

3 OCT. 1963



289535

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

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

formulada el 1 de Julio de 1963, con el número 289.535

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de DEUTSCHE ADVANCE PRODUKTION GmbH., entidad alemana, establecida en Nibelungenstrasse 4, Lautern/Odenwald, Alemania, por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA ESTABILIZACION DE POLIMERIZADOS HALOGENADOS"

-----

La presente invención se refiere a una estabilización de polimerizados halogenados, en la que se emplean como estabilizadores principales sales de ácidos carboxílicos, especialmente jabones metálicos y/o fenolatos metálicos, añadiéndose un estabilizador secundario para reforzar la actividad. Los polimerizados que pueden ser estabilizados de acuerdo con la invención son, por ejemplo, poli(cloruro de vinilo), polietileno clorado con un contenido de cloro de 14 a 75 % aproximadamente, poli(cloruro de vinilideno), poli(bromuro de vinilo), poli(fluoruro de

5

10



vinilo), así como los correspondientes copolimerizados o mezclas de estos compuestos.

Es sabido que el calor y la luz ejercen una influencia perjudicial sobre los polimerizados halogenados. Con ello se merma, junto a otras modificaciones desventajosas, el valor de aplicación, especialmente por el cambio de color y empeoramiento de las propiedades mecánicas.

Entre los numerosos estabilizadores conocidos, las sales metálicas de ácidos carboxílicos tienen la ventaja de que son fáciles de preparar a un precio relativamente barato y desprovistas de olor, así como que pueden ser consideradas en su mayor parte como no tóxicas. Sin embargo, frente a algunos otros estabilizadores, por ejemplo frente a los compuestos de organoestaño, tienen una escasa actividad estabilizadora.

Para mejorar la actividad estabilizadora de las sales y fenolatos metálicos, se ha propuesto ya mezclar al estabilizador principal otros aditivos. Estos aditivos designados como estabilizadores secundarios o sinérgicos son materiales que utilizados aisladamente ejercen sólo una escasa actividad estabilizadora, pero en combinación con las sales metálicas o fenolatos metálicos aumentan su actividad. Son estabilizadores secundarios conocidos, por ejemplo, alcohilfenoles, alcoholes superiores, fosfitos y compuestos epóxido. Sin embargo, la adición de los estabilizadores secundarios conocidos tiene como consecuencia la mayor parte de las veces, fenómenos secundarios indeseables. Los fenoles o los compuestos nitrogenados empeoran frecuentemente la resistencia a la luz. Otros estabilizadores secundarios conducen a una considerable dis



minución de la transparencia. Otra desventaja más de los estabilizadores secundarios conocidos consiste en que son poco compatibles frecuentemente con los polimerizados y, como consecuencia, emigran durante la elaboración o al macenamiento, o se separan en cualquier otra forma.

Se ha descubierto que evitando las desventajas actuales, se puede aumentar significativamente tanto la actividad estabilizadora frente al calor como también la actividad estabilizadora frente a la luz de las sales y fenolatos metálicos, añadiendo como estabilizadores secundarios, tioéteres, como  $R-S-R'$ , o sus productos de oxidación, los sulfóxidos, como  $R-\overset{O}{\underset{||}{S}}-R'$ , o una mezcla de estos compuestos.

Como estabilizadores principales se pueden utilizar las sales metálicas de ácidos alifáticos, cíclicos, alicíclicos y aromáticos, por ejemplo, sales de los ácidos esteárico, láurico, caprílico, capróico, etilhexanoico, oxiácidos y ácidos obtenidos por oxo-síntesis, ácidos nafténicos, benzoico, ácido ter-butilbenzoico, ácido maléico, ácido crotónico, así como sus homólogos superiores.

Los ácidos carboxílicos pueden ser sustituidos totalmente o en parte, por fenoles. Para ello, pueden utilizarse por ejemplo, butilfenoles, octilfenoles u otros fenoles sustituidos. El componente catiónico de estas sales puede ser, por ejemplo, magnesio, calcio, bario, estroncio, cadmio, cinc o plomo.

