



27

PATENTE DE INVENCION.

ICI 64/8 - Case P 17.305.

Memoria Descriptiva 308618
sobre

"Procedimiento para la estabilización de un
polímero termoplástico que contenga cloro"

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa
sa, residente en Imperial Chemical House, Millbank,
Londres, S.W.1., Inglaterra.

Este invento se refiere a composiciones -
estabilizadas que comprendan polímeros que contengan cloro.

La mayoría de los polímeros que contienen
5. cloro, tienden a decolorarse a temperaturas elevadas,

308618



- por pérdida de cloruro de hidrógeno y formación de enlaces insaturados en la cadena polimera. Esta degradación va acompañada de una formación indeseable de color en la resina, En los intentos para reducir esta -
5. coloración que puede presentarse durante la fabricación del polímero a temperaturas elevadas, es corriente añadir uno o mas estabilizadores térmicos a las - composiciones polímeras. Los estabilizadores pueden - ser completamente orgánicos, por ejemplo urea o un de -
10. rivado de la misma, o algunos compuestos epóxido o - compuestos organo-fósforo, por ejemplo fosfitos orgánicos, o pueden ser o comprender compuestos metálicos; constituyen ejemplos comunes las sales u organo-derivados de estaño, cadmia, bario, cinc y plomo. Che -
15. vassus y de Broutelles, en su obra "La estabilización de los cloruros de polivinilo" (Ediciones Amphora, - Paris, 1.957) páginas 89-149 citan gran número de combinaciones estabilizadoras para cloruro de polivinilo. Además proporciona una lista de los productos de -
20. mas de 40 fabricantes.

En la industria constituye una creencia general, que se refleja perfectamente por Chevassus y de Broutelles, que los fosfitos orgánicos son eficaces como resultado de sus propiedades de quelación de -

25. metales, y se han propuesto muchas mezclas diferentes, de acuerdo con esta creencia, de estabilizadores que contienen metales y fosfitos orgánicos. Análogamente los compuestos epoxi, se usan esencialmente como accesorios en sistemas estabilizadores que contienen metales. Otros estabilizadores y combinaciones de -

30.



estos, los descubre Kainer en su obra "Polyvinyl - chlorit und Vinychlorid Mischpolymerisate" (Springer Verlag, Berlin 1.951, páginas 131 a 134) y Verity - Smith, British Plastics XXVII, Agosto 1.954, páginas 307-311.

5. Chevassus y de Broutelles, tratan con alguna extensión la teoría del sinergismo entre los estabilizadores de cloruro de polivinilo y proporcionan muchos ejemplos en las páginas citadas y a través del libro, de mezclas estabilizadoras que acusan el sinergismo. En cada caso, en la mezcla se halla presente un estabilizador que contiene metal.

10. En muchas circunstancias, por ejemplo cuando las composiciones fabricadas de polímero se destinan a ponerse en contacto con víveres, es conveniente asegurarse de que la composición del polivinilo es atóxica. En tales casos, se prefiere no utilizar como estabilizador un compuesto que contenga un metal, tal como plomo o estaño, y por tanto la elección de estabilizador se limita. En tales casos, es corriente emplear un estabilizador orgánico que contenga nitrógeno o azufre, por ejemplo α -fenil indol, etil- β -aminocrotonato, difenilurea o difeniltiourea. Aunque estos compuestos son estabilizadores adecuados para muchos fines, las composiciones polímeras que contienen cloro, estabilizadas con ellos, adolecen frecuentemente de un color bajo, después de someterse a temperaturas elevadas, salvo en los casos en que soporten éstas durante períodos de tiempo relativamente reducidos.

15.

20.

25.

30.



Estos estabilizadores, de acuerdo con Chevassus y de Broutelles, Kainer y Verity Smith, se utilizan normalmente en combinación con carbonato sódico o materiales inorgánicos análogos de reacción alcalina, y su uso se limita esencialmente a la estabilización de polímeros de emulsión, obtenidos por distintos fabricantes.

10. Un objeto de este invento es proporcionar composiciones sólidas que contengan polímeros que normalmente se degradan por evolución de cloruro de hidrógeno, que posean estabilidad mejorada a temperaturas elevadas y se hallen esencialmente libres de estabilizadores que contengan metales. Constituye otro objeto de una forma mas limitada de este invento, el hacer determinados estabilizadores nitrogenados prácticamente útiles en composiciones sólidas de cloruro de vinilo obtenidos por un procedimiento granular, y por tanto, aumentar la estabilidad térmica de dichas composiciones sólidas de polímero, a un valor comparable al acusado por las composiciones sólidas que contienen polímero obtenidos por un proceso de emulsión.

