



28924¹

Memoria Descriptiva

para
una Patente de Invención
por veinte años en España

a favor de
Don Carlos SEVA LAZCANO
(de nacionalidad española)

residente en
Sondica, (Vizcaya)
Carretera Sangroniz s/n

por:

“MEJORAS INTRODUCIDAS EN ESTABILIZANTES
PARA Y DE RESINAS VINILICAS”

8 8 = = = = = 8 8



289241

Esta invención se refiere al uso tanto en fórmulas de estabilizantes como en composiciones de resinas vinílicas de ciertos compuestos, los cuales pueden usarse según el fin que se desee como:

- 5 a) Agentes anti-velo, mejorando la transparencia y color
- b) Filtro a la luz.
- c) Estabilizantes propiamente dichos, utilizando para ello sus sales metálicas o alquil-metálicas usados solos, o con un fenol-mono-di-tri-sustituído, con un compuesto epoxi, o con un polialcohol.
- 10

Asimismo en conjunción con otra u otras sales metálicas y alquil-metálicas de ácidos carboxílicos $C_2 - C_{20}$, mercaptanes, alkil y aril sulfonamidas y con los aditivos indicados en el anterior párrafo.

15

Estos compuestos, objeto de esta invención, son fundamentalmente ácidos orgánicos, aunque también pueden emplearse sus esteres y sus sales metálicas y alquil-metálicas.

Estos ácidos están caracterizados por ser ácidos de núcleo bencénico o naftalénico con cadena lateral en el cual, además del grupo COOH hay uno o dos dobles enlaces, o un enlace triple.

20

En el núcleo bencénico o naftalénico puede haber uno o más sustituyentes de tipo alquílico o arílico.

Entre otros son representativos de estos compuestos los ácidos fenil-propenoico, fenil-propinoico, para isopropil fenil propenoico, alfa-naftil-propinoico etc.

25



289241

Asimismo y con menor eficacia en cuanto a filtros a la luz, están ciertos ácidos o anhídridos polibásicos, acíclicos y cíclicos y preferentemente dibásicos, así como sus semi-esteres y poliesteres, con alcoholes mono o polibásicos, acíclicos o cíclicos; sus alquilderivados tal como ácido etil-maleico; sus derivados halogenados vrg. anhídrido cloro-maleico; sus derivados sulfurados, p. ej. ácido tio-maleico; sus derivados fenólicos genéricamente denominados fenol-maleinas, fenol-ftaleinas, etc. obtenidos por condensación entre anhídrido maleico y fenoles y fenoles sustituidos; sus derivados benzofílicos y alquil-benzofílicos, tales como B-benzoil acrílico ácido, obtenido por condensación Friedel-Crafts entre anhídrido maleico y benceno.

Asimismo los productos obtenidos por reacción entre derivados halogenados sulfurados o alquílicos de los anhídridos o ácidos objeto de esta invención y sucesivamente, alcoholes monobásicos o polibásicos, fenoles y fenoles sustituidos, hidrocarburos y alquil-bencenos.

Sin embargo, su principal y más útil propiedad, es la de actuar como quelantes secundarios, es decir que manifiestan su acción quelante en conjunción, con quelantes primarios (fenoles, fenoles mono, di y tri-sustituidos; siendo estos sustituyentes, alquil, aril o alquil-aril, o radicales "eter" RO-; tio-fenoles y tiofenoles sustituidos de la misma forma que la indicada para fenoles, mono y di-sulfuros de alquilo sulfuros de un polialcohol, fosfitos orgánicos), y un sistema estabilizador.

Este efecto es debido, según creemos, a una combina-



289241

5. -ción entre estos compuestos y los quelantes primarios, formando un quelante primario más activo, o bien proporcionando un "medio" en el cual la acción del quelante primario es reforzada, o bien combinándose con los productos de degradación de los quelantes primarios; o lo que parece más probable, formando una sal "ácida" del estabilizante, la cual es más efectiva que la neutra; estas combinaciones tanto da usarlas previamente preparadas en los casos en que se formen, como cuando se producen en el proceso de transformación.