Los tioéteres que pueden utilizarse de acuerdo con la invención como estabilizadores secundarios, corresponden en el caso más sencillo a la fórmula general  $R-S-R'$ . En esta fórmula R y R' son restos alifáticos o aromáticos,





misma constitución en lo que se refiere a los grupos R y R', o al número y disposición de los átomos de azufre.

En lugar de los tioéteres y sulfóxidos se pueden utilizar también sus isólogos de selenio formados por substitución del azufre por el selenio.

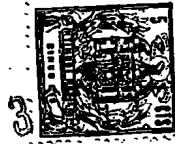
Para la estabilización de acuerdo con la invención, se incorporan al polimerizado a estabilizar, las sales y/o fenolatos metálicos en cantidades de 0,01 a 10, preferentemente de 0,2 a 5 % en peso, y los tioéteres y/o sulfóxidos o los compuestos de selenio correspondientes en cantidades de 0,01 a 5, preferentemente de 0,1 a 1,5 % en peso, con relación al polimerizado a estabilizar.

Son utilizables ventajosamente, tioéteres alifáticos de cadena recta o ramificada con un índice de carbono de aproximadamente  $C_{12}$  hasta aproximadamente  $C_{40}$ . La mayor parte de estos compuestos tienen consistencia sólida y son completamente inodoros. Mediante su naturaleza del tipo de la cera prestan además a la mezcla de polimerizados una buena y elevada propiedad deslizante, ventajosa para la elaboración posterior. Los tioéteres inferiores, con un índice de carbono por debajo de  $C_{12}$ , muestran también las actividades de acuerdo con la invención, pero son inadecuados debido a su fuerte olor.

Tanto los tioéteres como también los sulfóxidos, pueden ser utilizados por sí solos como estabilizadores secundarios. Sin embargo, en muchos casos se obtiene una actividad mejor con una mezcla de tioéteres y sulfóxidos que con los componentes aislados.

Los estabilizadores secundarios reivindicados son muy compatibles con los polimerizados halogenados

289535



mencionados, y no se separan de éstos incluso en un almacenamiento más largo. Junto a la excelente estabilización, se consigue también una transparencia mayor, lo que es de especial importancia en las hojas.

5                    Los estabilizadores pueden ser incorporados a  
6                    cada polimerizado de una manera completamente uniforme,  
7                    sin que aparezca así ningún olor.

8                    Hasta ahora se sustentaba el punto de vista de  
9                    que los compuestos sulfurados no debían ser empleados  
10                    junto con sales metálicos, porque podían formarse compues-  
11                    tos coloreados. Estas reacciones indeseadas y que conducen  
12                    a cambios de color de los materiales sintéticos, pueden  
13                    ser iniciadas tanto por la acción del calor como por la  
14                    de la luz. Especialmente en presencia de sales de plomo  
15                    o de cadmio, existe el peligro de que se formen sulfuros  
16                    fuertemente coloreados ya incluso durante la elaboración.  
17                    Se ha visto, sorprendentemente, que utilizando los tioéte-  
18                    res y sulfóxidos o los correspondientes compuestos de se-  
19                    lenio reivindicados, no tiene lugar el cambio de color.

20                    Además de la mezcla estabilizadora de acuerdo  
21                    con la invención, se pueden mezclar con el polimerizado  
22                    los aditivos y materiales auxiliares de la elaboración  
23                    usuales, como ablandadores, pigmentos, cargas, colorantes,  
24                    plastificantes, etc. En caso de que se desee por razones  
25                    especiales, se pueden añadir también otros estabilizado-  
26                    res secundarios, como epóxidos, fosfitos, así como mate-  
27                    riales absorbentes de la luz ultravioleta, etc.

28                    El procedimiento de acuerdo con la invención ha  
29                    ce posible para igual cantidad absoluta de estabilizador,  
30                    conseguir una estabilidad frente a la luz y frente al ca-

289535



lor más alta que con los estabilizadores secundarios conocidos, sin que aparezcan fenómenos acompañantes indeseables.

