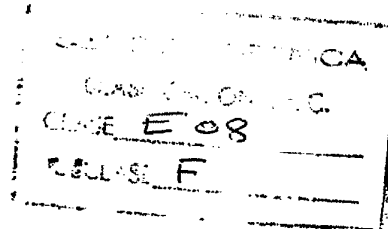


362051



**Memoria descriptiva**

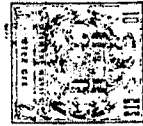
para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de BILLITON-M & T CHEMISCHE INDUSTRIE N.V.

entidad / de nacionalidad holandesa

con domicilio en 19 Louis Couperusplein, La Haya, Holanda.

por: " UN PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR RESINAS QUE CONTIENEN POLI(CLORURO DE VINILO)"(Clase Internacional C08f)



La presente invención proporciona composiciones estabilizadas que contienen poli(cloruro de vinilo), las cuales poseen características de olor aceptables y son adecuadas para utilización en el empaquetado de alimentos.

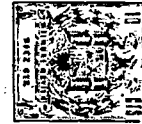
5 Las resinas que contienen poli(cloruro de vinilo) se mezclan con una composición estabilizadora que contiene S,S' -bis-(alcoholmercaptoacetato) de di(n-octil) estaño y un maleato de di(n-octil)estaño, en una relación comprendida entre 1:3 y 4:1, para formar las antes mencionadas composicio-  
10 nes estabilizadas.

La necesidad de estabilizar composiciones de poli(cloruro de vinilo) para impedir la degradación de la resina ocasionada por el calor y el envejecimiento se ha reconocido desde largo tiempo en la técnica. El problema  
15 de la estabilización ha sido particularmente perjudicial en la fabricación de productos rígidos y semi-rígidos que se elaboran a temperaturas relativamente altas. Tales resinas se han estabilizado empleando diversos compuestos de organo-estaño como estabilizadores efectivos.

20 Las resinas que contienen poli(cloruro de vinilo) han tenido generalmente sólo un empleo limitado en el empaquetado de alimentos, si bien poseen muchas características que las señalan como deseables para tal uso. Estas características de facilidad incluyen su precio reducido, sus  
25 características de facilidad de elaboración, resistencia, idoneidad para la preparación de productos con colores atractivos que pueden ser total o parcialmente transparentes, y la aptitud para preparar productos claros que aúnan la transparencia con una claridad excelente, es decir,  
30 productos claros semejantes al vidrio. A pesar de la ade-



5 cuabilidad de las resinas de poli(cloruro de vinilo) para  
uso en el empaquetado de alimentos y de la conocida caren-  
cia de toxicidad de los componentes polímeros de las resi-  
nas, éstas han tenido sólo un uso limitado en el empaque-  
tado de alimentos debido a los informes existentes sobre  
la toxicidad de los estabilizadores más efectivos de poli  
(cloruro de vinilo), y particularmente de los estabilizado-  
res de alcoholo inferior-estaño. Este problema es particu-  
larmente difícil de resolver con las formulaciones rígidas  
y semi-rígidas que requieren los estabilizadores de organo-  
estaño en concentraciones relativamente altas, p. ej. supe-  
riores al 1% y preferiblemente del orden de 2-3%. El proble-  
ma ha venido a acumularse con la característica del mal  
olor de los estabilizadores más activos de organo-estaño  
es decir, de los compuestos sulfurados de organo-estaño  
que tienen olores que se asemejan a los de los mercaptados  
de que se trate. Los estudios de toxicidad de compuestos  
de organo-estaño han indicado que los compuestos de octi-  
lestaño son relativamente no-tóxicos. Estudios extensos  
recientes han determinado que las resinas que contienen po-  
li(cloruro de vinilo) se pueden estabilizar con compuestos  
especificados de dioctilestaño para producir resinas que  
tienen características no-tóxicas suficientes para ser  
aprobadas para utilización en el empaquetado de alimentos.  
La posibilidad de producir una resina estabilizada no-tóxi-  
cas que contiene poli(cloruro de vinilo) empleando un com-  
puesto como especificado estabilizador depende no sólo de  
la baja toxicidad del compuesto estabilizador, sino también  
de la cantidad del compuesto estabilizador que pueda ser  
extraída de la resina en las condiciones de lixiviación que



prevalen en muchos envases de los alimentos. Las composiciones alimenticias o ingeridos como tales, p. ejemplo, los aceites, pueden lixiviar el estabilizador del envase. Los estabilizadores útiles para el empaquetado de alimentos deben caracterizarse por una pequeña o nula extractabilidad en las condiciones de servicio consideradas, y deben ser no-tóxicos en las cantidades que pueden ser extraídas.

