

2 ENE. 1968

P.- 34.517

Docket 102-SP

337423



Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años

a nombre de WESTON CHEMICAL CORPORATION :

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 104 E. 40 th Street, Suite 107, Nueva York,
N.Y., Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN ENVASE TRANSPARENTE
DE POLI (CLORURO DE VINILO) RIGIDO"

El presente invento se refiere a nuevos en -
vases de una resina rígida de cloruro de polivinilo.

Las resinas rígidas de policloruro de vini--
lo se estabilizan hoy normalmente con estabilizadores
que contienen estaño con el fin de obtener a la vez es
tabilidad y buena claridad. Los estabilizadores que con
tienen estaño presentan, sin embargo, propiedades tóxi-

5

337423



cas y no han sido aprobados para usos con alimentos.

5 También se ha propuesto usar estabilizadores de fosfito en resinas rígidas de cloruro de vinilo. El mejor de tales fosfitos es el fosfito de difenil-isooctilo. Sin embargo, cuando se emplea este fosfito, es esencial añadir sales de calcio y cinc, por ejemplo, estearato de calcio y estearato de cinc, así como un pigmento azul o verde para enmascarar el color. Además, no pueden obtenerse envases que tengan buena claridad.

10 En concordancia, es una finalidad del presente invento preparar botellas de resina rígida estabilizada de cloruro de vinilo que tengan una claridad óptima.

15 Otra finalidad es preparar unas botellas tales que sean adecuadas para usos con alimentos.

20 Todavía nuevos objetivos y la finalidad completa de la aplicabilidad del presente invento resultarán evidentes de la descripción detallada que se da aquí, después, debe entenderse, sin embargo, que la descripción detallada y los ejemplos específicos, aún cuando indican unas realizaciones preferidas del invento, se dan solamente a modo de información, puesto que diversos cambios y modificaciones dentro del espíritu y finalidad del invento resultarán evidentes de esta detallada descripción a los expertos en la técnica.

25 Se ha descubierto ahora que estos objetivos pueden ser alcanzados formando botellas de resina rígida de cloruro de vinilo utilizando como estabilizador ciertos fosfitos poliméricos hechos de bisfenol a hidrogenado (4,4'-isopropilideno diciclohexanol) y un fosfito de hidrocarbilo o fosfito de haloarilo terciarios.

30
27-4-67

337423

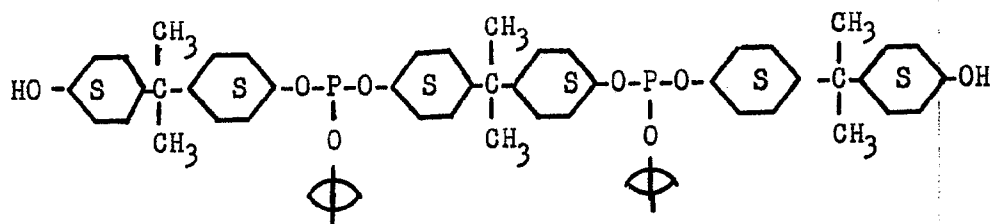


Los fosfitos poliméricos son sólidos y se preparan normalmente haciendo reaccionar dos moles de un fosfito de triarilo, por ejemplo, trifenilo (TPP) o similar, con tres moles de bisfenol A hidrogenado (HBPA).

5

De este sistema se extraen cantidades variables de fenol para proporcionar un mayor contenido de fósforo, mayores pesos moleculares y menores cantidades de grupos oxhidrilo libres. Así, haciendo reaccionar los 2 moles de TPP con 3 moles de HBPA y sacando 4 moles de fenol, se forma la primera unidad polimérica que tiene la siguiente fórmula:

10



15

Esta unidad se referirá de aquí en adelante como una Triada y se usará la letra "n" para designar el número de tales unidades Triada en la molécula del polímero.

20

Así, cuando n es uno como en la fórmula indicada, el peso molecular es 964, el contenido de fósforo es del 6,4% y el número de oxhidrilos es 116.

