

Nº 5271
Case 2004.29
HL Case Nº 17511



1966

323052

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

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

formulada el 14 de Febrero de 1.966, con el núm. 323.052
en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de TENNECO CHEMICALS, INC, entidad norteamericana, establecida en 300 East 42nd Street, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE ESTABILIZADORES SOLIDOS DE FOSFITO RESISTENTES A LA HIDROLISIS, PARA COMPOSICIONES DE RESINAS DE HALURO DE VINILO"

=====

La presente invención se refiere a estabilizadores sólidos de fosfito orgánico, para resinas que contienen halógeno, y a un método para su producción. Se refiere además a composiciones resinosas sólidas que contienen estos estabilizadores.

323052

20



La industria, en rápida expansión, que utiliza resinas de haluro de vinilo ha creado la necesidad de disponer de estabilizadores que hagan a los artículos acabados de manufactura más útiles, más versátiles en sus aplicaciones, y más permanentes. Durante su fabricación para obtener hojas plásticas, cuerpos rígidos, y similares, por ejemplo, las resinas de haluro de vinilo se someten corrientemente a temperaturas elevadas. Las resinas así tratadas tienden a descomponerse algo, como lo pone de manifiesto el desarrollo de color. Esta descomposición es especialmente pronunciada cuando se vuelven a tratar porciones residuales aprovechadas de resinas, en aparatos que trabajan a temperaturas elevadas. Aún cuando la descomposición por calentamiento puede no perjudicar en grado apreciable a las propiedades físicas de las resinas, el descoloramiento restringe de forma importante su uso en muchas aplicaciones. Por tanto, se ha presentado la necesidad de disponer de composiciones estabilizadas de resina de haluro de vinilo, que puedan soportar, sin oscurecerse o deteriorarse de otra forma, el calentamiento a que pudieran ser sometidas durante el tratamiento, así como el posterior calentamiento prolongado de los productos acabados.

Además de tener buena estabilidad al calor, es necesario que las resinas de haluro de vinilo presenten poca o ninguna tendencia a disgregarse (plate-out) durante el tratamiento. La disgregación es el resultado de la separación de uno o más ingredientes, generalmente pigmentos y estabilizadores, de una composición de resina de haluro de vinilo, durante las diversas etapas de su trata-



miento, y la deposición de estos materiales sobre las superficies metálicas del equipo de tratamiento. Esta deposición puede provocar rayas o manchas en los productos acabados. También puede interferir con el paso de las hojas de un rodillo a otro, o con la separación del producto del molde, reduciendo así la velocidad de producción. Para que sean comercialmente útiles, las composiciones deben tener también buen color, claridad y estabilidad a la luz.

10 Los fosfitos orgánicos son muy usados, solos o en combinación con otros componentes estabilizadores tales como sales metálicas, para perfeccionar la estabilidad térmica de las resinas de haluro de vinilo, y su resistencia a la disgregación. Sin embargo, desgraciadamente, estos fosfitos son susceptibles a la hidrólisis, y tienden a perder parte de sus propiedades estabilizadoras cuando son expuestos a condiciones de humedad, incluso durante períodos de tiempo relativamente cortos.

20 Según la presente invención, se ha descubierto que se obtienen composiciones de resina de haluro de vinilo que tienen excelente estabilidad térmica y a la luz, y excelente resistencia a la disgregación, y que conservan estas propiedades incluso tras exposición prolongada a atmósferas húmedas, cuando se incorpora en las composiciones un estabilizador sólido que comprende un fosfito orgánico líquido, sorbido sobre un material de vehículo inerte y poroso, finamente dividido. Dado que estos estabilizadores de fosfito están en forma de polvos secos, tienen mejores características de manipulación que los fosfitos líquidos, por sí mismos, y se pueden incorporar más fácil

25

30



mente en las composiciones de haluro de vinilo.