Recientemente se han desarrollado resinas no-tóxicas y estabilizadas que contienen poli(cloruro de vinilo)

Una de tales resinas estabilizadas utiliza S,S' -bis(isoocetilmercaptoacetato) de di(n-octil)estaño. Aunque tales composiciones son efectivas y útiles en ciertas ocasiones, se caracterizan por un olor a azufre. Este olor es particularmente apreciable en recipientes cerrados tales como botellas, en los cuales el alimento (líquido o sólido) contenido en el recipiente puede absorber el olor, impartiendo un olor y un sabor indeseables al alimento. Las resinas estabilizadas con este mercaptoacetato tienden a formar un producto ligeramente amarillo cuando se extruyen y se moldean por soplado a temperaturas elevadas. Otra resina estabilizada que contiene poli(cloruro de vinilo), destinada a empaquetado de alimentos utiliza maleato de di(neoetil)estaño como estabilizador. Aunque tales composiciones son útiles en muchos casos, presentan la desventaja de que es también difícil obtener resinas estabilizadas claras que posean el alto grado deseable de transparencias y claridad. Las composiciones poseen también un olor asociado a las mismas, que se ha considerado indeseable en algunos casos. De acuerdo con esto, existe una necesidad de estabilizadores de PCV que proporcionen composiciones estabilizadas que



contengan poli(cloruro de vinilo) de calidad superior, adecuadas para uso en el empaquetado de alimentos, que sean no-tóxicas y que no presenten características de olor indeseable.

5                   La presente invención proporciona composiciones de resina no-tóxicas y estabilizadas que contienen poli(cloruro de vinilo), que tienen características de olor deseable, constituídas esencialmente por un homopolímero o copolímero de cloruro de vinilo. Las composiciones de resina se estabilizan con una cantidad comprendida entre 0,5% y 3%, y preferiblemente como mínimo un 1%, obteniéndose los resultados óptimos entre 2% y 3%, en peso, basado en la cantidad de polímero en la composición de resina, de una composición estabilizadora constituída por (i) S,S'-bis (alcohilmecaptoacetato) de di(n-octil)estaño, que tiene la fórmula  $(n-C_8H_{17})_2-Sn(SCH_2COOR)_2$ , donde R es un grupo alcohilo que contiene entre 1 y 12 átomos de carbono, y (ii) maleato de di(n-octil)estaño, estando comprendida la relación de dicho mercaptoacetato a dicho maleato entre 1:3 y 4:1.

15                   Para la mayor parte de las condiciones de servicio, la relación óptima es 1:1, con una variación aproximada de un 10% en más o en menos. Para composiciones de resina que requieran elaboración a temperatura elevada, particularmente con acceso limitado de aire, p. ejemplo, materiales extruídos y moldeados, las relaciones preferidas del mercaptoacetato al maleato están comprendidas entre 1:1 y 3:1. Los envases de alimentos preparados a partir de películas se estabilizan preferiblemente con una composición que tiene una relación entre 1:3 y 1:1. La relación



óptima para la fabricación de botellas por el procedimiento de moldeo por soplado es 3:2.

Las resinas utilizadas para producir los envases que se estabilizan de acuerdo con la presente invención  
5 contienen al menos un homopolímero o copolímero de cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno. Los copolímeros son los formados por la copolimerización del cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno con otros monómeros etilénicamente insaturados. Estos incluyen acrilatos tales como ácido acrílico, acrilato de etilo, nitrilo acrílico, etc., monómeros  
10 vinílicos tales como estireno, acetato de vinilo, etc., maleatos tales como ácido maleico, anhídrico maleico, ésteres de maleato, etc., y monómeros olefínicos tales como etileno u propileno. El término "resina" que contiene poli(cloruro de vinilo) tal como se emplea aquí, se refiere a resinas que contienen un homopolímero o copolímero en el que  
15 el componente fundamental es cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno.

Las resinas preferibles que contienen cloruro de vinilo para uso en la fabricación de resina estabilizada para propósitos de empaquetado de alimentos son poli(cloruro de vinilo), copolímeros cloruro de vinilo-acetato de vinilo, copolímeros cloruro de vinilo-ácido fumárico, copolímeros cloruro de vinilo-ácido maleico, copolímeros  
20 cloruro de vinilo-propileno, y copolímeros cloruro de vinilo-etileno.