En los ejemplos que se indican seguidamente para la ilustración de la invención, se comparan dos hojas de comparación A y B respectivamente. Ambas hojas se prepararon respectivamente a partir de las mismas mezclas, prescindiendo del estabilizador, y en condiciones iguales, sobre una laminadora calentada. Las hojas A se estabilizaron de acuerdo con la invención, mientras que las hojas B (si en el ejemplo no hay otras indicaciones) contenían respectivamente 1,5 % de laurato de bario-cadmio, al que se había añadido un 0,5 % de 2,2-(4,4'-dihidroxi-difenil)-propano (bisfenol A) como estabilizador secundario. Esto corresponde aproximadamente a la composición de un estabilizador complejo de bario-cadmio, como los que se utilizan actualmente. En las formulaciones las cantidades se dan como partes en peso. Los ensayos térmicos se realizaron en una estufa de secado a 170°C. Los ensayos de exposición a la luz se efectuaron en un fadeómetro Atlas a 55°C y para una humedad de 65 %.

#### Ejemplo 1

Para la fabricación de una masa de moldeo de poli (cloruro de vinilo) se preparó una mezcla a partir de los componentes siguientes:

100 partes de poli (cloruro de vinilo)(Solvic 239)

30 partes de ftalato de dioctilo

0,92 partes de laurato de bario

289535



1,1 partes de laurato de cadmio

0,6 partes de sulfuro de dilaurilo.

El solvic 239 es un polimerizado en suspensión de la Deutsche Solvay-Werke GmbH y tiene un valor K de 70.

5 Las hojas A preparadas a partir de la mezcla arriba indicada, se mantuvieron durante 75 minutos en una estufa de secado a 170°C, sin que apareciera amarilleamiento. La hoja de comparación B mostraba ya un amarilleamiento visible al cabo de 45 minutos del mismo tratamiento.

10

Una comparación de ambas hojas en el fadeómetro dio como resultado que la hoja B presentaba ya al cabo de 400 horas un cambio de color visible, mientras que la hoja A permanecía todavía inalterada al cabo de 800 horas.

15

### Ejemplo 2

Para la fabricación de una masa de moldeo de poli (cloruro de vinilo) estabilizado, se preparó una mezcla a partir de los siguientes componentes:

20 100 partes de poli(cloruro de vinilo) (Vestolit SK70)

30 partes de ftalato de dioctilo

0,92 partes de laurato de bario

1,1 partes de laurato de cadmio

25 0,6 partes de sulfuro de laurilestearilo.

El Vestolit SK70 es un polimerizado en suspensión de la Chemische Werke Hüls y tiene un valor K de 70.

La hoja A preparada a partir de esta mezcla se mantuvo durante 60 minutos en una estufa de secado a 170°C, sin que apareciera amarilleamiento. La hoja de compa-

30

289535



ración B mostró ya al cabo de 45 minutos de igual tratamiento, un amarilleamiento visible.

Una comparación de ambas hojas en el fadeómetro dio como resultado que la hoja B presentaba ya al cabo de 400 horas un cambio de color visible, mientras que la hoja A permanecía todavía inalterada al cabo de 800 horas.

### Ejemplo 3

Para la fabricación de una masa de moldeo de poli(cloruro de vinilo) estabilizado se preparó una mezcla a partir de los componentes siguientes:

100 partes de poli(cloruro de vinilo) (Solvic 229) valor K 60

0,68 partes de laurato de bario

0,92 partes de laurato de cadmio

0,5 partes de 1,2-di-tiolarilpropano

0,7 partes de di-decilfosfito de fenilo

La hoja A preparada a partir de esta mezcla se mantuvo durante 60 minutos en una estufa de secado a 170 °C, sin que apareciera amarilleamiento. La hoja de comparación B que contenía asimismo 0,7 partes de di-decilfosfito de fenilo, mostró ya al cabo de 45 minutos del mismo tratamiento, un amarilleamiento visible.