10. Esta acción puede ser mejorada, sobre todo en los sistemas estabilizantes a base de compuestos estannorgánicos, con la adición de una o dos sales metálicas de ácidos carboxílicos C_2O_4 y de metales Cd, Sr, Ca, Sn, Zn, Pb, Ba.

15. Estas mejoras se producen tanto en composiciones flexibles como en rígidas.

Representación de estos compuestos son los ácidos (anhídridos) succínico, ftálico, fumárico, maleico, azelaico, malónico, citracónico, mesacónico, itacónico, acetileno dicarboxílico, 2,4-hexadieno-dicico acrílico, etc...

20. A continuación citamos unos ejemplos comparativos y demostrativos de los efectos conseguidos mediante el uso de este tipo de compuestos.

Ensayo N° 1

Resina vinílica dispersión Hispavic-229....100 Partes

25. Laureato de Cadmio-Bario..... 3 " "

Compuesto en un molino de dos cilindros a 170°C durante 5 minutos.



289241

Ensayo N° 2

- Hispavic-229..... 100 Partes.
- Laureato de Cadmio-Bario.. 3 "
- Acido fenil-propenoico.... 1,44 "

5. Ambas hojas son prensadas a 200°C durante 8 minutos y sometidas durante 20 horas a exposición en una lámpara de rayos U.V. de 20000 Lux y comparadas.

10 La placa N° 1 es rojiza y casi opaca, mientras la N° 2 es amarilla clara y transparente; en las zonas expuestas a la luz se aprecia un fuerte cambio en la N° 1, manifestado por un aumento de la opacidad y un cambio de coloración a rojo amarillado mientras que la N° 2 solamente experimenta un ligero cambio. El ensayo térmico es igual en lo que atañe a estabilidad, pero en cuanto a color y transparencia se refiere, es mucho mejor el correspondiente al N° 2.

15

Aquí vemos entonces el efecto favorable producido en cuanto a acción:

- a) anti-velo.
 - b) filtro a la luz.
- Hemos indicado antes.
- 20

Ensayo N° 3

- Hispavic-229..... 100 Partes.
- Maleato de Estaño Dibutilo. 1,88 "
- Alcohol Esteárico..... 0,50 "

25

Ensayo N° 4

- Hispavic-229..... 100 Partes.
- Maleato de Estaño Dibutilo. 1,88 "



289241

Alcohol Esteárico..... 0,50 "

Acido fenil-propencico... 0,25 "

Con estos ensayos se sigue el mismo proceso descrito; molienda, prensado, ensayo de estabilidad térmica y exposición a la luz en las condiciones mismas citadas.

La placa N° 3 tiene un sensible velo mientras que la N° 4 no lo tiene y a la vez es más blanca, más incolora.

Respecto al ensayo de luz, la N° 3 cambia fuertemente a marrón verdoso, mientras que la N° 4 sólo acusa un ligero amarilleamiento.

El ensayo térmico es similar en cuanto a estabilidad, pero el N° 4 es a lo largo de la prueba más incoloro y más transparente.

Ensayo N° 5

Hispanio-136..... 100 Partes.

D.O.P..... 40 "

Fosfito Dibásico de Plomo.... 3 "

Ensayo N° 6

Hispanio-136..... 100 Partes.

D.O.P..... 40 "

Fenil-propencato Dibásico de Plomo..... 3 "

Se hace la molienda de los ingredientes a 150°C durante 3 minutos y con las hojas obtenidas se hacen placas prensadas a 180°C durante 2 minutos, las cuales se exponen a la lámpara de rayos U. V. 20.000 Lux durante 20 horas.

El ensayo N° 5 se quema a los 75 minutos, mientras



2011

289241

que el N° 6 a los 125 minutos.

Respecto a la luz, el ensayo N° 5 cambia de blanco a marrón de intensidad media, mientras que el N° 6 amarillea con menos intensidad.

5 Es de notar que el Fosfito Dibásico de Plomo tiene un contenido de 82,5 % de Pb, mientras que la sal básica del ensayo N° 6 tiene solamente 65 % de Pb.