Los S, S' -bis)(alcoholmercaptoacetatos) de di(n-octil)estaño tienen la fórmula siguiente:  $(\underline{n}\text{-C}_8\text{H}_{17})_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COOR})_2$  donde R es un grupo alcohol que tiene de  
30 uno a doce átomos de carbono, y preferiblemente un grupo



alcohilo que tiene de seis a diez átomos de carbono. Estos incluyen el metilmercaptoacetato, el butilmercaptoacetato, el hexilmercaptoacetato, y el laurilmercaptoacetato, el n-octilmercaptoacetato, el isooctilmercaptoacetato, y el laurilmercaptoacetato. Se prefieren los octilmercaptoacetatos.

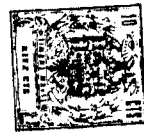
El mercaptoacetato particularmente preferido es el S.S'-bis(isooctilmercaptoacetato) de di(noctil)estaño. El producto comercial puede ser el compuesto puro o puede ser una composición preferida que contenga entre 94,8% y 98,2% en peso, y preferiblemente entre 96% y 97,4% de S,S'-bis(isooctilmercaptoacetato) de di(n-octil)estaño; entre aproximadamente 1,8% y 5%, y preferiblemente entre aproximadamente 2,3% y 4% de un total de S.S', S'-tris(isooctilmercaptoacetato de mono-n-octilestaño y S-isooctilmercaptoacetato de tri(n-octilestaño y S-isooctilmercaptoacetato de tri(n-octil)estaño, constituyendo preferiblemente el mono-compuesto la totalidad o la mayor parte de dicho total de los mono- y tri-compuestos; hasta 0,15% de S,S'-bis(isooctilmercaptoacetato) de di(2-etilhexil)estaño; hasta un total de 0,1% de todos los restantes compuestos de organo-estaño; y no más de diez partes por millón de un total de arsénico, antimonio y plomo. Esta composición contiene entre 15,1% y 16,4% en peso, preferiblemente aproximadamente 15,9% de estaño; entre 8,1% y 8,9% de azufre. La composición, un líquido, pesa aproximadamente 1,07 lt. Tiene una densidad relativa de 1,07 aproximadamente. Tiene un contenido máximo de cloro de 0,5%, un punto de fluidez crítica inferior a 20°C. Es un líquido ligeramente amarillo que posee un número Gardner de 3 aproximadamente.

El maleato de di(n-octil)estaño tiene la fórmula



la nominal  $(n-C_8H_{17})_2SnC_4H_2O_4$   $x$ , donde  $x$  es un número entero y es como mínimo 1. El maleato preferido es un polímero en el que  $x$  tiene un valor medio comprendido entre 2 a 4. Este polímero preferido se prepara disolviendo anhídrido maleico en un disolvente hidrocarbonado tal como heptano a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 54,4º y 82,2º C. Se añade luego una composición de óxido de di(n-octil)estaño que contiene entre aproximadamente 95% y 99% de dicho óxido y no más de 5% de un total de ácido n-octil-estannico y óxido de bis(n-octil)estaño) y se mantiene a temperaturas comprendidas aproximadamente entre 65,6º y 93,3º C, durante media hora; se enfría el producto y se obtiene una composición que contiene aproximadamente 95% del polímero maleato de di(n-octil)estaño, en el que  $x$  está comprendido entre 2 a 4. El 5% restante de la composición es esencialmente el mono- y/o tri-compuesto correspondiente, predominando el mono-compuesto. Varias cargas obtenidas por este procedimiento se recrystalizaron y se determinó que los grados de polimerización estaban comprendidos dentro del intervalo que va de 2 a 4. Los puntos de fusión de las diversas muestras estaban comprendidos dentro del intervalo que va de 93º a 97º C. La composición contiene entre 25,2% y 26,5% en peso de estaño y tiene un índice de saponificación comprendido entre 225 y 255. Sus pérdidas por secado (PPS) alcanzan un 1% como máximo. Contiene un máximo de 10 partes por millón de arsénico, antimonio y plomo. Es un sólido cristalino, de un color blanco a crema.