25

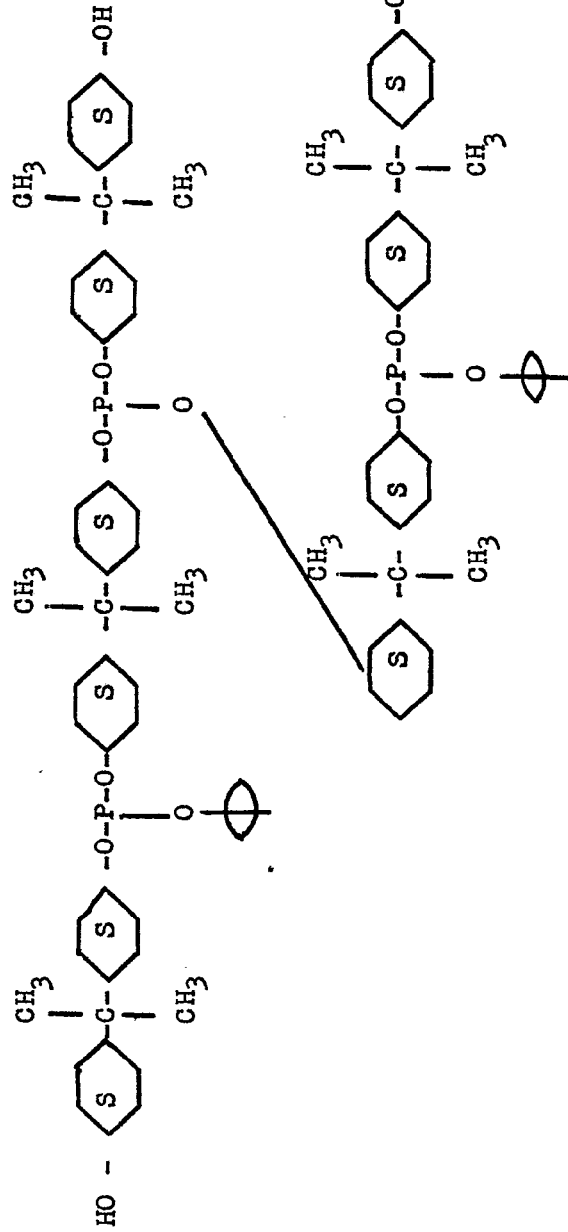
En el caso de que se quiten 4,5 moles de fenol (9 moles de 2 Triadas), la fórmula del producto es