En la práctica de la presente invención se puede usar cualquiera de los fosfitos orgánicos líquidos que se usan corrientemente como estabilizadores en las composiciones de resina de haluro de vinilo. Entre ellos se incluye una amplia variedad de fosfitos de alcohol secundario y terciario, fosfitos de arilo, y fosfitos de arilalcohol. Se puede usar un solo fosfito orgánico, o una mezcla de dos o más de estos compuestos. Los fosfitos preferidos son los fosfitos terciarios de arilalcohol, y los fosfitos de triarilo, en los que los grupos alcohol son grupos de cadena recta o cadena ramificada, que tienen de 2 a 18 átomos de carbono, y preferiblemente de 4 a 10 átomos de carbono, y los grupos arilo son grupos fenilo o grupos fenilo sustituido, en los que los sustituyentes son hidroxilo, halógeno, o grupos alcohol que tienen de 1 a 12 átomos de carbono. Entre estos fosfitos son ilustrativos los siguientes: fosfito de trifenilo, fosfito de tri-(p-terc-butilfenilo), fosfito de tridecilo, fosfito de difenilo butilo, fosfito de difenilo octilo, fosfito de difenilo decilo, fosfito de fenilo dibutilo, fosfito de fenilo di-2-etilbutilo, fosfito de fenilo dioctilo, fosfito de di-p-terc-octilfenilo 2-etilhexilo, fosfito de di-(nonilfenilo) 2-cloroetilo, fosfito de clorofenilo di-(beta-cloropropilo), fosfito de difenilo, fosfito de di-(hidroxifenilo), fosfito de dioctilo, fosfito de fenilo p-terc-butilfenilo, fosfito de fenilo hexilo, fosfito de clorofenilo n-decilo, fosfito de p-terc-butilfenilo butilo, fosfito de fenilo n-decilo, y similares.

Los estabilizadores sólidos de fosfito se pueden

323052



preparar fácilmente sorbiendo un fosfito orgánico líquido sobre un material de vehículo inerte y poroso, finamente dividido, usando el equipo usual de mezclado de sólidos y líquidos. Entre los materiales de vehículos adecuados se incluyen la sílice, silicato cálcico, silicato de magnesio, aluminosilicato sódico, alúmina, piedra pómez, y mezclas de los mismos. Generalmente se prefiere que el tamaño medio de partícula del sorbente, o material de vehículo, esté comprendido aproximadamente entre 0,01 y 25 micras. Se han obtenido resultados particularmente satisfactorios cuando el vehículo fue silicato cálcico que tenía un tamaño medio final de partícula de 0,02 a 0,07 micras.

Las cantidades relativas de fosfito orgánico líquido y vehículo inerte que se usan dependen mucho de las propiedades de sorción del vehículo. Generalmente se prefiere usar al menos 1 parte en peso de fosfito por cada parte en peso de material de vehículo. Cuando se usan más de 5 partes en peso de fosfito por cada parte en peso de vehículo, el estabilizador puede no tener la deseada forma pulverulenta seca. En la mayoría de los casos se usan de 2 a 4 partes en peso de fosfito líquido por cada parte en peso de vehículo inerte.

Los estabilizadores sólidos de fosfito de la presente invención se pueden usar como el único estabilizador en una resina de haluro de vinilo. Sin embargo, en la mayoría de los casos se usan en combinación con uno o más de los estabilizadores de sal metálica corrientemente usados, para formar composiciones de haluro de vinilo que se caracterizan por su excelente estabilidad térmica, estabilidad a la luz, resistencia a la disgregación, color, y

323052

9961 88



claridad.

Entre los estabilizadores de sal metálica que se pueden usar en los estabilizadores resistentes a la hidrólisis, de la presente invención, están las sales de bario, cadmio, estroncio, calcio, cinc, circonio, plomo y estaño de ácidos monocarboxílicos y alcohilfenoles. Entre los ácidos monocarboxílicos que se pueden usar en la preparación de estas sales se incluyen los ácidos monocarboxílicos saturados e insaturados que tienen de 2 a 22 átomos de carbono, y ácidos aromáticos tales como el ácido benzoico y los ácidos alcohilbenzoicos. Los alcohilfenoles útiles son aquellos que tienen uno o dos sustituyentes de cadena recta o cadena ramificada, cada uno de los cuales contiene de 4 a 12 átomos de carbono, tales como n-butilfenol, terc-octilfenol, n-dodecilfenol y dinonilfenol. Los estabilizadores preferidos de la presente invención contienen, además del componente fosfito orgánico:

a) una sal de bario de un alcohilfenol en el que el grupo alcohilo tiene de 4 a 12 átomos de carbono, o ácido alcanico que tiene de 6 a 18 átomos de carbono; y b) una sal de cadmio de un ácido alcanico que tenga de 6 a 18 átomos de carbono, ácido benzoico o ácido terc-butilbenzoico. Estos estabilizadores preferidos de sal metálica/fosfito orgánico contienen generalmente aproximadamente de 1 a 5 partes en peso de fosfito orgánico, de 1 a 5 partes en peso de la sal de bario, y de 1 a 5 partes en peso de la sal de cadmio, por cada parte en peso de material de vehículo.