25. Se ha comprobado que estas mejoras en la estabilidad térmica de los polímeros que contienen cloro, puede obtenerse utilizando una combinación de determinados compuestos nitrogenados y ciertos compuestos organo-fósforo, en ausencia práctica de estabilizadores térmicos que contengan metal. Se ha comprobado también que las composiciones de compuestos íntimamente relacionados con aquellos a que este invento

3 0 8 6 1 8



- se refiere, no muestran mejora alguna en la estabilidad térmica, y en algunos casos, composiciones que contienen una mezcla de compuestos íntimamente relacionados con los de este invento, acusan una estabilidad térmica inferior a composiciones estabilizadas con los compuestos estabilizadores separados. Por "esencialmente libres de estabilizadores térmicos que contengan metales" no se excluyen pequeñas cantidades de por ejemplo, carbonato sódico u otros materiales inorgánicos de reacción alcalina, normalmente añadidos a polímeros de cloruro de vinilo obtenidos por el proceso de emulsión, o el estearato cálcico que se utiliza a menudo como lubricante para el polímero. El estearato cálcico, es un estabilizador térmico relativamente ineficaz. Sin embargo, se excluyen las sales u órgano-derivados de estaño, cadmio, bario, cinc o plomo.
- 5.
- 10.
- 15.

Por "sinérgicamente" se indica que el efecto de estabilización por una cantidad total dada de dos o mas compuestos, es superior a la obtenida por la misma cantidad de cada uno de los compuestos separados.

20.

De acuerdo con este invento, se proporcione una composición sólida que contiene (I) un polímero termoplástico que contenga cloro, que se degrada a temperaturas elevadas, por pérdida de cloruro de hidrógeno, y (II) a la vez, un estabilizador (a) constituido como mínimo por un estabilizador térmico orgánico para dichos polímeros, elegido de la clase constituida por ureas mono- y di-aromáticamente substituidas,

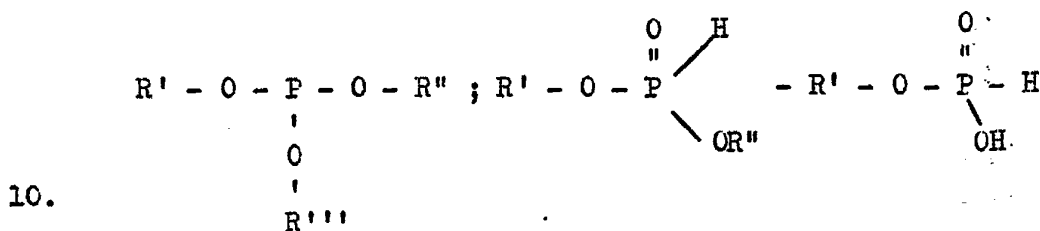
25.

30.

308618



5. y un estabilizador (b) constituido, por lo menos, por un estabilizador térmico de fosfito orgánico que comprenda como constituyente único elementos carbono, hidrógeno, fósforo oxígeno y/o azufre y, opcionalmente nitrógeno, en el que el fósforo se halla presente en por lo menos un grupo elegido de entre



15. y los tio-análogos de los mismos en los que R', R'' y R''' son grupos hidrocarburo iguales o distintos; la cantidad total de estabilizadores (a) y (b) juntos es de 0,1 a 5 partes por 100 partes de polímero en peso, y la composición está prácticamente libre de estabilizadores térmicos que contengan metal.

20. El polímero termoplástico que contenga cloro, puede ser un homopolímero o copolímero de, por ejemplo, cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno.

Puede ser también un polímero clorado, por ejemplo caucho clorado, cloruro de polivinilo clorado, polietileno clorado o polipropileno clorado, o un cloruro de caucho. Las composiciones sólidas en las que el polímero

25. termoplástico es un homopolímero de cloruro de vinilo, o un copolímero que contenga por lo menos el 70% en peso de cloruro de vinilo, por ejemplo un copolímero de cloruro de vinilo y acetato de vinilo, son muy adecuadas para la fabricación de objetos estructurales tales como planchas, inertes para una gran va-

30.



riedad de productos químicos, y de buenas propiedades para los agentes atmosféricos.