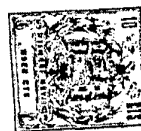
La composición de resina puede contener también aditivos tales como cargas, pigmentos, ceras, agentes lubricantes, plastificantes, otros polímeros, anti-oxidantes,



etc. Los plastificantes preferidos, que se utilizan en cantidades de hasta aproximadamente 15% en productos semi-rígidos y de 50 a 60% en película, son los plastificantes no-tóxicos tales como ftalato de butilbencilo, ftalato de dicitclohexilo, ftalato de dihexilo, y adipato de di-2-etilhexilo. Las resinas utilizadas para la preparación de botellas pueden contener un polímero semejante al caucho como modificador de impacto, tal como nitrilo acrílico-butadieno-estireno, o un éster acrílico con butadieno-estireno, utilizado comúnmente en cantidades comprendidas aproximadamente entre 3% y 20%. Los anti-oxidantes preferidos son los fenoles con impedimento estérico, y particularmente 2,6-di-tert-butil-p-cresol, que se utilizan en cantidades muy pequeñas, por ejemplo, del 3 al 5% del peso del estabilizador.

Constituye una ventaja particular de las composiciones estabilizadoras de acuerdo con esta invención el hecho de que el empleo de las mismas para la estabilización de productos de poli(cloruro de vinilo) en considerable extensión, disminuye la necesidad de la adición de agentes lubricantes y de modificadores de impacto. Así, las composiciones estabilizadoras de acuerdo con la invención son muy adecuadas para la fabricación de botellas con alta resistencia al impacto y propiedades de hermeticidad a los gases.

Las composiciones de resina pueden prepararse por molienda, mezclado, u otras técnicas de formulación empleadas comúnmente que dispersen uniformemente todos los componentes de la composición de resina, y particularmente el estabilizador, por toda la resina. Se preparan

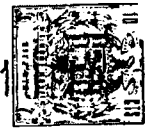


comúnmente productos en lámina o película sobre rodillos, tal como en los molinos diferenciales de 2 rodillos. Se preparan también comúnmente productos semi-rígidos y rígidos por extrusión. Pueden prepararse productos huecos por diversas técnicas de colada y también por moldeo por sopla-  
do.

Se conoce un cierto número de ensayos diferentes utilizados para determinar la efectividad de un compuesto o composición estabilizadora dados y para determinar la estabilidad al calor de una resina que contiene poli(cloruro de vinilo) "estabilizada". Diferentes ensayos reflejan diferentes condiciones de elaboración y condiciones de servicio a las cuales puede estar expuesto el producto de poli(cloruro de vinilo) estabilizado.

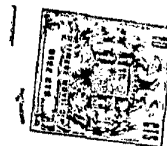
El ensayo de estabilidad al calor utilizado más corrientemente es el ensayo de la estufa. Una composición de resina se muele durante varios minutos en un molino de rodillos calentado a una temperatura de 163°C aproximadamente. Se corta entonces una banda continua de la composición que se forma alrededor de uno de los rodillos y la composición se separa del rodillo caliente en forma de una lámina continua. La lámina se corta en pequeños cuadrados que se colocan en una estufa de aire regulada para mantener una temperatura de 191°C aproximadamente. Se calientan las muestras y se toman de la estufa distintas muestras a lo largo de una secuencia de tiempos especificada, por ejemplo, a intervalos de cinco minutos, a intervalos de quince minutos, etc.

Las composiciones que contienen poli(cloruro de vinilo) se estabilizan a fin de que no adquieran color (o sólo un mínimo aceptable de color) durante su elabora-



ción. Este color es inicialmente amarillo y se vuelve progresivamente pardo y negro a medida que se degrada la resina. Condiciones de elaboración más severas a temperatura más elevada requieren una resina con mayor estabilidad. Se descubrió que resinas que estaban estabilizadas de manera satisfactoria para la producción de película y lámina fina, pueden no presentar una estabilidad satisfactoria cuando se elaboran en extrusores y se transforman en productos por moldeo mediante soplado. La estabilidad al calor para tal servicio se ensaya ventajosamente por el ensayo de la placa. Se forma material laminar en un molino diferencial a las temperaturas y de una manera similar a la descrita en relación con el ensayo de la estufa. El homogeneizado y mezclado en el molino transcurre durante cinco minutos y entonces se separa una lámina. Se corta una muestra de la lámina y se coloca en un bastidor entre placas de cromo pulimentadas que forman una matriz. Se aplica presión en una cuantía de 2.109 kg/cm<sup>2</sup> a 177°C durante diez minutos. Se quita luego la presión y se deja enfriar la lámina o placa resultante, de un espesor aproximado de 1,9 a 2,0 mm. Este ensayo severo se utiliza para determinar si la resina estabilizada es adecuada para la fabricación de botellas transparentes y claras. La placa de ensayo, que debe ser clara y transparente y no debe poseer color alguno, se describe con frecuencia como de color "blanco de agua incoloro".