27-467



9 MAY 1967

337423



27-4-67



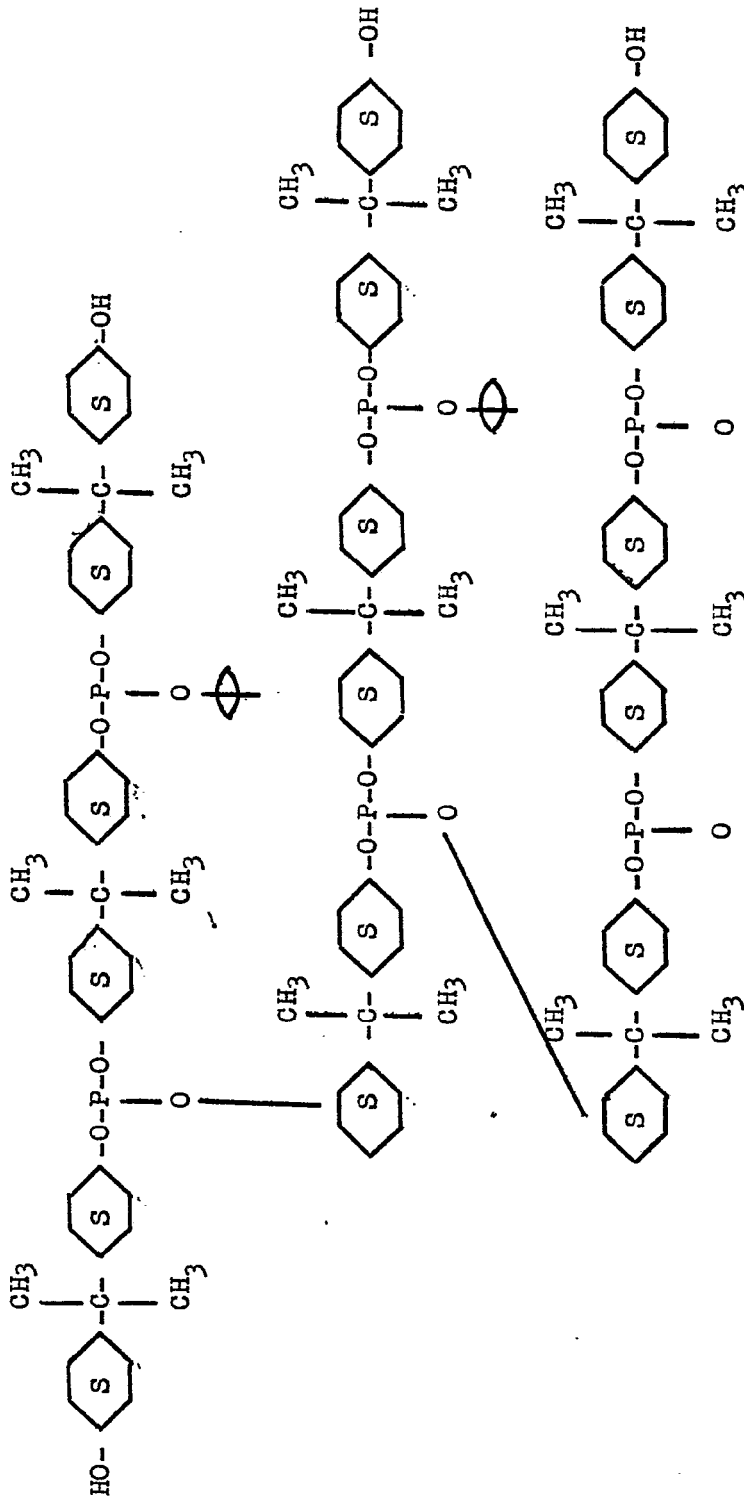
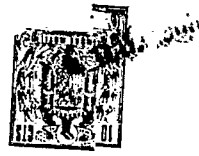
337423

que tiene un peso molecular de 1834, un contenido de fósforo de 6,7% y un número de oxhidrilos de 91.

Si se quitan 4,67 moles de fenol (14 moles de 3 Triadas), la fórmula del producto es

27-4-67

337423



24-4-67

337423



que tiene un peso molecular de 2704, un contenido de fósforo del 6,8% y un número de oxhidrilos de 82.

La siguiente tabla compendia los productos obtenidos haciendo reaccionar TPP con HBPA en la relación de 2 moles a 3 moles.

5

27-4-67

TABLA I

Triadas n	Fenoles que se extraen (moles) Total Por "n"	Peso mo- lecular del fósforo/ polímero molécula	Átomos de fósforo molécula	% de P	Grupos oxhidri- lo/molécula	Nº
1	4	964	2	6,4	2	116
2	9	1834	4	6,7	3	91
3	14	2704	6	6,8	4	82
4	19	3574	8	6,9	5	79
5	24	4444	10	7,0	6	76
6	29	5314	12	7,0	7	74
7	34	6184	14	7,03	8	72,8
8	39	7054	16	7,03	9	71,6
9	44	7924	18	7,04	10	70,8

337423



TABLA 1 (cont.)

Triadas n	Fenoles que se extraen (moles) Total Por "n"	Peso mole- cular del polímero	Atomos de fósforo/ molécula	% de P	Grupos oxhidri- lo/mó- lecule	Nº
10	49 4,89	8794	20	7,05	11	70,2
11	54 4,91	9664	22	7,05	12	69,7
12	59 4,91	10534	24	7,05	13	69,2
17	84 4,94	14884	34	7,1	18	67,8

337423





Los estabilizadores de fosfito preferidos tienen de 1 a 4 Triadas, lo más preferentemente, 3 Triadas.