- El estabilizador (a) puede ser urea o tiourea aromáticamente substituida. El núcleo aromático puede estar substituido, por ejemplo, por grupos alquilo, halógeno y nitro. Sin embargo, se prefiere que el núcleo aromático sea un grupo fenilo insubstituido. Así, los compuestos preferidos son mono- y difenilurea, y mono- y difeniltiourea. En muchas aplicaciones, además de la estabilidad térmica, es conveniente la estabilidad contra la decoloración debida a la acción de la luz (a continuación denominada "estabilidad a la luz"). Se ha comprobado que aunque la monofenil urea y la difenil urea tienen un buen efecto estabilizador con respecto a la luz, el de la difenil-tiourea no es bueno. Así pues, cuando es importante la estabilidad a la luz, las ureas substituidas, se prefieren a las tioureas substituidas. Además, el empleo de compuestos que contenga azufre, por ejemplo difenil-tiourea como estabilizador (a) o tiofosfitos como estabilizador (b) en la composición, es indeseable en los casos en que esta puede ponerse en contacto con superficies que contengan plomo, aun en reducidas trazas, ya que puede dar lugar a una formación de color indeseable. Así pues, en general, se prefiere evitar el empleo de estabilizadores que contengan azufre. El estabilizador (a) preferido, es la monofenilurea, dado que proporciona composiciones de mayor estabilidad a la luz y una mejora accesoria en la estabilidad térmica con respecto a composicio-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- te o enlace entre dichos grupos, como por ejemplo en el difosfito de glicol tri-etilénico, cuya fórmula se indica anteriormente, o en los difosfitos de dialkil (u otro hidrocarburo) pentaeritritol, los difosfitos de tetra-alkil (u otro hidrocarburo) glicol alquilénico, los poli-fosfitos de glicerol, los tetrafosfitos de octa-alkil (u otro hidrocarburo) pentaeritritol, o los tiosfosfitos correspondientes. Constituyen ejemplos de fosfitos en los que el fósforo está presente en un sistema anular los que se mencionan en las Memorias norteamericanas Nº 2.893.961, 3.000.850, 3.010.941 y las Memorias Británicas nº 857.798, 855.484, 889.338, 907.877, 934.988, y 943.731.
5. Se prefiere que los grupos hidrocarbурados R', R'' y R''' sean insubstituidos y cada uno contenga por lo menos 5 átomos de carbono, dado que los estabilizadores (b) son en este caso relativamente involátiles. Por otra parte, aquellos en los que los grupos hidrocarbурados contienen cada uno mas de 20 átomos de carbono, pueden ser indeseables económicamente. Constituyen ejemplos de fosfitos adecuados:
10. fosfito mono- o di-laurilo, fosfito trihexílico, fosfito triheptílico, fosfito tricetílico, fosfito triisooctílico, fosfito tri-2-etil hexílico, fosfito trinonílico, fosfito triisodécílico, fosfito trilaurílico, fosfito tri-cetílico, fosfito triestearílico, fosfito trifenílico, fosfito neopentil diisodécílico, fosfito difenil 2-etilhexílico, fosfito fenil di(2-etilhexílico), fosfito di(nonilfenil) 2-etil
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

308618

27E



- hexílico, fosfito difenil isodecílico, fosfito di-isodecil fenílico, difosfito di-isodecil pentaeritritol, 2-isodeciloxi-5,5-di-isodecil-1,3,2-dioxafosforano y Fosfito tris(nonilfenílico). Se comprenderá, de acuerdo con los principios establecidos, que para aplicaciones no-tóxicas, el estabilizador (b) no debe contener residuos aromáticos que puedan formar fácilmente fenoles ni residuo aromático alguno de los que contenga ha de hallarse a un grado tal de alquilación, que los fenoles formados del mismo por hidrólisis constituyan un serio peligro.

La combinación preferida de estabilizadores (a) y (b), es una mezcla de monofenilurea y de fosfito tri-isodecílico.

15. En general se ha comprobado que, para ser efectivo, se requieren 0,05 partes del estabilizador (a) por 100 partes de resina y, análogamente, por lo menos 0,05 partes del estabilizador (b) que contiene fósforo. Generalmente se utiliza de 0,05 a 1 parte por 100 partes de resina, de cada aditivo, y no se observa en realidad aumento ulterior en muchos casos por la utilización de mas de 1 parte de estabilizador (a) o 2 partes de estabilizador (b), por 100 partes de resina.
- 20.
25. Para los mejores resultados en composiciones de polímero de cloruro de vinilo, se ha observado que deben utilizarse de 0,25 a 0,75 partes de estabilizador (a) y de 0,5 a 1,5 partes de estabilizador (b). Se prefiere utilizar los estabilizadores en relaciones de (a) a (b), comprendidas entre 1:1 y 1:3, especial-
- 30.