Otro ensayo utilizado para determinar la estabilidad al calor implica la dinámica de mezclar la resina mientras se calienta a una temperatura elevada a la cual puede producirse reticulación. Esto se lleva a cabo en un



aparato conocido como el "Brabender Plasticorder". Este aparato es una cubeta calentada con dos aspas giratorias en forma de sigma. Una resina estabilizada, mezclado uniformemente, se coloca en la cubeta y se calienta aproximadamente a 191°C. El valor del par de torsión necesario para hacer girar las aspas se anota para determinar si se produce un aumento de dicho par como resultado de la degradación de la resina en forma de reticulación, lo cual hace aumentar la resistencia de la composición a la deformación o a ser trabajada.

#### EJEMPLOS:

La invención se ilustra ulteriormente en los siguientes ejemplos. Todas las partes y porcentajes que se indican aquí están expresadas en peso a no ser que se indique otra cosa.

#### EJEMPLO 1

Cien partes de un homopolímero de poli(cloruro de vinilo) (vendido bajo la marca comercial de Geon 103 EP) con un peso molecular comprendido aproximadamente entre 40.000 y 50.000, y 0,5 partes de estearato cálcico, se mezclaron con una composición estabilizadora que contenía 50% de S,S'-bis(isooctilmercaptoacetato de di(n-octil)estaño y 50% de maleato de di(noctilo). Se prepararon muestras en las que se utilizó un total de dos partes de la composición estabilizadora, y se prepararon otras mezclas en las que se utilizó un total de tres partes de la composición estabilizadora. Se prepararon láminas de las resinas estabilizadoras resultantes, y se ensayaron en la estufa. Las láminas recién amasadas eran de color blanco de agua y transparentes, con una claridad excelente. Los ensayos en la estufa



indicaron una excelente estabilidad de calor. Una porción de la composición que tenía dos partes de la composición estabilizadora se ensayó también con arreglo al más severo ensayo de la laca, con resultados similares excelentes.

5

#### EJEMPLO 2

10

Cien partes de un homopolímero de poli(cloruro de vinilo) que tenía un peso molecular comprendido aproximadamente entre 80.000 y 100.000 (vendido bajo la marca comercial "PVC 400"), 15 partes de un terpolímero de nitrilo acrílico-butadieno-estireno (vendido bajo la marca "Elendex 401"), 0,5 partes de monoestearato de glicerina, y una composición estabilizadora se mezclaron en una amasadora diferencial de dos rodillos calentada aproximadamente a 163°C. El nitrilo acrílico-butadieno-estireno se añade para mejorar la resistencia al impacto del artículo producido a partir de la resina. Esto es particularmente importante cuando se fabrican botellas.

15

20

Se preparó un cierto número de muestras de la composición con un total de dos partes de composiciones estabilizadoras especificadas. Estas composiciones estabilizadoras contenían el mercaptoacetato y el maleato identificados en el Ejemplo 1, en las siguientes relaciones de mercaptoacetato a maleato: 3:1, 1:1, y 1:3. Las muestras para el ensayo de la placa preparadas a partir de las composiciones estabilizadoras que tenían la relación de 3:1 y 1:1, eran muy ligeramente amarillas, y claras. La muestra que tenía la relación de 1:3 era ligeramente menos clara. Estas muestras se compararon con muestras idénticas en todos los aspectos, excepto que en un caso se utilizaron dos partes del compuesto de mercaptoacetato,

25

30



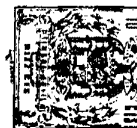
y en el otro caso se utilizaron dos partes del maleato. La muestra preparada que contenía las dos partes del mercaptoacetato tenía un color francamente más amarillo que cualquiera de las muestras anteriormente descritas. La muestra preparada que contenía las dos partes del maleato tenía un color francamente más amarillo y se caracterizaba también por una menor claridad que las muestras que utilizaban composiciones que contenían una mezcla de ambos compuestos.