Los estabilizadores de sal metálica/fosfito orgánico se pueden preparar por cualquier método convenient-



te. Por ejemplo, un estabilizador sólido de fosfito, que comprende un fosfito orgánico líquido sorbido sobre un material de vehículo inerte y poroso, finamente dividido, se puede combinar con las cantidades adecuadas de sales metálicas, y se puede añadir la mezcla resultante a la composición de resina de haluro de vinilo. Como alternativa, el fosfito orgánico líquido se puede mezclar con soluciones de los estabilizadores de sal metálica, en disolventes hidrocarbonados o de otro tipo, para formar una solución estabilizadora que luego es sorbida sobre el material de vehículo. Al eliminar el disolvente se obtiene un estabilizador seco en polvo de sal metálica/fosfito orgánico. En otra realización de la invención, el estabilizador sólido de fosfito, tal como aquí se define, y las sales metálicas, se añaden individualmente a la composición de haluro de vinilo. Si se desea, en estos estabilizadores de sal metálica/fosfito orgánico se pueden incluir otros componentes estabilizadores al calor y a la luz, por ejemplo alcoholes y fenoles polivalentes.

El uso de aproximadamente 0,5 a 8%, y preferiblemente de 1 a 4%, basado en el peso de la resina de haluro de vinilo, de estos estabilizadores sólidos de sal metálica/fosfito, en composiciones de resina de haluro de vinilo, proporciona unos productos que se caracterizan por su excelente estabilidad térmica y estabilidad a la luz, y excelente resistencia a la disgregación, y porque conservan estas propiedades incluso después de exposición prolongada a la humedad.

Las resinas de haluro de vinilo que se pueden usar en las composiciones de la invención son los produc-



tos resinosos que se obtienen por polimerización de un haluro de vinilo, en presencia o ausencia de un monómero copolimerizable. En el término "resina de haluro de vinilo", tal como aquí se usa, se incluyen los homopolímeros de haluro de vinilo, tales como policloruro de vinilo, polibromuro de vinilo, y policloruro de vinilideno, así como copolímeros tales como los formados por polimerización de un haluro de vinilo con un comonómero tal como acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, cloruro de vinilideno, estireno, metacrilato de metilo, fumarato o maleato de dialcoholo, y similares. Corriente y preferiblemente, el haluro de vinilo es el cloruro, pero también se puede usar el bromuro y el fluoruro. Los copolímeros útiles en la práctica de la presente invención son los preparados con al menos 70% de haluro de vinilo y hasta 30% de comonómero. La invención es aplicable también a las mezclas que contienen policloruro de vinilo en proporción principal, con una proporción secundaria de otras resinas sintéticas, tales como polietileno clorado, ésteres poliacrilato y polimetacrilato, y copolímeros de acrilonitrilo, butadieno y estireno, así como otras resinas termoplásticas en las que los fosfitos orgánicos se emplean corrientemente como estabilizadores.

En las composiciones estabilizadas de la presente invención se pueden usar cualquiera de los plastificantes usuales de las resinas de haluro de vinilo. Entre ellos se incluyen, por ejemplo, el ftalato de di-2-etilhexilo, sebacato de dibutilo, fosfato de tricresilo o fosfato de octilo difenilo. En general, el plastificante está presente en cantidad de aproximadamente 5 partes a 100



partes de resina. También pueden estar presentes en las composiciones resinosas estabilizadas otros estabilizadores al calor y a la luz, pigmentos, colorantes, cargas, extendedores, y similares, en las cantidades que se emplean corrientemente para los fines indicados.

Como se ha dicho, los estabilizadores sólidos de fosfito de la presente invención se pueden incorporar en las composiciones de resina de haluro de vinilo por cualquier método conveniente. Por ejemplo, los componentes individuales del estabilizador sólido, o una mezcla estabilizadora sólida, se pueden mezclar con la resina de haluro de vinilo, plastificante y otros ingredientes, a temperatura ambiente, y la mezcla resultante se amasa en rodillos, a de 93 a 205°C, durante el tiempo suficiente para formar una hoja homogénea. La composición estabilizada se puede retirar después de la amasadora, en forma de película u hoja del espesor deseado. Se puede usar como tal, o se puede someter a un tratamiento de pulido o abollonado.