El invento se comprenderá mejor en conexión con los dibujos en los que:

5 La figura 1 es una vista que muestra el moldeado por soplado de una botella de acuerdo con el invento; y

La figura 2 es una vista en planta de una botella preparada de acuerdo con el invento.

10 Con referencia más específicamente al dibujo, se extruye un parisón de policloruro de vinilo rígido que contiene como estabilizador 3 partes del producto de condensación del fosfito de trifenilo bisfenol. A hidrógenado que tiene un peso molecular de 2704 (el polímero que contiene 3 Triadas) y un contenido de fósforo del 6,8%. El parisón se coloca luego entre las secciones 4 y 6 del molde 8 de soplado. Las secciones 4 y 6 del molde se aplican luego como se muestra en la figura 1 para formar el molde 8 que tiene una cavidad 10 de una forma que corresponde a la botella que se ha de formar.

20 Después de cerrar el molde 8, se introduce aire a gran velocidad a través de la boquilla 12 a aproximadamente $2,8 \text{ Kg/cm}^2$ en el interior del parisón 2 para expandirlo hasta llenar la cavidad 10 del molde. El parisón todavía caliente de la extrusión, tenía una temperatura de alrededor de 176°C al comienzo de la operación de soplado. En el soplado del parisón para formar la botella, hubo una dilatación lateral de alrededor del 50%.

La botella 14 moldeada por soplado acabada

337423



5 se muestra en la figura 2. La botella era incolora y perfectamente transparente. La botella se llenó con cerezas 16 y se cerró con la tapa 18. La tapa puede ser de cualquier tipo convencional, por ejemplo, metal o plástico tal como poli clorulo de vinilo, melamina-formaldehido, polietileno , polipropileno.

10 Las botellas moldeadas por soplado se caracterizan por estar orientadas en dilatación por lo menos un 25% en por lo menos una dirección. El parison puede ser dilatado longitudinalmente durante la formación. En tal caso, la botella acabada está orientada biaxialmente. La orientación de dilatación es generalmente entre un 25 y un 200% aunque puede ser aún mayor.

15 También es posible moldear por inyección botellas de resinas de cloruro de vinilo estabilizadas de acuerdo con el invento aunque preferentemente se emplean botellas moldeadas por soplado.

20 Las botellas moldeadas por soplado del presente invento pueden ser usadas para envasar cerveza, vino, licor, leche, comida infantil, cacahuetes, palomitas de maíz, harina, mezcla para hornear, sopa, café instantáneo, café molido normal, verduras y frutas deshidratadas, aceitunas, cerezas, remolachas, melocotones troceados, detergentes (de ambos tipos, líquido y en polvo), perfume.

25 Las botellas de poli(cloruro de vinilo) estabilizado del presente invento son las primeras botellas transparentes de poli(cloruro de vinilo) que son inocuas como envases para alimentos.

30 Las resinas rígidas de cloruro de vinilo son

337423



5

10

15

20

25

30

27-4-67

preferentemente de la clase conocida como Tipo I, es decir, poli(cloruro de vinilo) y copolímeros de cloruro de vinilo con una cantidad menor de, por ejemplo, hasta el 15% de un monómero copolimerizable tal como el acetato de vinilo, cloruro de vinilideno, maleatos y fumaratos de alcohol, por ejemplo fumarato de dibutilo y maleato de dietilo, butirato de vinilo, acrilato de butilo, acrilato de metilo y otros acrilatos de alcohol, metacrilato de metilo y otros metacrilatos de alcohol, estireno, éter de etil-vinilo y otros éteres de vinilo, acrilonitrilo. Los copolímeros típicos incluyen cloruro de vinilo-acetato de vinilo (97:3 y también 85:15), cloruro de vinilo-acetato de vinilo-anhídrido maleico (86:13:1), cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno (95:5), cloruro de vinilo-acrilonitrilo (90:10).

