxiestearato magnésico
 2 partes de epoxiestearato de zinc
 5,7 partes de nonilfenol
 30 1,9 partes de fosfito de trifenilo
 0,2 partes de hexilénglicol

286219



Ejemplo 3.

- 2,4 partes de sal de calcio de los ácidos de Koch
de C₉ a C₁₁
- 5, 0,4 partes de sal de magnesio de los ácidos de Koch
de C₉ a C₁₁
- 1,2 partes de sal de zinc de los ácidos de Koch de
C₉ a C₁₁
- 4,8 partes de epoxiestearato cálcico
- 10 0,8 partes de epoxiestearato magnésico
- 2,4 partes de epoxiestearato de zinc
- 5,4 partes de nonilfenol
- 1,8 partes de fosfito de trifenilo
- 0,24 partes de hexilenglicol

15 De acuerdo con el procedimiento descrito en la patente principal, se ensaya la estabilidad al calor y la actividad lubricante de dos partes de las composiciones estabilizadas líquidas, o de sus combinaciones, de los ejemplos indicados.

20 Ejemplo 1 en suspensiones de poli(cloruro de vinilo) de un valor K = 70.

Los Ejemplos 2 y 3 en emulsiones de poli(cloruro de vinilo) de un valor de K = 70.

25 El resultado del ensayo se muestra en la siguiente Tabla.

<u>Ejemplo N°</u>	<u>Ensayo en estufa a 180°C. minutos</u>	<u>Laminación continua a 170°C. minutos</u>
1	70	45 - 50
2	40	38
3	40	43

286219



Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Alemania el 2 de Abril de 1962, bajo el nº C. 26.631 IVD/39b, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

10 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de este Certificado de Adición en España, son los siguientes:

15 1º. - Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal, o sea en la preparación de estabilizadores líquidos para poli (cloruro de vinilo) y copolímeros de poli (cloruro de vinilo), que consisten en soluciones de jabones de bario y/o cadmio de ácidos grasos epoxidados en disolventes orgánicos, que actúan simultáneamente plastificando o estabilizando, caracterizadas porque los estabilizadores
20 contienen en combinación con, o en lugar de, los jabones de bario y cadmio, los jabones de litio, sodio, potasio, calcio, estroncio, magnesio, berilio, zinc, níquel, manganeso, estaño, cerio, bismuto o cobalto de ácidos grasos epoxidados.

25 2º. - Mejoras según el punto 1, caracterizadas por un contenido en jabones de litio, sodio, potasio, calcio, estroncio, magnesio, berilio, zinc, níquel, manganeso, estaño, cerio, bismuto o cobalto, de ácidos carboxílicos alifáticos de cadena corta y ramificada.

30 3º. - Mejoras según el punto 2, caracterizadas por un contenido en jabones de ácidos carboxílicos alifáticos

286219



muy ramificados o cíclicos, de 9 a 19 átomos de carbono, preferentemente de 9 a 11 átomos de carbono, obtenidos por adición de CO y H₂O a olefinas elevadas.

5 4º. - Mejoras según los puntos 1 a 3, caracterizadas por un contenido en alcohol fenolatos metálicos.

5º. - Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 272.506.

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

10 Esta Memoria consta de ocho hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 11 MAY. 1963

P. A.

Alberto de Céspedes
Por Fianza