La presente invención se ilustra más mediante los ejemplos que siguen. En los ejemplos, las partes y tantos por ciento son en peso, a no ser que se indique otra cosa.

Ejemplo 1

La eficacia de los estabilizadores sólidos de fosfito, de la presente invención, y su capacidad para resistir a la hidrólisis cuando se exponen a una atmósfera húmeda, se pusieron en evidencia por comparación de las propiedades de resinas de haluro de vinilo que los contie

323052

20



nen, con resinas que contienen los estabilizadores líquidos comparables de fosfito.

5 En la Tabla 1 se expone la composición de los estabilizadores usados en estos ensayos. Los estabilizadores A a D son estabilizadores sólidos preparados a partir de un fosfito líquido y un vehículo inerte finamente dividido, solos o en combinación con triisopropanolamina, un inhibidor de hidrólisis. Los estabilizadores E a H son estabilizadores de fosfito líquido. El estabilizador I es
10 un estabilizador sólido de fosfito, que contiene también sales metálicas estabilizadoras. El vehículo inerte usado en la preparación de los estabilizadores A a D e I fue Micro-Cel E, silicato cálcico hidratado sintético, que tiene un tamaño medio final de partícula igual a 0,02 micras.
15





Estos estabilizadores se evaluaron en composiciones de resina de haluro de vinilo, después de : a) almacenamiento en botellas muy bien tapadas, a 25°C, durante 9 días; o b) almacenamiento en recipientes abiertos, a humedad relativa del 100%, a 25°C, durante 9 días.

Los métodos usados para preparar y evaluar las composiciones de resina de haluro de vinilo estabilizadas, fueron los siguientes:

A 150 partes en peso de un homopolímero de cloruro de vinilo (Geon 101 EP) se añadieron 75 partes en peso de ftalato de di-2-etilhexilo, y una cantidad estabilizadora de uno de los estabilizadores de la invención. La mezcla resultante se mezcló a temperatura ambiente, y luego se cargó en una amasadora de dos rodillos, de velocidad diferencial, calentada por vapor de agua, cuya superficie se mantenía a una temperatura de 166°C. La mezcla se amasó durante 5 min, y luego se retiró de los rodillos, en forma de hoja de 1,14 mm de espesor.

Las clasificaciones de estabilidad térmica de las composiciones se determinaron situando unas probetas de 25,4 x 25,4 mm, que se habían cortado de las hojas amasadas, en una estufa con aire en circulación forzada, a 177°C, y retirando periódicamente las probetas, hasta que la degradación fue total, tal como lo indica el cambio de color. Se usó una escala numérica para indicar el color de las muestras, la clasificación 1 indicando ausencia de color, indicando el 2 una traza de color, indicando el 3 un amarillo ligero claro, indicando el 4 un amarillo, indicando el 5 un amarillo oscuro, indicando el 6 unos bordes negros, e indicando el 7 el negro.

323052



5 Los estabilizadores usados y las clasificaciones de estabilidad térmica de las composiciones, se indican en la Tabla 2 y Tabla 3. Las composiciones cuya clasificación se indica en la Tabla 2 son aquellas que contienen estabilizadores que han sido envejecidos en botellas muy bien tapadas, mientras que las indicadas en la Tabla 3 contenían estabilizadores que habían sido envejecidos en recipientes abiertos, a humedad relativa del 100%.



323052

20 ABR 1966

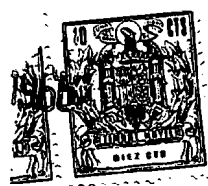


Tabla 2

Estabilidad térmica de composiciones que contienen estabilizadores envejecidos en botellas muy bien tapadas, a 25°C, durante 9 días