También pueden emplearse resinas rígidas de cloruro de vinilo del Tipo II que son mezclas de poli (cloruro de vinilo) con 5 á 20% de cauchos del Tipo N, por ejemplo una mezcla de 90% de poli(cloruro de vinilo) con 10% de copolímero elastómero de butadieno-acrilonitrilo.

Como se ha indicado anteriormente, los estabilizadores se forman condensando 2 moles de bisfenol A hidrogenado con 3 moles de un fosfito terciario. Se detiene la reacción cuando un 65-78% de la cantidad teórica de fenol (o alcohol) derivado del fosfito terciario es extraído por destilación. El fosfito terciario preferido es el fosfito de trifenilo. Cuando se emplea el fosfito de trifenilo, se detiene preferentemente la reacción cuando el producto tiene un 6,3-6,9% de fósforo,

337423



más preferentemente alrededor de un 6,8%.

A menos que se indique otra cosa, todas las partes y porcentajes son en peso.

5 En lugar del fosfito de trifenilo, pueden usarse otros fosfitos de alcohol, arilo o haloarilo tales como fosfito de tri(2-metilfenilo), fosfito de tri(3-metil-fenilo), fosfito de tri(4-metil-fenilo), fosfito de tri(2-etilfenilo), fosfito de tri(2-isopropilo), fosfito de tri(p-nonilfenilo), fosfito de tri(p-dodecilfenilo),
10 fosfito de tri(2,4-di-metil-fenilo), fosfito de tri(2-clorofenilo), fosfito de tri(2-bromo-fenilo), fosfito de tri(4-t-butilfenilo), fosfito de tri decilo, fosfito de tri(2,4,5-triclorofenilo), fosfito de tri isodecilo, fosfito de tri octilo, fosfito de tri(alfa naftilo),
15 fosfito de difenil 4-metilfenilo, fosfito de difenil isodecilo, fosfito de diisodecil fenilo.

Se pueden usar mezclas de dos o más fosfitos terciarios para preparar estabilizadores que tengan dos o más grupos laterales. Así, usando una mezcla de
20 9 moles de bisfenol A hidrogenado, 3 moles de fosfito de trifenilo y 3 moles de fosfito de tri octilo y sacando fenol y alcohol octílico hasta que se formen tres Triadas, se ha obtenido un polímero que tiene aproximadamente 2 grupos fenilo y 2 grupos octilo. Según aumenta
25 el peso molecular del grupo alcohol, la proporción de grupos fenilo a grupos alcohol presentes en un polímero mezclado desciende debido al hecho de que el grupo fenilo resulta el más fácilmente extraído del fosfito.

30 La reacción se cataliza preferentemente con un 0,1-5% en peso del fosfito de trihidrocarbilo, de

337423



un fosfito de diarilo, un fosfito de dihaloarilo o de un catalizador alcalino tal como un alcoholato o fenolato de metal alcalino. Como ejemplos de catalizadores, puede usarse fosfito de difenilo, fosfito de didecilo, fosfito de fenil decilo, fosfito de di(2-metilfenilo), fosfito de di(4-dodecilfenilo), fosfito de di(2-clorofenilo), fosfito de di(2,4-dimetilfenilo), fosfito de di(4-bromofenilo), fosfito de dietilo, fosfito de dicitclohexilo, fosfito de dioctadecilo, fenolato de sodio, decilato de sodio, cresilato de potasio, etilato de sodio y octadecanolato de sodio. El fosfito de difenilo y los fosfitos de diarilo similares son los catalizadores preferidos.

EJEMPLO 1

Se mezclaron 2160 partes de bisfenol A hidrogenado, 1860 partes de fosfito de trifenilo y 24 partes de fosfito de difenilo y se sometieron a destilación a vacío. Las condiciones finales eran 205°C, y 74,8 cms. de vacío. Se sacaron 1140 partes de destilado. El residuo en el alambique fué una resina sólida transparente con un contenido de fósforo del 6,4%. Este producto es uno de los preferidos de acuerdo con el invento.