Ensayo N° 7 (Tipo)

Hispanio-229.....	100 Partes.
Caprilato Cd/Ba.....	2,6 "
Poli-Alkil-Fenol.....	0,15 "
Poliálcohol.....	0,10 "

10

Ensayo N° 8 (Demostrativo)

Hispanio-229.....	100 Partes.
Caprilato Cd/Ba.....	2,6 "
Poli-Alkil-Fenol.....	0,15 "
Poliálcohol.....	0,10 "
Acido (o anhídrido) maleico....	0,10 "

15

El ensayo N° 7 (Tipo) es inicialmente rojizo y velado, a lo largo de la prueba térmica, apareciendo signos de descomposición a los 80 minutos, los cuales ya son muy marcados a los 100°.

20

El ensayo N° 8 (Demostrativo) es sin embargo más transparente y de tono amarillento a lo largo del ensayo, no apareciendo signos de descomposición hasta los 100°.

25

A la luz el N° 8 es ligeramente mejor que el N° 7.

Ensayo N° 9 (Tipo).

Hispanio-229.....	100 Partes.
-------------------	-------------



289241

Maleato de dibutil-estaño.....	1,88 "
Poli-Alkil-Fenol.....	0,40 "
Alcohol Esteárico.....	0,50 "

Ensayo Nº 10 (Demostrativo)

5 .

Hispanio-229.....	100 Partes.
Maleato de Dibutil-estaño.....	1,88 "
Poli-Alkil-Fenol.....	0,40 "
Acido (o anhídrido maleico).....	0,50 "
Alcohol Esteárico.....	0,50 "

10

Ensayo Nº 11 (Demostrativo)

Hispanio-229.....	100 Partes.
Maleato ácido de dibutil-estaño....	2,51 "
Poli-alkilfenol.....	0,40 "
Alcohol Esteárico.....	0,50 "

15

El ensayo Nº 9 (Tipo) es más amarillo a lo largo de la prueba térmica que el Nº 10 (Demostrativo), y a los 75° ya presenta fuerte enrojecimiento, mientras que la Nº 10 presenta idéntica coloración a los 95°. El ensayo Nº 11 es similar al Nº 10.





N O T A

289241

La presente patente de invención comprende las siguientes reivindicaciones:

5 1.- Mejoras introducidas en estabilizantes para y de resinas vinílicas, caracterizadas por el uso de los ácidos de núcleo bencénico o naftalénico con cadena lateral en la cual además del grupo COOH hay uno o dos dobles enlaces o un enlace triple. En el núcleo bencénico o naftalénico puede haber uno o más sustituyentes de tipo alquílico o arílico usados como aditivo anti-velo sobre un estabilizante o sobre una composición de resina vinílica, en proporciones no menores de 0,02 ni mayores de 5 %.

15 2.- Mejoras, según la reivindicación anterior, caracterizadas por el uso de los ácidos descritos en 1, sus anhídridos, sus alcoholes, sus ésteres y sus sales metálicas o alquil-metálicas, como filtro U.V., usados sobre un estabilizante o sobre una composición de resina vinílica, en proporciones que oscilan de 0,02 a 5 %.

3.- Mejoras según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizadas por:

20 a).- El uso de ácidos (anhídridos) polibásicos, saturados e insaturados, acíclicos y cíclicos, así como sus derivados halogenados, sulfureados y alquil-aril, alquil-aril sustituidos, y también los productos de reacción entre todo ellos y 1) alcoholes monobásicos y polibásicos, tanto acíclicos como cíclicos, 2) fenoles y fenoles sustituidos, (dando productos genéricamente denominados fenol-maleínas, fenol-ftaleínas, etc.); 3) hidrocarburos alifáticos y aromáticos, lineales y ramificados.