308E18



mente de 1:1,2 a 1:1,8. Una relación muy adecuada es de 1:1,5.

5. Cuando la resina termoplástica es cloruro de polivinilo, se ha comprobado en general que los productos de polimerización en emulsión proporcionan composiciones de mejor color que las que contienen los productos de polimerización granular.

10. Las composiciones sólidas de este invento, pueden contener también otros ingredientes tales como otros estabilizadores térmicos no-metálicos, estabilizadores para rayos ultravioleta pigmentos tales como dióxido de titanio, tintes, lubricantes, agentes anti-estáticos, plastificantes, cargas y ayudas para el tratamiento. Si se desea, pueden también hallarse presentes otros materiales polímeros.

20. Se ha comprobado, que con objeto de mejorar en mayor grado la estabilidad de las composiciones para la luz, es conveniente añadir una pequeña cantidad de óxido de magnesio. Las cantidades adecuadas son del orden de 0,1 a 10 partes por 100 partes de polímero, en peso, y en especial son útiles proporciones del orden de 0,4 a 5 partes por 100 partes de polímero, en peso.

25. Puede lograrse una mejora todavía superior en la estabilidad para la luz, añadiendo una pequeña proporción de estearato de magnesio, que además de actuar como agente de mejora de la estabilidad para la luz, actúa como lubricante de modo análogo al estearato cálcico pero, como éste, tiene una acción estabilizadora térmica muy pequeña o nula. Las cantidades

30.

308618



5. adecuadas de estearato de magnesio son del orden de 0,25 a una parte por 100 partes de polímero, en peso. Si la cantidad de estearato de magnesio se eleva por encima de 1 parte por 100 partes de polímero, en peso, en lugar de mejorar la estabilidad para la luz, se deteriora.

10. Los polímeros de cloruro de vinilo obtenidos por polimerización en emulsión, contienen con frecuencia y preferiblemente carbonato sódico u otro material inorgánico de reacción alcalina, como estabilizador, que con preferencia se añade en forma de latex.

15. Constituyen estabilizadores adicionales especialmente eficaces para los polímeros de cloruro de vinilo obtenidos por polimerización granular, los epoxi-compuestos, por ejemplo esteres epoxidizados de ácidos grasos y saturados, por ejemplo aceite de semilla de soja epoxidizado, o epoxi-estearato de butilo, u otros epoxi-compuestos mencionados por Chevassus y de Broutelles, Kainer o Verity Smith. Mediante el empleo de estos epoxi-compuestos, el color de dichos polímeros puede mejorarse hasta aproximarse al de los polímeros obtenidos por polimerización en emulsión. -

20. Esto constituye un resultado de gran valor. La cantidad de epoxi-compuesto utilizada, ha de mantenerse lo mas reducida posible, con preferencia inferior al 2,5% para reducir al mínimo la acción de reblandecimiento de estos compuestos sobre el polímero.

25.

30. Las composiciones sólidas, pueden prepararse de cualquier modo adecuado. Por ejemplo los estabiliza

3 0 8 6 1 8 27



5. dores pueden añadirse al polímero después de la polimerización, y antes de secar éste por pulverización o rociado, o pueden mezclarse con el polímero en seco - en un mezclador de gran velocidad, o pueden añadirse con el polímero en un mezclador Bambury, o en un molino.

10. En algunos casos, puede ser conveniente añadir los estabilizadores antes de la polimerización o durante ella. Por ejemplo, cuando el polímero es de cloruro de vinilo, los estabilizadores, en algunos casos, pueden añadirse o inyectarse en el autoclave o recipiente de polimerización, antes de esta o durante ella. Sin embargo, algunos compuestos inhiben o retardan la polimerización y por tanto solo han de añadirse al final de la misma. Por ejemplo, el fosfito de tri-isodecilo, obstaculiza el curso de la polimerización de cloruro de vinilo, y puede añadirse convenientemente al recipiente de reacción después de terminar dicha polimerización, e inmediatamente antes de que -

15. el polímero se retira del recipiente. La ventaja de añadir los estabilizadores en esta etapa y de este modo es que se dispersan mas íntimamente a través del polímero y sirven además para estabilizar éste durante las etapas posteriores de secado y la molturación

20. inicial o calandrado de dicho polímero.

25. Las composiciones preparadas de acuerdo con este invento, son especialmente útiles para la preparación de artículos en forma de láminas o planchas. - Por ejemplo las composiciones obtenidas de polímeros

30. de cloruro de vinilo son de uso especial para la ob -

308618



1965.

tención de materiales en plancha para el chapeado o revestimiento en edificios.