EJEMPLO 2

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 pero se continuó la destilación hasta que se recogieron 1271 partes de destilado. El residuo en el alambique fué una resina sólida transparente con un contenido de fósforo del 6,7%. Este producto es uno de los estabilizadores preferidos del presente invento.

337423



EJEMPLO 3

5 Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 pero se continuó la destilación hasta que se recogieron 1316 partes de destilado. El residuo en el alambique fué una resina sólida transparente con un contenido de fósforo del 6,8%. Este producto también es uno de los estabilizadores preferidos de acuerdo con el invento.

10 Los ejemplos anteriores son ilustrativos del modo de preparar los estabilizadores preferidos. La reacción , desde luego debe ser detenida antes de que se obtenga un polímero reticulado. Así, si se lleva la reacción hasta la conclusión, el producto obtenido es reticulado y tiene un contenido de fósforo del 7,98%, y se sacan 6 moles de fenol por cada 2 moles de bisfenol A hidrogenado que han reaccionado con 3 moles de fosfito de trifenilo. El producto también tiene un número de oxhidrilos extremadamente bajo. Como contraste, los estabilizadores del presente invento tienen números relativamente altos de oxhidrilos. Así, cuando el fosfito de trifenilo es el fosfito de partida, el producto tiene preferentemente un número de oxhidrilos superior a 75. Se ha descubierto que esto es muy importante. Los grupos oxhidrilo alcohólicos en los extremos de las Triadas actúan como puntos de estabilización.

25 Los estabilizadores sólidos del presente invento se amasan normalmente en el interior del poli (cloruro de vinilo) rígido a 150-155°C, aunque la temperatura puede ser tan alta como 175-185°C, usando una amasadora convencional de alta velocidad, por ejemplo , una velocidad periférica de 80-90 metros/minuto.

337423



Es esencial usar bisfenol A hidrogenado. Si este componente se reemplaza en parte por polipropileno, glicol, por ejemplo, la estabilidad del poli(cloruro de vinilo) rígido descende.

5 Como se ha indicado anteriormente, los estabilizadores del presente invento pueden ser usados solos con la resina rígida de cloruro de vinilo. Se usa normalmente un 0,5-5% del estabilizador sobre la base de la resina rígida del cloruro de vinilo, aunque se nota unamejora
10 en la estabilidad con tan poco como 0,1% ó tanto como 10% del estabilizador de fosfito polimérico sobre la base de la resina.

 Con frecuencia es deseable incluir aditivos convencionales en la composición, por ejemplo 0,5-2%
15 de un lubricante del molde tal como ácido esteárico, cera de parafina, aceite mineral, estearato de butilo, o poli-dimetil-siloxano (u otros lubricantes de silico-
na).

 Para óptimos resultados, a veces es también
20 deseable incluir un 0,1-5%, sobre la base de la resina rígida de cloruro de vinilo, de sales de ácidos grasos superiores polivalentes tales como estearato de calcio, estearato de cinc 2-etilhexoato de calcio, octoato de calcio, oleato de calcio, ricinoleato de calcio, mirista
25 to de calcio, palmitato de calcio, laurato de calcio, laurato de bario, estearato de bario, estearato de magnesio, laurato de cadmio, octoato de cadmio, estearato de cadmio, estearato de sodio, estearato de plomo, estearato de aluminio, etc. Desde luego, para usos en alimentación y farmacológicos la sal deber ser no-tóxica.
30

337423



Sales tales como el nonilfenolato de bario, octilfenolato de cadmio y otros estabilizadores convencionales de sal de fenol pueden ser también incluidos.