25



289241

mediante una condensación Friedel-Crafts; todos estos productos en conjunción con quelantes primarios (fenoles, fenoles mono, di y tri-sustituídos siendo estos sustituyentes alquil, aril, o alquil-aril, o radicales "eter" RO-; tiofenoles y tiofenoles sustituidos de la misma forma que la indicada para fenoles; mono y di-sulfuros de alquilo, sulfuros de un polialcohol, fosfitos orgánicos) y unidos a un sistema estabilizador a base de carboxilatos metálicos C_2 C_{20} de metales Ca, Ba, Sr, Co, Zn, Sn, Pb, usados solos o mezclados.

b).- El uso de ácidos (anhídridos) polibásicos, saturados e insaturados, acíclicos y cíclicos, así como sus derivados halogenados, sulfurados y alquil, aril, alquil-aril sustituidos, y también los productos de reacción entre todo ellos y 1) alcoholes monobásicos y polibásicos, tanto acíclicos como cíclicos; 2) fenoles y fenoles sustituidos, dando productos genéricamente denominados fenol-maleinas, fenol-ftaleinas, etc.; 3) hidrocarburos alifáticos y aromáticos, lineales y ramificados, mediante una condensación Friedel Crafts; todos estos productos en conjunción con quelantes primarios (fenoles, fenoles mono, di y tri-sustituídos siendo estos sustituyentes alquil, aril, o alquil-aril, o radicales "eter" RO-; tiofenoles y tiofenoles sustituidos de la misma forma que la indicada para fenoles; mono y di-sulfuros de alquilo, sulfuros de un polialcohol, fosfitos orgánicos) y unidos a un sistema estabilizador a base de sales básicas de plomo (fosfito dibásico de plomo sulfato tetra y tribásico de plomo, estearato dibásico de plomo, ftalato dibásico de plomo, maleato tribásico de plomo, etc.).



289241

5 .
10
15
20
25

g).- El uso de ácidos (anhídridos) polibásicos, saturados e insaturados, acíclicos y cíclicos, así como sus derivados halogenados, sulfurados y alkil, aril, alkil-aril sustituidos, y también los productos de reacción entre todos ellos y

1) alcoholes monobásicos y polibásicos, tanto acíclicos como cíclicos, 2) fenoles y fenoles sustituidos, (dando productos genéricamente denominados fenol-maleinas, fenol-ftaleinas, etc.); 3) hidrocarburos alifáticos y aromáticos, lineales y ramificados, mediante una condensación Friedel Crafts; todos estos productos en conjunción con quelantes primarios (fenoles, fenoles mono, di y tri sustituidos siendo estos sustituyentes alkil, aril, o alkil-aril; o radicales "eter" RO-; tiofenoles y tiofenoles sustituidos de la misma forma que la indicada para fenoles; mono y di-sulfuros de alquilo, sulfuros de un polialcohol fosfitos orgánicos) y unidos a un sistema estabilizador a base de compuestos de estaño-orgánico (dibutil estaño, dioctil-estaño, difenil-estaño, etc.) tales como se describen a continuación; bien usados solos o mezclados:

I).- Carboxilatos C_2-C_{20} . de ácidos orgánicos monobásicos o polibásicos, de estaño-orgánico (mono, di, tri) (alkil, aril, alkil-aril).

II).- Mercaptidas de estaño orgánico.

III).- Mercaptidas derivadas de mercato-benzo-tiazol y estaño orgánico.

IV).- Compuestos estanno-orgánicos de mercaptoácidos, y de mercaptoácidos estenificados en su función carboxílica.

V).- Compuestos estanno-orgánicos de mercaptoácidos



289241

esterificados en su función mercaptan.

VI).- Sulfuros de estaño-orgánicos.

VII).- Compuestos estanno-orgánicos de amino-mercaptodécidos y sus esteres.

5 VIII).- Hidroxi-mercaptidas de estanno-orgánico y sus esteres.

IX).- Xantatos estanno-orgánicos.

X).- Alcoholatos, fenatos y alkil (aril, alkil, aril) fenatos de estaño orgánicos.

10 XI).- Complejos de adición entre dialkil óxido de estaño y ketonas o aldehidos.

XII).- Fosfatos y alkil-fosfatos de estaño orgánico.

XIII).- Semi-esteres de ácidos de dicarboxílicos C_2 C_{20} reaccionados con estaño-orgánico.