Al comparar la estabilidad frente a la luz en el fadeómetro, la hoja A permaneció inalterada después de 700 horas, mientras que la hoja B cambió de color ya al cabo de 400 horas.

### Ejemplo 4

Para la fabricación de una masa de moldeo de po

289535



li(cloruro de vinilo) estabilizado, se preparó una mezcla a partir de los siguientes componentes:

100 partes de poli(cloruro de vinilo (Vinnol H 13/15)

5 0,55 partes de laurato de bario

0,66 partes de laurato de cadmio

0,6 partes de 1,2,3-tri-tiolaurilpropano

0,7 partes de di-decilfosfito de fenilo

10 El Vinnol H 13/15 es un polimerizado en suspensión de la firma Wacker-Chemie GmbH, Munich, consistente en 87 partes de poli(cloruro de vinilo) y 13 partes de poli (acetato de vinilo) y tiene un valor K de 55.

15 Para la comparación de estabilidad frente al calor, se mantuvo la hoja A durante 75 minutos en una estufa de secado a 170°C, sin que apareciera amarilleamiento. La hoja de comparación B que contenía asimismo 0,7 partes de didecilfosfito de fenilo, mostraba ya después de 45 minutos del mismo tratamiento, un amarilleamiento visible. Al comparar la estabilidad a la luz en el fadeómetro, la 20 hoja A permaneció inalterada al cabo de 1.200 horas, mientras que la hoja B mostraba ya un amarilleamiento visible al cabo de 400 horas.

#### Ejemplo 5

25 Para la fabricación de una masa de moldeo de poli(cloruro de vinilo) estabilizado, se preparó una mezcla a partir de los siguientes componentes:

100 partes de poli(cloruro de vinilo) (Solvic 223)

30 1,5 partes de estearato de plomo

289535



0,6 partes de sulfuro de dilaurilo

La hoja A preparada a partir de esta mezcla se mantuvo durante 45 minutos en una estufa de secado a 170 °C, sin que apareciera amarilleamiento. La hoja de comparación B que había sido estabilizada con 1,5 partes de estearato de plomo y 0,5 partes de bisfenol A, mostró un visible amarilleamiento al cabo de 30 minutos de igual tratamiento. Una comparación de ambas hojas en el fadeómetro dio como resultado que la hoja B presentaba ya al cabo de 400 horas un cambio de color visible, mientras que la hoja A permanecía todavía inalterada al cabo de 800 horas.

#### Ejemplo 6

Para la fabricación de una masa de moldeo estabilizada de poli(cloruro de vinilo) se preparó una mezcla a partir de los siguientes componentes:

100 partes de poli(cloruro de vinilo) (Vestolit SK-75)

30 partes de ftalato de dioctilo

0,92 partes de caprilato bórico

1,1 partes de caprilato de cadmio

0,4 partes de seleniuro de dilaurilo

La hoja A preparada a partir de esta mezcla se mantuvo durante 60 minutos en una estufa de secado a 170 °C, sin que apareciera amarilleamiento. La hoja de comparación B mostró ya al cabo de 45 minutos del mismo tratamiento, un amarilleamiento visible.

Una comparación de ambas hojas en el fadeómetro, dio como resultado que la hoja B presentaba ya al cabo de 400 horas un cambio de color visible, mientras que la hoja

289535



A permanecía todavía inalterada al cabo de 800 horas.

### Ejemplo 7

Para la fabricación de una masa de moldeo de poli(cloruro de vinilo) estabilizado se preparó una mezcla a partir de los siguientes componentes:

100 partes de poli(cloruro de vinilo) (Solvic-229)

30 partes de ftalato de di-octilo

0,6 partes de laurato bórico

0,9 partes de benzoato de cadmio

0,5 partes de sulfóxido de dilaurilo

La hoja A preparada a partir de esta mezcla se mantuvo durante 60 minutos en una estufa de secado a 170 °C, sin que apareciera amarilleamiento. La hoja de comparación B mostraba ya al cabo de 45 minutos del mismo tratamiento, un amarilleamiento visible. Una comparación de ambas hojas en el fadeómetro, dio como resultado que la hoja B presentaba ya al cabo de 400 horas un cambio de color visible, mientras que la hoja A permanecía todavía inalterada al cabo de 900 horas.