5  
10  
15  
20  
25

Se prepararon botellas a partir de la composición estabilizada utilizando dos partes de la composición estabilizadora que contenía partes iguales del compuesto de mercaptoacetato y del de maleato. Las botellas se prepararon extruyendo la composición de resina mezclada a una temperatura de 216°C aproximadamente para formar una parisón (un tubo hueco) que se fijó en un molde. Se inserta una aguja en el parisón y se sopla aire a través de la aguja, formando la botella. Las botellas resultantes tenían una excelente estabilidad al calor, indicada por sus excelentes características de color blanco, transparencia, y claridad. El espacio cerrado en el interior de la botella acentúa las características de olor. Ensayos iniciales del olor de las botellas, y también ensayos de olor en los cuales se introdujeron alimentos en las botellas y se ensayaron después en cuanto a olor y sabor, establecieron que las botellas tenían características de olor adecuadas para el servicio de envasado de alimentos.

30

Ensayos en la estufa a 204°C establecieron que la totalidad de las composiciones estabilizadas que contenían la mezcla especificada de los indicados mercapto-



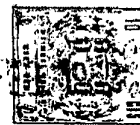
acetato y maleato, tenía una excelente estabilidad al calor, y retenía su color blanco de agua durante períodos de tiempo desusadamente largos antes de que el comienzo del amarilleado indicase la descomposición de la resina.

5 EJEMPLO 3

Cien partes del homopolímero de poli(cloruro de vinilo) utilizado en el Ejemplo 2 se mezclaron con 0,5 partes de monoestearato de glicerina, 0,5 partes de una cera de polietileno, y 2 ó 3 partes de estabilizador: Se prepararon diferentes muestras con composiciones estabilizadoras que contenían el mercaptoacetato y el maleato en una relación de 3:1, 1:1 y 1:3. Se prepararon muestras para el ensayo de la estufa y también para el ensayo de la placa. En todos los casos se obtuvieron resultados excelentes. Las muestras molidas exhibieron también buenas características de olor.

El componente de mercaptoacetato de las composiciones estabilizadoras utilizadas en este ejemplo era una composición que contenía aproximadamente 96% de S,S'-bis(isooctilmercaptoacetato) de di(n-octil)estaño, y aproximadamente 3,5% de un total de S,S',S"-tris(isooctilmercaptoacetato) de mono-n-octilestaño y S-isooctilmercaptoacetato de tri(n-octil)estaño. La composición contenía también aproximadamente 0,15% de S,S'-bis(isooctilmercaptoacetato) de di(2-etilhexil)estaño. El componente maleato del estabilizador era una composición que contenía aproximadamente 96% de un compuesto que tenía una fórmula:

30 
$$\left[ (\underline{n}\text{-octil})_2\text{SnC}_4\text{H}_2\text{O}_4 \right]_x$$
, donde  $x$  está comprendido aproximadamente entre 2 y 4. El componente maleato contenía también aproximadamente 4% de una mezcla de otros compuestos



de mono- y tri-organo-estaño. El componente maleato tiene un punto de fusión comprendido aproximadamente entre 93° y 97°C, y contiene entre aproximadamente 25,2% y 26,5% de estaño. Tiene un índice de saponificación comprendido entre 225 y 255. Los componentes de mercaptoacetato y maleato son los componentes preferidos para preparar las composiciones estabilizadoras de la presente invención descritas anteriormente en esta Memoria.

5

#### EJEMPLO 4

Se prepararon formulaciones de resina para uso en botellas utilizando 100 partes de un copolímero cloruro de vinilo-propileno que contenía aproximadamente 4% ó 5% de propileno; una parte de un lubricante de monoestearato de glicerina; y dos partes de una composición estabilizadora que contenía 50% del mercaptoacetato y 50% del maleato, componentes ambos que se describen en el ejemplo 3. Se molieron las muestras y se sometieron al ensayo de la estufa y al ensayo de la placa. Las botellas se prepararon también como se describe en el Ejemplo 2. Las botellas eran transparentes, de color blanco de agua, y tenían una claridad excelente. Los ensayos de la estufa y de la placa de estabilidad al calor establecieron que la resina poseía una excelente estabilidad al calor.

