

17730  
EX-I



343279

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,  
sus territorios y plazas de soberanía, a  
favor de:

MONTECATINI EDISON S. p. A.

entidad italiana, domiciliada en Foro Bona  
parte 31, Milán, Italia, relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA ESTABILIZACION DE  
COMPOSICIONES POLIMERICAS".

=====

Inventores: Flaviano Glatti, Alberto Omacini y  
Gherardo Svegliado.

Prioridad: Solicitud de patente en Italia  
nº Verb. 19922 de fecha 7 julio 1966.



343271

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la estabilización a la luz y al calor de polímeros y/o copolímeros de cloruro de vinilo. Más particularmente

- 5. la invención se refiere a un procedimiento para mejorar la resistencia a la luz y al calor de composiciones poliméricas basadas en polímeros y/o copolímeros de cloruro de vinilo que contengan hasta 3% en peso de dióxido de titanio (o rutilio), en las cuales se utilizan generalmente sales
- 10. metálicas y particularmente derivados de plomo eventualmente en combinación con otros compuestos, tales como estabilizantes contra la luz y el calor. - - - - -

Se ha observado de hecho que debido al efecto de las radiaciones de la luz natural y artificial sobre los artículos manufacturados, obtenidos de gránulos rígidos o semi

- 15. rígidos de composiciones poliméricas basadas en cloruro de polivinilo que contienen dióxido de titanio y que están estabilizadas por medio de derivados de plomo, tales como por ejemplo estearato básico, aparece un color gris que es
- 20. tanto más profundo cuanto más fuerte es la radiación incidente y más rica es en rayos ultravioleta. - - - - -

Después de un estudio de las condiciones que causan este fenómeno de engrisecimiento del material y del efecto



343271

desplegado por los aditivos presentes en el gránulo rígido, fué posible ver que, en las composiciones basadas en cloruro de polivinilo, la unión de las sales de plomo con el dióxido de titanio ( $TiO_2$ ), que se halle normalmente en el mercado, daban siempre lugar a fenómenos cromáticos de grados más o menos intensos, pero que debían evitarse siempre, debido al efecto de las radiaciones de la luz natural y artificial. - - - - -

Así, es un propósito de esta invención el proveer un procedimiento para la estabilización a la luz y al calor de las composiciones poliméricas basadas en polímeros y/o copolímeros de cloruro de vinilo que contengan dióxido de titanio, en el cual procedimiento se utiliza como estabilizantes por lo menos un derivado de plomo, eventualmente en combinación con otros compuestos que tengan un efecto o acción estabilizante, siendo libre dicho procedimiento de las desventajas debidas a los fenómenos de engrisecimiento mencionados anteriormente. - - - - -

Este y aún otros propósitos se alcanzan por medio del procedimiento según esta invención, que prevé la estabilización a la luz y al calor de las composiciones poliméricas basadas en polímeros y/o copolímeros de cloruro de vinilo que contienen dióxido de titanio, utilizando, como estabilizante, por lo menos un derivado de plomo, eventualmente en combinación con otros compuestos con acción estabilizante, en el cual dicho dióxido de titanio, presente en cantidades por debajo del 3% en peso con respecto a la resina, se utiliza en mezcla con cantidades adecuadas de compuestos inorgánicos u orgánicos que contienen uno o más elementos



343271

elegidos del grupo constituido por aluminio, silicio, cerio, lantano, zinc, fósforo y similares. - - - - -

- En efecto: se ha hallado sorprendentemente que, según esta invención, las composiciones poliméricas estabilizadas por lo menos por una sal de plomo y que contienen dióxido de titanio mezclado con los aditivos como se ha especificado anteriormente están completamente libres del fenómeno de engrisecimiento incluso después de 400 horas de exposición de dicha composición a la lámpara de arco voltaico de un Weatherometer. - - - - -
- 5.
  - 10.

En el procedimiento según esta invención los compuestos de plomo a utilizar como estabilizantes pueden elegirse de una amplia gama de derivados orgánicos e inorgánicos de plomo. - - - - -

- 15.
- Son particularmente adecuadas para los fines de la invención las sales básicas de plomo, tales como por ejemplo sulfato, fosfito, estearato, ftalato, sulfosilicato, silicato y similares. - - - - -

- 20.
- Los compuestos inorgánicos que pueden utilizarse según la invención como aditivos para el dióxido de titanio se eligen de una amplia gama de sustancias. - - - - -

- 25.
- Resultan ser particularmente apropiados para este fin el sílice y la alúmina y eventualmente el dióxido de cerio, el óxido de lantano, el óxido de berilio, el óxido de zinc y otros similares. - - - - -

Se obtienen resultados particularmente favorables con

343271



dióxido de titanio que contenga sílice y alúmina, cada uno en cantidades mayores que 0,5% pero preferentemente entre 2 y 4% en peso, eventualmente en combinación con otros aditivos. - - - - -

5. Los dióxidos de titanio a utilizar en el procedimiento según esta invención pueden prepararse siguiendo técnicas diferentes; por ejemplo, es posible precipitar ventajosamente los mencionados óxidos sobre el dióxido de titanio por tratamiento con álcali de las sales solubles correspondientes. - - - - -