### Ejemplo 8

Para la fabricación de una masa de moldeo de poli(cloruro de vinilo) estabilizado se preparó una mezcla a partir de los siguientes componentes:

100 partes de poli(cloruro de vinilo) (Vestolit SK-70)

0,68 partes de laurato de bario

0,92 partes de laurato de cadmio



0,25 partes de sulfuro de dilaurilo

0,25 partes de sulfóxido de dilaurilo

La hoja A preparada a partir de esta mezcla, se mantuvo durante 60 minutos en una estufa de secado a 170 °C, sin que apareciera amarilleamiento. La hoja de comparación B mostraba ya al cabo de 45 minutos de igual tratamiento, un amarilleamiento visible. Una comparación de ambas hojas en el fadeómetro dio como resultado que la hoja B presentaba ya al cabo de 400 horas un cambio de color visible, mientras que la hoja A permanecía todavía inalterada al cabo de 700 horas.

#### Ejemplo 9

Para la fabricación de una masa de moldeo de poli(cloruro de vinilo) estabilizado se preparó una mezcla a partir de los siguientes componentes:

100 partes de poli(cloruro de vinilo) (Vinnol

H 13/15)

0,55 partes de laurato de bario

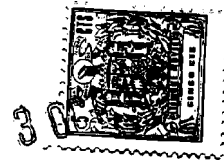
0,66 partes de laurato de cadmio

0,4 partes de sulfuro de dilaurilo

0,1 partes de sulfóxido de dilaurilo

La hoja A preparada a partir de esta mezcla se mantuvo durante 75 minutos en una estufa de secado a 170 °C, sin que apareciera amarilleamiento. La hoja de comparación B mostraba ya al cabo de 45 minutos de igual tratamiento, un amarilleamiento visible. Una comparación de ambas hojas en el fadeómetro dio como resultado que la hoja B presentaba ya al cabo de 400 horas un cambio de color visible, mientras que la hoja A permanecía todavía inalterada al cabo de 700 horas.

289535



rada al cabo de 1.000 horas.

#### Ejemplo 10

Para la fabricación de una masa de moldeo de poli(cloruro de vinilo) estabilizado, se preparó una mezcla a partir de los siguientes componentes:

100 partes de poli(cloruro de vinilo) (Vestolit SK-70)

0,68 partes de fenolato de bario

1,1 partes de caprilato de cadmio

0,6 partes de metiletilcetona-di-laurilmercaptol

La hoja A preparada a partir de esta mezcla se mantuvo durante 60 minutos en una estufa de secado a 170 °C, sin que apareciera amarilleamiento. La hoja de comparación B mostró ya al cabo de 45 minutos de igual tratamiento, un amarilleamiento visible.

Una comparación de ambas hojas en el fadeómetro, dio como resultado que la hoja B presentaba un cambio de color visible al cabo de 400 horas, mientras que la hoja A permanecía todavía inalterada al cabo de 800 horas.

#### Ejemplo 11

Para la fabricación de una masa de moldeo de poli(cloruro de vinilo) estabilizado, se preparó una mezcla a partir de los siguientes componentes:

100 partes de poli(cloruro de vinilo) (Vestolit E 7003)

0,8 partes de 2-etilhexoato de cadmio

0,4 partes de 2-etilhexoato de cinc



0,4 partes de metiletilcetona-di-laurilmercaptol

2,0 partes de aceite de soja epoxidado

El Vestolit 7003 es un PCV en emulsión de la  
Chemische Werke Hüls y tiene un valor K de 70.