Ejemplo nº	Estabilizador	p% [⊕]	Color inicial	Color tras el número indicado en minutos a 177°C				
				15	30	45	60	90
2A	Estabilizador A estearato bórico/cádmico	1,33 2	1	1	2	2	2	2
2B	Estabilizador B estearato bórico/cádmico	1,33 2	1	1	2	2	2	3
2C	Estabilizador C estearato bórico/cádmico	1,33 2	1	1	1	2	2	2
2D	Estabilizador D estearato bórico/cádmico	1,33 2	1	1	1	2	2	2
2E	Estabilizador E estearato bórico/cádmico	1 2	1	1	1	1	2	2
2F	Estabilizador F estearato bórico/cádmico	1 2	1	1	1	1	2	2
2G	Estabilizador G estearato bórico/cádmico	1 2	1	1	1	1	2	2
2H	Estabilizador H estearato bórico/cádmico	1 2	1	1	1	2	2	2
2I	Estabilizador I	3,33	1	1	1	2	2	2

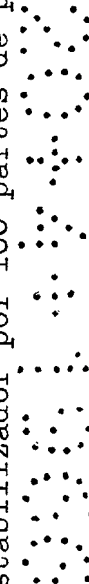
⊕ Partes de estabilizador por 100 partes de policloruro de vinilo

Tabla 2 (Continuación)

Estabilidad térmica de composiciones que contienen estabilizadores envejecidos en botellas muy bien tapadas, a 25°C, durante 9 días

Ejemplo nº	Estabilizador	p/p ^o	Color inicial	Color tras el número indicado de minutos a 177°C				
				120	150	180	210	240
2A	Estabilizador A estearato bórico/cádmico	1,33 2	1	3	3	4	6	7
2B	Estabilizador B estearato bórico/cádmico	1,33 2	1	3	3	4	6	7
2C	Estabilizador C estearato bórico/cádmico	1,33 2	1	2	3	4	6	7
2D	Estabilizador D estearato bórico/cádmico	1,33 2	1	2	3	4	6	7
2E	Estabilizador E estearato bórico/cádmico	1 2	1	2	3	3	6	7
2F	Estabilizador F estearato bórico/cádmico	1 2	1	2	3	3	6	7
2G	Estabilizador G estearato bórico/cádmico	1 2	1	2	3	3	6	7
2H	Estabilizador H estearato bórico/cádmico	1 2	1	2	3	3	6	7
2I	Estabilizador I	3,33	1	2	3	3	6	7

o Partes de estabilizador por 100 partes de policloruro de vinilo.



323052



20 ABR

Tabla 3

Estabilidad térmica de composiciones que contienen estabilizadores envejecidos en recipientes abiertos, con humedad relativa del 100%, a 25°C, durante 9 días

Ejemplo nº	Estabilizador	p/po	Color inicial	Color tras el número indicado de minutos, a 177°C				
				15	30	45	60	90
2J	Estabilizador A estearato bórico/cádmico	1,33 2	1	1	2	2	3	3
2K	Estabilizador B estearato bórico/cádmico	1,33 2	1	1	2	2	2	2
2L	Estabilizador C estearato bórico/cádmico	1,33 2	1	1	1	2	2	2
2M	Estabilizador D estearato bórico/cádmico	1,33 2	1	1	2	2	2	2
2N	Estabilizador E estearato bórico/cádmico	1 2	1	1	2	2	2	3
2O	Estabilizador F estearato bórico/cádmico	1 2	1	2	2	2	3	4
2P	Estabilizador G estearato bórico/cádmico	1 2	1	2	2	2	3	4
2Q	Estabilizador H estearato bórico/cádmico	1 2	1	1	2	2	2	2
2R	Estabilizador I	3,33	1	1	2	2	2	2

SECRET



Por los datos de las Tablas 2 y 3 se verá que la capacidad de los estabilizadores sólidos de fosfito de la presente invención, es decir, los estabilizadores A a D e I, para proteger de la degradación térmica a las composiciones de haluro de vinilo, no fue afectada de modo adverso por exposición prolongada a una atmósfera húmeda. Por otra parte, los estabilizadores con que se comparan, es decir, los estabilizadores E a H, que se habían expuesto a la humedad, fueron apreciablemente menos eficaces que aquellos que se habían almacenado en botellas muy bien cerradas.