Este invento se aclara por los ejemplos siguientes en los que todas las partes son ponderales, salvo indicación en contra. Cada table contiene ensayos realizados en una masa de polímero. A causa de las inevitables variaciones entre una masa y otra, no es desde luego posible comparar los resultados de una serie de ejemplos con los de otra.

10. En todos los ejemplos se proporciona una cifra que representa el color de la plancha comprimida y el código o clave se indica a continuación.

15.	Paja pálido	1
	Paja	2
	Amarillo pálido	3
	Amarillo	4
	Marrón amarillento	5
	Marrón	6
20.	Negro	7

EJEMPLOS 1 a 5.-

En cada uno de los ejemplos siguientes, se preparó una lámina de los ingredientes identificados a continuación moliendo la resina y los demás componentes en un molino de dos rodillos, a 155/150°C durante 30 minutos y prensando a continuación el crepé resultante, a 175°C durante 15 minutos. La eficiencia del sistema estabilizador para cada fórmula, se determinó a continuación examinando el co

3 0 8 6 1 8



lor de la lámina resultante. Se observará que tanto - el periodo de molturación como el de prensado son inu- sitadamente prolongados y, por tanto, las condiciones constituyen un enérgico ensayo del sistema estabiliza-

5. dor.

Ejemplo nº	1	2	3	4	5
Polímero †	100	100	100	100	100
	partes	partes	partes	partes	partes
Estearato cálcio	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	partes	partes	partes	partes	partes
<u>Estabilizador:</u>					
difenilurea	0.5	-	-	1.25	0.5
	partes			partes	partes
fosfito de triso- decilo.		0.75	1.25	-	0.75
		parte	partes		parte
Código de color	6	5	4	7	1

† El polímero era un homopolímero de cloruro de vinilo preparado por un proceso de emul- sión y con un valor K de 56 ± 1.

EJEMPLOS 6 a 9.-

Los Ejemplos siguientes, se refieren a varios fosfitos. En cada caso se preparó una lá- mina por el método descrito en los Ejemplos 1 a 5, de 100 partes de un homopolímero de emulsión de cloruro de vinilo con un valor K de 56 ± 1, -

308618



29 ENE 1965

0,5 parte de difenilurea, 1,5 partes de estearato - de calcio, 0,5 parte de estearato de sodio y 0,75 - parte del fosfito.

Ejemplo Nº	Fosfito	Código de color
6	Ninguno	6
7	Fosfito de trinonilfenilo.	3
8	difosfito de di-isodecil pentaeritritol	2
9	fosfito de tri-isodecilo.	1

EJEMPLOS 10 a 14.-

5. En cada uno de los Ejemplos siguientes, se preparó una lámina con los ingredientes a continuación indicados, utilizando el procedimiento descrito para los ejemplos 1 a 3. La eficiencia del sistema estabilizador se dedujo del examen del color de la lámina obtenida,
- 10.

308618



1965

Ejemplo nº	10	11	12	13	14
Polímero ¹	100 partes	100 partes	100 partes	100 partes	100 partes
Estearato de calcio.	1.5 partes	1.5 partes	1.5 partes	1.5 partes	1.5 partes
Polietileno ²	1 parte	1 parte	1 parte	1 parte	1 parte
Estabilizador : difenilurea	0.5 parte	0.5 parte	0.5 parte	0.5 parte	0.5 parte
fosfito de tri- isodecilo		0.75 parte			
fosfito de difenil isodecilo			0.75 parte		
fosfito de trio- nil fenilo				0.75 parte	
difosfito de di- isodecilo pentaeritri- trol.					0.75 parte
Codigo de color	6	3	3	4	3

3 0 8 6 1 8 2 7



- 1 - El polímero era un homopolímero de emulsión de cloruro de vinilo, con un valor K de 56 ± 1 .
 - 2 - Polímero de etileno con un peso molecular -
5. medio de 1500.

EJEMPLO 15 a 24.-

- En estos Ejemplos, se prepararon una serie de composiciones moliendo 100 partes de cloruro de polivinilo de un valor K igual a 56 a 155/150°C, durante 30 minutos, en un molino de dos rodillos, con 1,5 partes de estearato de calcio y varios estabilizadores. El crepé resultante se comprimió a 175°C durante 15 minutos, y la eficiencia del sistema estabilizador se dedujo del exámen del color de la lámina resultante. Los estabilizadores usados en los Ejemplos 17-23 fueron una serie de ellos íntimamente parecidos a los de este invento. Los resultados figuran en la Tabla siguiente,
- 10.
- 15.