Con frecuencia es también deseable incluir un 0,1-5%, sobre la base de la resina rígida de cloruro de vinilo, de un compuesto epoxídico, Ejemplos de tales compuestos epoxídicos incluyen el aceite de semilla de soja epoxidado, aceite de manteca de cerdo epoxidado, aceite de oliva epoxidado, aceite de linaza epoxidado, aceite de castor epoxidado, aceite de cacahuete epoxidado, aceite de maiz epoxidado, aceite de madera epoxidado, aceite de semilla de algodón epoxidado, resinas de epiclorhidrin-bisfenol A (resinas de epiclorhidrin-difenilolpropano), óxido de fenoxi-propileno, óxido de butoxi-propileno, oleato de neopentileno epoxidado, epoxiestearato de glicidilo, alfa-olefinas epoxidadas, dióxido de di-ciclopentadieno, talato de butilo epoxidado, óxido de estireno, dióxido de dipenteno, glicidol, dióxido de vinil-cilcohexeno, éter glicidílico de resorcinol, éter glicidílico de hidroquinona, éter glicidílico de 1,5-dihidroxinaftaleno, ácidos grasos de aceite de linaza epoxidados, éter alil-glicidílico, éter butil-glicidílico, 4-(2,3-epoxi-propoxi) acetofenona, epóxido óxido de mesitilo, 2-etil-3-propil glicidamida, éteres glicidílicos de glicerina, pentaeritritol y sorbitol, y 3,4-epoxiciclohexanol-1, 1-dimetanol bis-9,10-epoxiestearato.

EJEMPLO 4

30 Poli(cloruro de vinilo)rígido Tipo I (vinili-
27-4-67 ta QYSJ) 100 partes

337423



Estearato de calcio-cinc (mezcla 1:1) 2 partes
Aceite de semilla de soja epoxidado (EPO) 3 partes
Acido esteárico (auxiliar de tratamiento) 0,5 partes
Fosfito polimérico del ejemplo 3 (6,8% de
5 fósforo) 0,5 partes

Esta mezcla fué extruída en forma de un pa-
risón y de él se moldeó por soplado una botella en el
modo descrito anteriormente. La botella era incolora
y perfectamente transparente. Se amasaron muestras de
10 3,17 mm. de grosor de la formulación usada en el ejem-
plo 4 a 150-155°C. Se observó una amarillez a los 13
minutos. Las muestras no eran negras a los 17 minutos
pero finalmente se volvieron negras a los 22 minutos.
Como contraste, cuando el fosfito polimérico del ejem-
15 plo 3 fué reemplazado en el ejemplo 4 por la misma
cantidad de fosfito de difenil-isooctilo obtenido co-
mercialmente, el poli(cloruro de vinilo) rígido empezó
a amarillear a los 3 minutos y era negro a los 12 mi-
20 nutos. Más aún, incluso la claridad inicial con el
fosfito de difenil-isooctilo era inferior a aquélla
con el fosfito polimérico.

EJEMPLO 5

Se moldeó por soplado una botella de poli
25 (cloruro de vinilo) rígido transparente, incoloro,
de una mezcla de 100 partes de Vinilita QYSJ y 2
partes del fosfito polimérico del ejemplo 3.

EJEMPLO 6

Se repitió el procedimiento del ejemplo 4

337423



reemplazando el fosfito polimérico del ejemplo 3 por el fosfito polimérico del ejemplo 2 para obtener una botella moldeada por soplado que era incolora y transparente.

5 Las botellas preparadas en los ejemplos 4-6 con-
tenían ingredientes no tóxicos y eran adecuadas para usos con alimentos. Además, no se necesitaron pigmentos verdes o azules para enmascarar un color indeseado.

10 Aunque se ha hecho referencia a envases trans-
parentes, incoloros, se comprenderá que esto no excluye la aplicación subsiguiente de letras o decoración bien en el interior o en el exterior del envase.

15 Es crítico que la polimerización se lleve al punto adecuado. Si se detiene la reacción demasiado pronto, por ejemplo, cuando se haya sacado el 50% del fenol teórico, el polímero tiene un color censurable. Este color se reduce progresivamente a medida que el contenido de fósforo del polímero va del 6,3% al 6,8%, usando fosfito de trifenilo como material de partida.