10

15

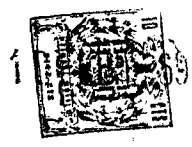
20

#### EJEMPLO 5

Se preparó una composición que contenía poli (cloruro de vinilo) a partir de cien partes de una resina polivinílica homopolímera que tenía un peso molecular de 60.000 aproximadamente, quince partes de un modificador de impacto de un terpolímero de nitrilo acrílico-butadieno-estireno, 0,5 partes de un lubricante de monoest-

25

30



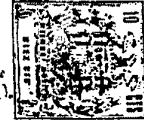
tearato de glicerina, 0,5 partes de un lubricante de estea-  
ramida, y dos partes de una composición estabilizadora.  
Las composiciones estabilizadoras se prepararon a partir  
de los componentes descritos en el Ejemplo 3 que conte-  
nían (a) dos partes de mercaptoacetato; (b) 1,5 partes  
5 de mercaptoacetato y 0,5 partes del maleato; (c) una par-  
te de cada uno de los compuestos mercaptoacetato y malea-  
to; (d) 0,5 partes del mercaptoacetato y 1,5 partes del  
maleato; y (e) dos partes del maleato. Las curvas de par  
10 de torsión dinámico indicaron que las composiciones que  
contenían tanto el mercaptoacetato como el maleato, según  
se ha especificado, se caracterizaban por una superior  
aptitud de elaboración, lo que indicaba una superior es-  
tabilidad.

15 EJEMPLO 6

Se preparó una material laminar semi-rígido  
que contenía poli(cloruro de vinilo) a partir de 100 partes  
de un poli(cloruro de vinilo) homopolímero que tenía un pe-  
so molecular comprendido aproximadamente entre 80.000 y 1  
20 100,000, 12 partes de ftalato de butilbencilo, una parte  
de monoestearato de glicerina, y dos partes de la compo-  
sición estabilizadora del Ejemplo 3 (relación 1:1 de mer-  
captoacetato a maleato). Se preparó un material y se ensa-  
yó en el ensayo de la estufa, encontrándose que poseía  
25 una estabilidad al calor satisfactoria. El material la-  
minar poseía también características adecuadas de olor  
para su empleo en el empaquetado de alimentos.

EJEMPLO 7

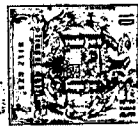
30 Se utilizó la composición descrita en el Ejem-  
plo 5, excepto que se utilizaron 50 partes del plastifi-



cante de ftalato en lugar de las 12 partes utilizadas en el Ejemplo 6. Se preparó una película adecuada para envolver alimentos utilizando los mismos componentes estabilizadores. Los ensayos al calor en la estufa determinaron que la película estabilizada poseía una satisfactoria estabilidad al calor. Exhibía también características satisfactorias de olor para su empleo como envoltura de alimentos.

La totalidad de las composiciones y productos en los ejemplos tienen propiedades no-tóxicas y son adecuadas para uso en el empaquetado de alimentos. Se obtienen resultados similares utilizando otros de los S,S'-bis (alcoholmercaptoacetatos) de di(n-octil)estaño, por ejemplo, el hexilmercaptoacetato, el n-octilmercaptoacetato, etc. Aunque las composiciones que se ilustran fueron estabilizadas con dos o con tres partes de estabilizador por cien partes de polímero, se obtienen resinas estabilizadas utilizando menores cantidades de estabilizador, por ejemplo, 1%. Como regla general, se obtiene mayor estabilidad con cantidades crecientes de estabilizador dentro del campo especificado. El campo preferido de entre dos y tres partes de estabilizador abarca los sistemas de elaboración comercial y las características de servicio más severas. Pueden utilizarse cantidades más pequeñas de estabilizador para satisfacer exigencias menos rigurosas.

Se obtienen resinas estabilizadas similares excelentes que contienen poli(cloruro de vinilo) utilizando las composiciones estabilizadoras especificadas con resinas distintas de las citadas en los ejemplos, tales



como cloruro de vinilideno, copolímeros cloruro de vinilo-  
acetato de vinilo, copolímeros cloruro de vinilo-ácido  
fumárico, copolímeros cloruro de vinilo-ácido maleico, y  
copolímeros cloruro de vinilo-etileno.

5                    Los ejemplos precedentes ilustran la excelente  
estabilidad al calor de las resinas estabilizadas con las  
composiciones estabilizadoras de la presente invención.  
Se obtienen resultados particularmente impresionantes en  
la fabricación de productos transparentes claros. Como se  
10                    ha indicado en los ejemplos, aunque las resinas estabili-  
zadas con el mercaptoacetato tienen una excelente estabi-  
lidad al calor, las muestras claras pueden tener un tin-  
te amarillo claro. Similarmente, las resinas estabiliza-  
das con el polímero de maleato dan a menudo por resultado  
15                    una lámina que posee una ligera turbidez, es decir, la  
lámina no exhibe una claridad excelente. Sorprendentemen-  
te, las composiciones estabilizadoras de la presente in-  
vención que combinan el mercaptoacetato y el maleato pro-  
ducen resinas estabilizadas que tienen un color blanco  
20                    de agua con una excelente estabilidad al calor. Es total-  
mente sorprendente el hecho de que las composiciones esta-  
bilizadoras que contienen una combinación de los dos mate-  
riales son más efectivas que una cantidad equivalente de  
uno cualquiera de los dos materiales y de hecho producen  
25                    resultados que no puede producir por sí solo ninguno de  
los dos materiales.