15 XIV).- Sulfonamidas y alkil (aril, alkil, aril) sulfonamidas de estaño orgánico.

XV).- Poliesteres obtenidos por polimeración del monomero resultante de la reacción entre un monester de un polialcohol y haluro de alkil estaño.

20 XVI).- Tio-maleatos y alkil-tiomaleatos de estaño orgánico.

XVII).- Derivados estanno-orgánicos de esteres de hidroxidécidos.

25 XVIII).- Compuestos estanno-orgánicos basados en el ión hexavalentes Sn (OH) $_6$.

XIX).- Mercaptoboratos.

XX).- Epoxicarboxilatos de estaño-orgánicos.



289241

XXI).- Acetales de estaño-orgánicos.

XXII).- Sales básicas de estaño-orgánico de todas las funciones precedentes.

XXIII).- Sales ácidas de estaño-orgánico, de las funciones precedentes que sean di-ó polibásicas, saturadas.

5, a) El uso de ácidos (anhídridos) polibásicos, saturados e insaturados, acélicos y cíclicos, así como sus derivados halogenados, sulfurados y alquil, aril, alquil-aril sustituidos, y también los productos de reacción entre todos ellos y 1) alcoholes monobásicos y polibásicos, tanto acélicos como cíclicos; 2) fenoles y fenoles sustituidos, (dando productos genéricamente denominados fenol-maleinas, fenol-ftaleinas, etc.); 3) hidrocarburos alifáticos y aromáticos, lineales y ramificados, mediante una condensación Friedel Crafts; todos estos productos en conjunción con quelantes primarios (fenoles, fenoles mono, di y tri sustituidos siendo estos sustituyentes alquil, aril o alquil-aril, o radicales "eter" RO-; tiofenoles y tiofenoles sustituidos de la misma forma que la indicada para fenoles; mono y disulfuros de alquilo, sulfuros de un polialcohol fosfitos orgánicos) y unidos a un sistema estabilizador a base de compuestos de estaño-orgánicos, citados en C), apartado 3) más uno o dos carboxilatos metálicos $C_2 C_{20}$ de metales Cd, Ba, Sr, Ca, Zn, Sn, Pb.

20 4.- Mejoras, según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizadas por el uso de las sales metálicas, neutras y básicas, de los mencionados ácidos, de metales Cd, Ba, Sn, Zn, Ca, Sr, Pb, solas o en combinaciones de 2 ó 3 metales, siendo la proporción de sustancias estabilizadoras de 0,1 a 5 % sobre resina vínflica.



20
289241

5
5.- Mejoras, según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizadas por el uso de las sales alquil-aril-metálicas de los ácidos descritos y de metales susceptibles de óxidos o sales organo metálicas bien solas o en combinaciones de 2 ó 3 metales, siendo la proporción de sustancias estabilizadoras de 0,1 a 5 % sobre resina vínflica.

10
6.- Mejoras según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizadas por el uso de una o dos sales metálicas descritas en 4, con carboxilatos metálicos $C_2 C_{20}$.

7.- Mejoras según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizadas por el uso de una o dos sales metálicas descritas en 4, mercaptanos y aril-sulfonamidas metálicas o alkil (aril) metálicas.

15
8.- Mejoras, según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizadas por el uso de una o dos sales alkil metálicas descritas en 5, con carboxilatos metálicos $C_2 C_{20}$.

9.- Mejoras, según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizadas por el uso de una o dos sales alkil metálicas descritas en 5, con carboxilatos alquil-aril-metálicos.

20
10.- Mejoras según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizadas por el uso de una o dos sales alkil-metálicas descritas en 5, con mercaptanos y aril sulfonamidas metálicas o alquil-aril-metálicas.

25
11.- Mejoras según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizadas por mejoras introducidas en la fabricación de estabilizantes o en composiciones de trabajo, plastificadas o rígidas de resinas vínflicas tal como se describe en la



289241

presente memoria y con los fines que hemos señalado.

12.- Mejoras introducidas en estabilizantes para y de resinas vinílicas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva.

Consta esta memoria de 15 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 20 JUN. 1963

CARLOS ROEB
P. R.