15. El procedimiento según esta invención se aplica ventajosamente para la estabilización al calor y a la luz de los polímeros de cloruro de vinilo así como de los copolímeros del mismo con monómeros copolimerizables con él, que contengan un alto porcentaje de cloruro de vinilo combinado químicamente, así como también de polímeros y/o copolímeros clorados de cloruro de vinilo. - - - - -

20. Otros propósitos y ventajas de esta invención se harán más evidente para los entendidos en la materia por medio del ejemplo siguiente, que se da en realidad para una mejor clarificación del concepto inventivo de esta invención. - -

EJEMPLO

25. Se prepararon diferentes mezclas compuestas por cloruro de polovinilo del tipo conocido en el mercado como SICRON 548 (marca de Montecatini Edison, Milán), de un estabilizan

343271

7 JUL.



te térmico o al calor del tipo conocido en el mercado como Mark WS/X (marca de Argus Chem. Co., U.S.A.), de un estabilizante térmico líquido del tipo epoxi conocido en el mercado como Drapex 3.2 (marca de Argus Chem. Co. U.S.A.), de

5. carbonato cálcico del tipo conocido en el mercado como Omya BSH (marca de Omya S.A., Francia), de estereato bibásico de plomo y de tipos diferentes de dióxido de titanio en mezcla con distintos aditivos. - - - - -

10. Para 100 partes en peso de cloruro de polivinilo se utilizaron:

0,3 partes en peso de  $TiO_2$  con aditivos ( $SiO_2$  y  $Al_2O_3$ )

1 parte en peso de estearato bibásico de plomo. - -

15. Las diferentes composiciones que contenían diferente tipo de dióxido de titanio, permaneciendo iguales los otros componentes, se sometieron a la acción de una lámpara de arco voltaico de un Weatherometer (teniendo la lámpara una intensidad de 86,5 cal/m<sup>2</sup>/h) y luego se determinó, para diferentes tiempos, el grado de engrisecimiento alcanzado. - - - - -

20.

En la tabla siguiente se registra la cantidad de  $SiO_2$  y  $Al_2O_3$  presente en los distintos tipos del dióxido de titanio, y el grado de engrisecimiento de la composición correspondiente a los diferentes tiempos de exposición. - - -

343271



T A B L A

SiO <sub>2</sub> % presente en el dióxido de titanio	0,1	0,66	2,66	3,52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % presente en el dióxido de titanio	1,31	1,36	2,97	3,11
Grado engrisecimiento después de 2 h exposición	gris negro	inalterado	inalterado	inalterado
Grado engrisecimiento después de 20 h exposición	" "	ligeramente gris	"	"
Grado engrisecimiento después de 80 h exposición	" "	gris	"	"
Grado engrisecimiento después de 400 h exposición	gris negro pardo	"	ligeramente gris	"

De los datos reseñados en la tabla se observará que los resultados más ventajosos pueden alcanzarse utilizando dióxidos de titanio que contengan respectivamente de 2,66 a 3,52% de SiO<sub>2</sub> y de 2,97 a 3,11% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. - - - - -

5. Se observará, en efecto, que sólo operando de este modo no habrá prácticamente variación de color después de 400 horas de exposición. - - - - -

Aunque el proceso de estabilización, objeto de esta invención, se ha descrito con referencia particular a composiciones poliméricas basadas en cloruro de polivinilo libres de plastificante o que contienen pequeñas cantidades de este último (gránulos rígidos), pueden obtenerse los mismos resultados ventajosos con composiciones poliméricas

10.

343271



que contengan hasta 20 partes de plastificante por 100 partes de resina. En este caso el fenómeno de engrisecimiento es de cualquier modo menos evidente y su intensidad disminuye con el incremento de la cantidad de plastificante. - - - - -

5.

De todos modos, tambien en este caso, cuando se opera según el procedimiento de la invención, es posible evitar completamente el fenómeno de engrisecimiento. - - -

N O T A

10. Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

15. 1.- Procedimiento para la estabilización de composiciones poliméricas, y particularmente para la estabilización contra la luz y el calor de composiciones poliméricas basadas en polímeros y/o copolímeros de cloruro de vinilo que contengan dióxido de titanio, utilizando por lo menos un derivado de plomo, eventualmente con otros compuestos, como estabilizante, caracterizado porque dicho dióxido de titanio se utiliza en forma de dióxido de titanio mezclado con compuestos inorgánicos u orgánicos que contienen uno o más de los elementos comprendidos en el grupo de elementos constituido por aluminio, silicio, cerio, lantano, berilio, fósforo, zinc y similares. - - - - -

20.

25. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos compuestos aditivos están formados por



343271

-7 JUL

una o más de las sustancias elegidas del grupo compuesto de sílice, alúmina, dióxido de cerio, óxido de lantano, óxido de berilio, óxido de zinc y compuestos similares. -

5. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho sílice y dicha alúmina están presentes cada uno en cantidades mayores que 0,5%, y preferentemente entre 2 y 4% en peso con respecto al dióxido de titanio. - - - - -

10. 4.- "PROCEDIMIENTO PARA LA ESTABILIZACION DE COMPOSICIONES POLIMERICAS". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de nueve hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, - 7 JUL. 1967

P. A. M. CURELL SUÑOL