Ejemplo 2

Un estabilizador líquido que contenía 5,6% de bario, como nonilfenato bórico, 3,0% de cadmio como 2-etilhexoato de cadmio, 1,0% de cinc como 2-etilhexoato de cinc, y 29% de fosfito de difenilo isooctilo en esencia mineral, fue sorbido sobre sílice porosa finamente dividida (Cab-O-Sil), en cantidad de 2,5 partes de estabilizador por cada parte de sílice, formando un polvo seco que fluía libremente. Cuando se evaluó como estabilizador, por el método descrito en el Ejemplo 1, este estabilizador sólido resultó ser un estabilizador eficaz, al calor y a la luz, para resinas de haluro de vinilo, y conservaba esta propiedad incluso después de exposición prolongada a la humedad.

Los términos y expresiones que se han empleado se usan como términos descriptivos, y no limitativos, y en el uso de tales términos y expresiones no se pretende excluir ningún equivalente de las características que se

muestran y describen, o partes de las mismas, pero se reconoce que se pueden hacer diversas modificaciones dentro del ámbito de la invención reivindicada.

5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 15 de Febrero de 1.965, bajo el número 432.884, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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

15 1.- Mejoras introducidas en la preparación de estabilizadores sólidos de fosfito resistentes a la hidrólisis para composiciones de resinas de haluro de vinilo que comprenden un fosfito orgánico líquido sorbido en un material de vehículo dividido finamente, poroso e inerte
20 elegido del grupo que consiste en sílice, silicato cálcico, silicato magnésico, aluminio silicato sódico, alúmina, piedra pómez y mezclas de ellos en la cantidad de aproximadamente una parte a cinco partes en peso de dicho fosfito orgánico líquido por parte en peso de dicho material de
vehículo.

24 2.- Mejoras introducidas en la preparación de



estabilizadores sólidos de fosfito resistentes a la hidrólisis para composiciones de resinas de haluro de vinilo que comprenden un fosfito orgánico líquido elegido del grupo que consiste en fosfitos secundarios y terciarios de alcoholilo, arilo y alcohol arilo, en el cual cada grupo alcoholilo tiene de 2 a 18 átomos de carbono y los grupos arilo son elegidos del grupo que consiste en fenilo, hidroxifenilo, clorofenilo y alcoholifenilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono en el grupo alcoholilo, sorbidos en un material de vehículo dividido finamente, poroso e inerte elegido del grupo que consiste en sílice, silicato cálcico, silicato magnésico, silicato aluminico sódico, alúmina, piedra pómez, y mezclas de ellos en la cantidad de dos partes a cuatro partes en peso de dicho fosfito orgánico líquido por parte en peso de dicho material de vehículo.

3.- Mejoras introducidas en la preparación de estabilizadores sólidos de fosfito resistentes a la hidrólisis para composiciones de resinas de haluros de vinilo que comprenden un fosfito orgánico líquido elegido del grupo que consiste en fosfitos secundarios y terciarios de alcoholilo, arilo y alcohol arilo, en el que cada grupo alcoholilo tiene de 2 a 18 átomos de carbono y los grupos arilo son elegidos del grupo que consiste en fenilo, hidroxifenilo, clorofenilo, y alcoholifenilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono en el grupo alcoholilo sorbido en silicato cálcico dividido finamente en la cantidad de 2 partes a 4 partes en peso de dicho fosfito líquido por parte en peso de silicato cálcico.

4.- Las mejoras de la reivindicación 3, en las



cuales el fosfito orgánico es fosfito de trifenilo.

5. Las mejoras de la reivindicación 3, en las cuales el fosfito orgánico es fosfito de difenilo decilo.

6.- Las mejoras de la reivindicación 3, en las
5 cuales el fosfito orgánico es fosfito de difenilo isoocti
lo.

7.- Mejoras introducidas en la preparación de
estabilizadores sólidos resistentes a la hidrólisis para
composiciones de resina de haluros de vinilo que compren-
10 den (1) un fosfito orgánico líquido elegido del grupo que
consiste en fosfitos secundarios y terciarios de alcoholi-
arilo y alcoholilarilo, en el cual cada grupo alcoholi tie-
ne de 2 a 18 átomos de carbono y los grupos arilo son ele-
gidos del grupo que consiste en fenilo, hidroxifenilo,
15 clorofenilo y alcoholifenilo que tienen de 1 a 12 átomos
de carbono en el grupo alcoholi; (2) una sal de bario ele-
gida del grupo que consiste en alcoholifenatos de bario en
el cual los grupos alcoholi tienen de 4 a 12 átomos de
carbono y sales de bario de ácidos alcanóicos que tienen
20 de 6 a 18 átomos de carbono; (3) una sal de cadmio de un
ácido elegido del grupo que consiste en ácidos alcanóicos
que tienen de 6 a 18 átomos de carbono, ácido benzóico, y
ácido butilbenzóico terciario; y (4) un material de vehí-
culo dividido finamente, poroso e inerte elegido del gru-
25 po que consiste en sílice, silicato cálcico, silicato mag-
nésico, silicato aluminico-sódico, alúmina, piedra pómez
y mezclas de ellos, en las cantidades de una parte a cin-
co partes en peso de dicho fosfito, una parte a cinco par-
tes en peso de dicha sal de bario, y una parte a cinco
30 partes en peso de dicha sal de cadmio por parte en peso de