5 La hoja A preparada a partir de esta mezcla se  
mantuvo durante 60 minutos en una estufa de secado a 160  
°C, sin que apareciera amarilleamiento. La hoja de compa-  
ración B contenía asimismo como estabilizador principal  
0,8 partes de 2-etilhexoato de cadmio y 0,4 partes de  
10 2-etilhexoato de cinc, pero como estabilizador secundario  
contenía 0,5 partes de bisfenol A; esta hoja mostraba ya  
al cabo de 30 minutos, un amarilleamiento visible.

Una comparación de ambas hojas en el fadeómetro  
dio como resultado que la hoja B presentaba ya al cabo de  
15 300 horas un cambio de color visible, mientras que la ho-  
ja A permanecía todavía inalterada al cabo de 800 horas.

La presente solicitud que corresponde a la pre-  
sentada en Alemania, el 28 de Agosto de 1.962, bajo el nú-  
mero D 39.702 IVd/39b, se acoge a los beneficios del artí-  
culo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.  
20

#### N O T A

25 Los puntos de invención propia y nueva que se  
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Paten-  
te de Invención en España, por VEINTE años, son los si-  
guientes:

1.- Procedimiento para la estabilización de po-  
30 limerizados halogenados contra la acción del calor y la

289535



5  
10  
15  
luz, en el que se usa como estabilizador principal sales metálicas de ácidos carboxílicos, en especial los llamados jabones metálicos y/o fenolatos metálicos solos o en mezcla, caracterizado porque el polimerizado que se desea estabilizar se le añade el estabilizador principal en cantidades de 0,01 a 10, y preferiblemente de 0,2 a 5 % en peso, y como estabilizador secundario se añaden tioéteres simples o mixtos y/o sus productos de oxidación, los correspondientes sulfóxidos, en cantidades de 0,01 a 10, y preferiblemente de 0,1 a 5 % en peso, solos o en mezcla.

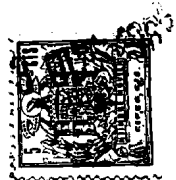
15  
2.- Procedimiento de acuerdo con el punto 1 caracterizado por el uso de tioéteres o sulfóxidos polivalentes, en que los puentes de los tioéteres pueden estar entre distintos átomos de carbono en cada caso o también salir de un átomo de carbono.

20  
3.- Procedimiento de acuerdo con los puntos 1 ó 2 caracterizado por el uso de tioéteres o sulfóxidos alifáticos con un número de átomos de carbono de  $C_{12}$  a  $C_{40}$ .

25  
4.- Procedimiento de acuerdo con los puntos 1 a 3 caracterizado por el uso de sulfuro de dio-octilo, sulfuro de di-laurilo, sulfuro de laurilciclohexilo, sulfuro de laurilestearilo, sulfuro de di-estearilo, sulfuro de laurilalilo, sulfuro de lauril-t-butilo, sulfuro de fenilestearilo, sulfuro de difenilo, tiodipropionato de dilaurilo, 1,2-di-tiolauriletano, 1,2,3-tritiolaurilpropano, tetralauriltetratiopentaeritrita, 1,6-di-t-butil-di-tiohexano, di-tiolauril-metano, acetondilaurilmercaptol, metilacetona-dioctilmercaptol, acetaldehido-dioctilmercaptol o sus correspondientes sulfóxidos.

30  
5.- Procedimiento de acuerdo con los puntos 1 a

289535



4 caracterizado por el empleo de mezclas de tioéteres y sulfóxidos tales que los componentes de las mezclas tienen la misma estructura con relación a los restos orgánicos R y R' o al número y disposición de los átomos de azufre.

5

6.- Procedimiento de acuerdo con los puntos 1 a 5 caracterizado porque en lugar de los tioéteres o sulfóxidos se usan sus isólogos de selenio.

10

7.- Procedimiento para la estabilización de polimerizados halogenados.

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

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

Madrid,

3 OCT. 1963

P. A.

Alberto de Elizacorta  
Por

289535