N O T A

20 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:

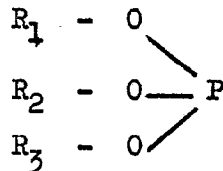
1.- Un procedimiento para preparar un envase -

337423

* 2



5 transparente de poli(cloruro de vinilo) rígido, que comprende mezclar con poli(cloruro de vinilo) rígido una composición estabilizadora que incluye el producto de condensación de dos moles de 4,4'-isopropilideno dicitclohexanol con tres moles de un fosfito de la fórmula



10 en la que R_1 , R_2 y R_3 están seleccionados del grupo consistente en alcoholo, arilo y haloarilo, llevándose dicha condensación hasta el punto en que se forma 65 a 78% de la cantidad teórica de compuestos monohidroxilados de las fórmulas R_1OH , R_2OH y R_3OH ; extraer la mezcla para formar un parisón; y moldear por soplado un envase a partir de
15 dicho parisón.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se da al envase la forma de una botella transparente moldeada por soplado.

20 3.- Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se hace al envase substancialmente incoloro.

25 4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R_1 , R_2 y R_3 son fenilo, siendo llevada dicha condensación hasta el punto en que el producto de condensación contiene un 6,3 á 6,9% de fósforo, y porque por lo menos un 25% del envase es orientado por estirado en una dirección.

337423



5.- Un procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el contenido de fósforo del producto de condensación es de 6,7 á 6,8%.

5

6.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto de condensación comprende esencialmente seis a nueve unidades de 4,4'-isopropilideno dicitclohexanol, 4 á 6 átomos de fósforo y 3 a 4 grupos fenilo colgantes, estando dispuestos dichas unidades y átomos en 2 á 3 Triadas, teniendo dicho polímero un peso molecular de aproximadamente 1834 a 2704.

10

7.- Un procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque dicho producto de condensación tiene 3 Triadas.

15

8.- Un procedimiento para preparar un envase transparente de poli(cloruro de vinilo) rígido.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

20

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

Madrid.

2 ENE. 1968

P.A.

Alberto de Eizaburu
P. A.

23-12-67

PBG.

337423



Fig. 1

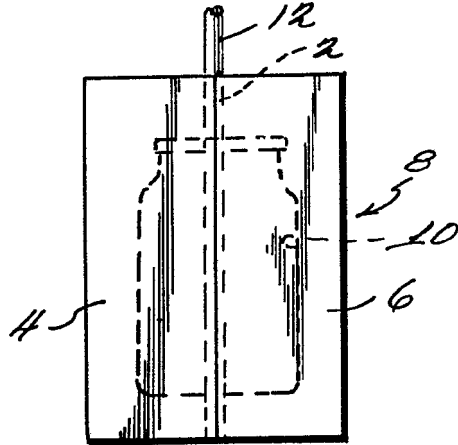
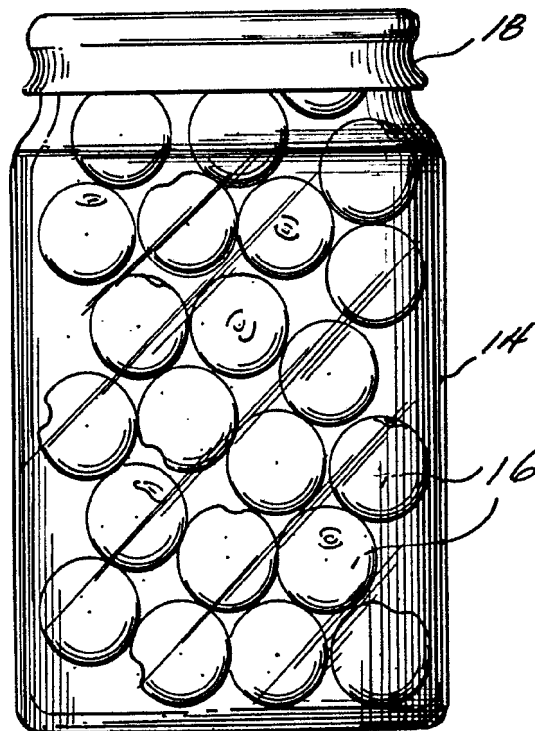


Fig. 2



Over