dicho material de vehículo.

8.- Mejoras introducidas en la preparación de estabilizadores sólidos resistentes a la hidrólisis para composiciones de resina de haluro de vinilo que comprenden (1) un fosfito orgánico líquido, elegido del grupo que consiste en fosfitos secundarios y terciarios de alcohol, arilo, y alcohol arilo, en el cual cada grupo alcohol tiene de 2 a 18 átomos de carbono y los grupos arilo son elegidos del grupo que consiste en fenilo, hidroxifenilo, clorofenilo y alcoholfenilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono en el grupo alcohol; (2) una sal de bario elegida del grupo que consiste en alcoholfenatos de bario en que los grupos alcohol tienen de 4 a 12 átomos de carbono y sales de bario de ácidos alcanóicos que tienen de 6 a 18 átomos de carbono; (3) una sal de cadmio de un ácido elegido del grupo que consiste en ácidos alcanóicos que tienen de 6 a 18 átomos de carbono, ácido benzóico, y ácido butilbenzóico terciario; y (4) silicato cálcico finamente dividido en las cantidades de una parte a cinco partes en peso de dicho fosfito, una parte a cinco partes en peso de dicha sal de bario y una parte a cinco partes en peso de dicha sal de cadmio por parte en peso de silicato cálcico.

9.- Las mejoras de la reivindicación 8, en las cuales la sal de bario es estearato bórico y la sal de cadmio es estearato cádmico.

10.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones resinosas estables al calor y a la luz que comprenden una resina de haluro de vinilo y una cantidad estabilizadora al calor de un estabilizador de fosfito



sólido que comprende un fosfito orgánico líquido sorbido en un material de vehículo finamente dividido, poroso e inerte elegido del grupo que consiste en sílice, silicato cálcico, silicato magnésico, silicato aluminico sódico, alúmina, piedra pómez y mezclas de ellos en la cantidad de aproximadamente una parte a cinco partes en peso de dicho fosfito orgánico líquido por parte en peso de dicho material de vehículo.

11.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones resinosas estables al calor y a la luz, que comprenden una resina de haluro de vinilo y una cantidad estabilizadora al calor de un estabilizador de fosfito sódico que comprende un fosfito orgánico líquido elegido del grupo que consiste en fosfitos secundarios y terciarios de alcoholilo, arilo y alcohol arilo, en que cada grupo alcoholilo tiene de 2 a 18 átomos de carbono y los grupos arilo son elegidos del grupo que consiste en fenilo, hidroxifenilo, clorofenilo y alcoholifenilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono en el grupo alcoholilo sorbido en un material de vehículo finamente dividido, poroso e inerte elegido del grupo que consiste en sílice, silicato cálcico, silicato magnésico, silicato aluminico-sódico, alúmina, piedra pómez y mezclas de ellos en la cantidad de dos partes a cuatro partes en peso de dicho fosfito orgánico líquido por parte en peso de dicho material de vehículo.

12.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones resinosas estables al calor y a la luz que comprenden una resina de haluro de vinilo y una cantidad estabilizadora al calor de un estabilizador de fosfito

323052

20 ABR



sólido que comprende un fosfito orgánico líquido elegido del grupo que consiste en fosfitos secundarios y terciarios de alcoholilo, arilo y alcoholilarilo en que cada grupo alcoholilo tiene de 2 a 18 átomos de carbono y los grupos arilo son elegidos del grupo que consiste en fenilo, hidroxifenilo, clorofenilo y alcoholifenilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono en el grupo alcoholilo sorbido en silicato cálcico finamente dividido en la cantidad de dos partes a 4 partes en peso de dicho fosfito orgánico líquido por parte en peso de silicato cálcico.