308618



Ejem- plo nº	Estabilizador nitrogenado		Estabilizador que contiene fosforo		Código de color de la lámina
	Tipo	Cantidad (partes)	Tipo	Cantidad (partes)	
15	difenil urea	0.5	-	0	6
16	-	0	fosfito de tri- isodecilo	0.75	5
17	melamina	0.5	id	0.75	5
18	octadecil urea	0.5	id	0.75	5
19	tri-isopropáno- lamina	0.5	id	0.75	5-6
20.	difenil urea	0.5	fosfito de di-2- cloroetilo	0.75	7
21	" "	0.5	tri-n-dimetilami- no-fenil-fosfina	0.75	7
22	" "	0.5	tri-n-butil-fos- fina.	0.75	7
23	" "	0.5	etil diclorofos- fina.	0.75	7
24	" "	0.5	fosfito de tri- isodecilo	0.75	1

Los distintos estabilizadores utilizados en los Ejemplos 17 a 23 son clásicos de los tipos que se han propuesto como estabilizadores térmicos en la técnica anterior. Estos Ejemplos muestran que las combinaciones de estos estabilizadores

3 0 8 6 1 8



no proporcionan la estabilidad térmica mejorada que demuestran las composiciones de acuerdo con este invento (Ejemplo 24). Desde luego se observa que los estabilizadores que contienen fósforo usado en los

- 5. Ejemplos 20 a 23, cuando se utilizan conjuntamente con difenilurea, proporcionan composiciones que tienen estabilidades térmicas inferiores a las composiciones preparadas utilizando difenilurea solamente.

EJEMPLOS 25 a 28.-

- 10. En estos Ejemplos, 100 partes de un cloruro de polivinilo de valor K igual 56, se molieron con 0,5 parte de óxido de magnesio y 1,5 partes de estearato cálcico, a 155-150°C, durante 5 minutos, el crepé resultante, se transformó en láminas por compresión a 175°C, durante 30 minutos.

El color de las muestras resultantes se comparó y los resultados se indican en la Tabla siguiente,

Ejem plo nº	Estabilizador nitrogenado		Estabilizador que contiene fósforo		Código de color de la lámina
	Tipo	Cantidad (partes)	Tipo	Cantidad (partes)	
25	difenil urea	0.5	fosfito de tri- nonilfenilo	0.75	1
26	urea	0.5	"	0.75	7
27	urea	0.5	-	0	6
28	difenil urea	0.5	-	0	5

308618



Parte del crepé resultante se comprimió a continuación durante 5 minutos a 175° para la formación de láminas planas. Las láminas se sometieron luego continuamente a la luz emitida desde un tubo fluorescente de 40 wattios Mazda "Universal", separado 152,4 mm de la lámina. Se midió el periodo necesario para la decoloración de las láminas; los resultados figuran en la tabla siguiente,

Ejemplo	Estabilizador nitro genado	Cantidad de óxido de magnesio (partes)	Tiempo para decolo rar
29	difenil urea	0	3 días
30	difenil urea	0.5	No se había decolora do después de mas de 208 días de ensayo.
31	monofenil urea	0	6 días
32	monofenil urea	0.5	No se había decolora do después de mas de 208 días de ensayo.

10. La muestra del Ejemplo 29, además de decolorarse se cubrió de partículas de polvo oscuras al cabo de 3 días de exposición. Sin embargo, con la muestra del Ejemplo 31, aunque se notó algo de decoloración al cabo de 6 días, no se observaron partículas de polvo oscuras después de 14 días de exposición. Las muestras de los Ejemplos 30 y 32 no se decoloraron ni acusaron partículas oscuras de polvo al cabo de mas de 208 días de empezar la exposición.

308618



Otras muestras de crepé se transformaron en láminas comprimiéndolas durante 45 minutos a -170°C. Se observó el color de las láminas resultantes. A causa del efecto protector de la carga blanca, no puede utilizarse el código o clave de colores antes indicado, en estos Ejemplos. Los resultados se indican en la tabla siguiente,

Ejemplo	Estabilizador nitrogenado	Color de la lámina prensada
33	difenil urea	crema muy palido
34	monofenil urea	blanco

EJEMPLOS 35 y 36.-

En estos ejemplos se prepararon láminas por el procedimiento descrito para los Ejemplos 1 a 3, de 100 partes de un polímero identificado a continuación, 1,5 partes de estearato cálcico, 0,5 partes de difenilurea, y 0,75 parte de fosfito de difenil isodecilo.

15.