13.- Las mejoras de la reivindicación 12, en las cuales el estabilizador comprende fosfito de trifenilo sorbido en silicato cálcico finamente dividido.

14.- Las mejoras de la reivindicación 12, en las cuales el estabilizador comprende fosfito de decilo difenilo sorbido en silicato cálcico finamente dividido.

15.- Las mejoras de la reivindicación 12, en las cuales el estabilizador comprende fosfito de isoctilo difenilo sorbido en silicato cálcico finamente dividido.

16.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones resinosas estables al calor y a la luz que comprenden una resina de haluro de vinilo y 0,5% a 8% basado en el peso de la resina de haluro de vinilo de un estabilizador sólido que comprende (1) un fosfito orgánico líquido elegido del grupo que consiste en fosfitos secundarios y terciarios de alcoholilo, arilo y alcoholilarilo en que cada grupo alcoholilo tiene de 2 a 18 átomos de carbono y los grupos arilo son elegidos del grupo que consiste en fenilo, hidroxifenilo, clorofenilo y alcoholifenilo que

323052



tienen de 1 a 12 átomos de carbono en el grupo alcoholo;
(2) una sal de bario elegida del grupo que consiste en al
hilfenatos de bario en la cual los grupos alcoholos tienen
de 4 a 12 átomos de carbono y sales de bario de ácidos al
5 canónicos que tienen de 6 a 18 átomos de carbono; (3) una
sal de cadmio de un ácido elegido del grupo que consiste
en ácidos alcanónicos que tienen de 6 a 18 átomos de carbo
no, ácido benzóico y ácido butilbenzóico terciario; y (4)
un material de vehículo finamente dividido poroso e iner
10 te elegido del grupo que consiste en sílice, silicato cálcico,
silicato magnésico, silicato aluminico sódico, alúmina,
piedra pómez y mezclas de ellos en las cantidades de una
parte a cinco partes en peso de dicho fosfito, una parte a
15 5 partes en peso de dicha sal de bario y una parte a cinco
partes en peso de dicha sal de cadmio por parte en peso de dicho
material de vehículo.

17.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones resinosas estables al calor y a la luz que comprenden una resina de haluro de vinilo y 1% a 4% basando sobre el peso de la resina de haluro de vinilo de un estabilizador sólido que comprende (1) un fosfito orgánico líquido elegido del grupo que consiste en fosfitos secundarios y terciarios de alcoholo, arilo, y alcohol arilo, en que cada grupo alcoholo tiene de 2 a 18 átomos de carbono y los grupos arilo están elegidos del grupo que consiste en fenilo, hidroxifenilo, clorofenilo, y alcohol fenilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono en el grupo alcoholo; (2) una sal de bario elegida del grupo que consiste en alcoholifenatos de bario en los que los grupos alcoholo tienen de 4 a 12 átomos de carbono y sales de bario

323052

20 ABR



de ácidos alcanóicos que tienen de 6 a 18 átomos de carbono; (3) una sal de cadmio de un ácido elegido del grupo que consiste en ácidos alcanóicos que tienen de 6 a 18 átomos de carbono, ácido benzóico y ácido butilbenzóico terciario; y (4) silicato cálcico finamente dividido en las cantidades de una parte a cinco partes en peso de dicho fosfito, una parte a cinco partes en peso de dicha sal de bario, y una parte a cinco partes en peso de dicha sal de cadmio por parte en peso de silicato cálcico.

10 18.- Mejoras como se indica en la reivindicación 17, en que la sal de bario en el estabilizador es es tearato bárico y la sal de cadmio en el estabilizador es estearato cádmico.

15 19.- Mejoras como se indica en la reivindicación 17 en las cuales el fosfito orgánico en el estabilizador es fosfito de trifenilo.

20.- Mejoras como se indica en la reivindicación 17 en que el fosfito orgánico en el estabilizador es fosfito de decilo deifenilo.

20 21.- Mejoras introducidas en la preparación de estabilizadores sólidos de fosfito resistentes a la hidró lisis, para composiciones de resinas de haluro de vinilo.

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

323052

20 ABR



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

Madrid, 20 ABR 1966

P. A.

Alberto de Ezaburu
Por Poder

G.D.S.