Ejemplo nº	Pólimero	Código de color
35	cloruro de polivinilo emulsión	2
36	cloruro de polivinilo granular con valor de K=55	4

EJEMPLO 37.-

Una muestra, análoga al Ejemplo 36, pero sin fosfito presente proporcionó un grado de color 6 del código.



EJEMPLOS 38 a 52.- 3 08618

Se obtuvieron mejoras relativas análogas cuando las 1,5 partes de estearato cálcico de los Ejemplos 3 a 5, se substituyeron por:

- 5. (a) Ejemplos 38 a 40: 1 parte de estearato de estearil
- (b) " 41 a 43: 1 " " "
- y 0,5 parte de estearato sódico
- (c) Ejemplos 44 a 46: 0,5 parte de estearato sódico
- 10. (d) Ejemplos 47 a 49: 1 parte de polietileno de bajo peso molecular (AC 617 A, Allied Chemicals).
- (e) Ejemplos 50 a 52: 1 parte de palmi-ato de etilo.

EJEMPLOS 53 a 57.-

- 15. Por el procedimiento descrito para los Ejemplos la 3 (excepto que el tiempo de moltura - ción fué de 45 minutos en lugar de 30) se preparó una lámina de 100 partes de cloruro de polivinilo con un valor K de 55 obtenido por polimerización -
- 20. granular, 1,5 partes de estearato cálcico 0,5 parte de difenil-urea, 0,75 parte de fosfito de triisodecilo, y otros aditivos como se indica a continuación.

- 25. El código clave de color no es el utilizado en los primeros Ejemplos, dado que las muestras de polímero granular eran turbias u opacas, y las tonalidades diferían de las observadas con las muestras claras de polímero de emulsión;

- 30. El nº 1 corresponde a un amarillo muy pálido, y el 5 a un amarillo medio,

3 0 8 6 1 8



Ejemplo nº	Epóxido %	Código de color
53	ninguno -	5
54	estearato butiloepó- xido 1	4
55	" " 2	1
56	aceite de semillas soja epoxidizado 1	2
57	" " 2	3

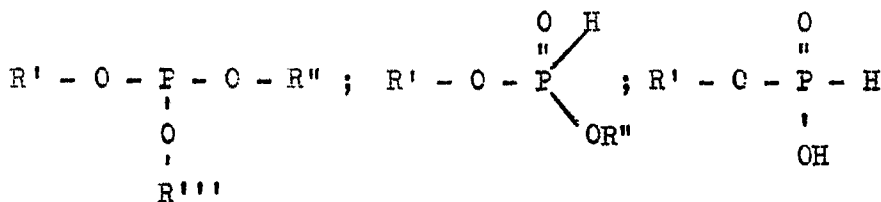
N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con fecha 27 de enero de 1.964 bajo el nº 3357/64 acogién-
5. dose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que congtituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años, en España -
10. "Procedimiento para la estabilización de un polímero -
15. termoplástico que contenga cloro", caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- "Procedimiento para la estabilización de un polímero termoplástico que contenga cloro" que se -
degrada a temperatura elevada por pérdida de cloruro -
30. de hidrógeno, caracterizado porque se emplean a la vez,



- un estabilizador (a) constituido por, como mínimo, un -
 estabilizador térmico orgánico para dichos polímeros -
 elegido de la clase constituida por ureas mono- y di-aro-
 máticamente substituidas, y tioureas mono- y di-aromáti-
 camente substituidas, y un estabilizador (b) constitui-
 do por lo menos, por un estabilizador térmico de fosfi-
 to orgánico que comprende como constituyente único ele-
 mentos carbono, hidrógeno, fósforo, oxígeno y/o azufre
 y, opcionalmente, nitrógeno, en el que el fósforo se ha
 lla presente en, por lo menos, un grupo elegido de en -
 tre



15. y los tio-análogos de los mismos, siendo R' y R'' y R''' si se hallan presentes, grupos hidrocarburo iguales o distintos; la cantidad total de estabilizadores (a) y (b) juntos, es de 0,1 a 5 partes por 100 partes de polímero en peso; y la composición está prácticamente libre de estabilizadores térmicos que contengan metal.

20. 2ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque se emplean por lo menos 0,05 partes de estabilizador (a), por 100 partes en peso de polímero.

25. 3ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª caracterizado porque se emplean por lo menos 0,05 partes de estabilizador (b), por 100 partes en peso de polímero.

30. 4ª.- Procedimiento según cualquiera de las

3 0 8 6 1 8



reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque se emplea menos de 1 parte de estabilizador (a) por 100 partes en peso de polímero.

5. 5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque se emplean menos de 2 partes de estabilizador (b) por 100 partes en peso del polímero.

10. 6ª.- Procedimiento según reivindicación 2ª caracterizado porque se emplean de 0,25 a 0,75 partes de estabilizador (a) por 100 partes en peso del polímero.

7ª.- Procedimiento según reivindicación 3ª caracterizado porque se emplean de 0,5 a 1,5 partes de estabilizador (b) por 100 partes en peso de polímero.

15. 8ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª caracterizado porque se emplean de 0,25 a 0,75 partes de estabilizador (a) y de 0,5 a 1,5 partes de estabilizador (b) por 100 partes en peso de polímero.

20. 9ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª caracterizado porque la relación ponderal de estabilizador (a) a estabilizador (b) en la composición, es de 1:1 a 1:3.

25. 10ª.- Procedimiento según reivindicación 9ª caracterizado porque la relación ponderal de estabilizador (a) a estabilizador (b) en la composición, es de 1:1,2 a 1:1,8.

11ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª caracterizado porque el estabilizador (a) es monofenilica urea.

30. 12ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, caracterizado porque el es-

3 0 8 6 1 8 2 7



tabilizador (a) es urea difenilica.

13ª.- Procedimiento según cualquiera de las -
reivindicaciones 1ª a 10ª, caracterizado porque el es-
tabilizador (a) es tiourea difenilica.

5. 14ª.- Procedimiento según cualquiera de las -
reivindicaciones 1ª a 13ª caracterizado porque el esta-
bilizador (b) es un fosfito orgánico en el que los úni-
cos elementos constitutivos son carbono, hidrógeno, fós-
foro y oxígeno.

10. 15ª.- Procedimiento según cualquiera de las -
reivindicaciones 1ª a 14ª, caracterizado porque cada -
uno de los grupos hidrocarbureados R' y R'' y R''', si
existen, contienen de 5 a 20 átomos de carbono.

15. 16ª.- Procedimiento según cualquiera de las -
reivindicaciones 1ª a 15ª, caracterizado porque el -
fosfito orgánico contiene solo un átomo de fosforo por
molécula.

20. 17ª.- Procedimiento según reivindicación 16ª,
caracterizado porque el fosfito es un fosfito tri-
quílico.

18ª.- Procedimiento según reivindicación 17ª,
caracterizado porque el fosfito es fosfito tri-isode-
cílico.

25. 19ª.- Procedimiento según reivindicación 17ª,
caracterizado porque el fosfito orgánico es fosfito -
tri-nonil-fenílico.

30. 20ª.- Procedimiento según cualquiera de las -
reivindicaciones 1ª a 19ª caracterizado porque el polí-
mero termoplástico que contiene cloro es un polímero
de cloruro de vinilo.

3 08618



JUN 1965

- 21^a.- Procedimiento según reivindicación 20^a -
caracterizado porque el polímero contiene por lo menos
70% en peso de unidades derivadas de cloruro de vinilo.
- 22^a.- Procedimiento según reivindicación 20^a a
5. 21^a, caracterizado porque el polímero de cloruro de vi-
nilo se obtuvo por un proceso de polimerización en ..
emulsión.
- 23^a.- Procedimiento según cualquiera de las ..
10. reivindicaciones 20^a a 22^a, caracterizado porque el po-
límero contiene también carbonato sódico.
- 24^a.- Procedimiento según cualquiera de las -
- reivindicaciones 20^a a 23^a, caracterizado porque el po-
límero contiene también estearato cálcico.
- 25^a.- Procedimiento según cualquiera de las -
15. reivindicaciones 20^a a 24^a, caracterizado porque el po-
límero contiene también óxido de magnesio.
- 26^a.- Procedimiento según reivindicación 25^a -
20. caracterizado porque el polímero contiene de 0,1 a 10
partes de óxido de magnesio por 100 partes en peso de
polímero.
- 27^a.- Procedimiento según reivindicación 26^a,
caracterizado porque el polímero contiene de 0,4 a 5
partes de óxido de magnesio por 100 partes de peso en
polímero.
25. 28^a.- Procedimiento según cualquiera de las -
- reivindicaciones 20^a a 27^a, caracterizado porque el po-
límero contiene también estearato magnésico.
- 29^a.- Procedimiento según reivindicación 28^a
caracterizado porque el polímero contiene de 0,25 a 1
30. parte de estearato magnésico por 100 partes de polímero.



308618

30ª.- "Procedimiento para la estabilización de un polímero termoplástico que contenga cloro"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta memoria consta de treinta hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

27 ENE 1965

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

J. GOMEZ ACEBO Y MODER