Las resinas estabilizadas fabricadas con las  
composiciones estabilizadoras de la presente invención  
poseen poco o ningún olor, como se ha indicado en los  
30                    ejemplos. El olor, en caso de existir, no es desagrada-  
ble, y no ocasiona sabor indeseable en los alimentos. Es-



to es también totalmente inesperado, ya que el componente de mercaptoacetato de la resina posee un olor de tipo azufre (mercapto), y el componente de maleato posee un olor con características algo desagradables.

5 Aunque esta invención se ha ilustrado con referencia a ejemplos específicos, cambios en la misma que caen claramente dentro del objeto de la invención resultarán evidentes para los expertos en la técnica. La invención debe, por consiguiente, limitarse únicamente por el alcance de las reivindicaciones del apéndice.

10

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 2 de Enero de 1.968, con el 694.868, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

#### REIVINDICACIONES.

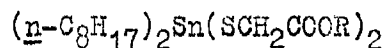
Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención, en España, por VEINTE años, son los siguientes:

25 1.- Un procedimiento para estabilizar resinas que contienen poli(cloruro de vinilo) que poseen características de olor deseables, constituidas esencialmente por un homopolímero o copolímero de cloruro de vinilo, caracterizado porque se añade a dichas resina entre 0,5% y 3% en peso basado en la cantidad de polímero en la composi-

30



ción de resina de una composición estabilizadora constituida por (i) S, S'-bis(alcoholmercaptoacetato) de di(n-octil)estaño, que tiene la fórmula:



5 en la que R es un grupo alcoholo que contiene entre 1 a 12 átomos de carbono, y (ii) maleato de di(n-octil)estaño, estando comprendida la relación en peso de dicho mercaptoacetato a dicho maleato entre 1:3 y 4:1.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se añade a dicha resina entre 1% y 3% 10 de dicha composición estabilizadora, y en la que R es un grupo alcoholo que tiene entre 6 a 10 átomos de carbono, y en la que dicho maleato de di(n-octil)estaño es un polímero de la fórmula:



donde x está comprendido entre 2 y 4.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se añade a dicha resina entre 2% y 3% 20 de dicha composición estabilizadora, y en la que R es un grupo octilo.

4.- Un procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque dicha composición se selecciona del grupo constituido por poli(cloruro de vinilo), copolímeros 25 cloruro de vinilo-acetato de vinilo, copolímeros cloruro de vinilo-ácido fumárico, copolímeros cloruro de vinilo-ácido maleico, copolímeros cloruro de vinilo-propileno, y copolímeros cloruro de vinilo-etileno.

5.- Un procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque dicha resina se encuentra en forma de 30 película, en la que la relación de dicho mercaptoacetato a



dicho maleato esté comprendida entre 1:3 y 1:1.

6.- Un procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque dicha resina se encuentra en forma de botellas moldeadas por soplado, en la que la relación de dicho mercaptoacetato a dicho maleato es de 3:2.

7.- Un procedimiento para estabilizar resinas que contienen poli(cloruro de vinilo), que tienen características de olor deseables constituidas esencialmente por un homopolímero o copolímero de cloruro de vinilo, caracterizado porque se añade a dicha resina, entre 1% y 3%, en peso, basado en el peso de polímero en dicha composición de resina, de una composición estabilizadora constituida por (i) S, S' -bis(isooctilmercaptoacetato) de di(n-octil)estaño, y (ii) un polímero de maleato de di(n-octil)estaño que tiene la fórmula  $(\underline{n}\text{-C}_8\text{H}_{17})_2\text{SnC}_4\text{H}_2\text{O}_4$  2-4, estando comprendida la relación de dicho mercaptoacetato a dicho maleato entre 1:3 y 4:1.

8.- Un procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se añade a dicha resina entre 2% y 3% de dicha composición estabilizadora, y en la que la relación de dicho mercaptoacetato a dicho maleato está comprendida entre 1:1 y 3:1.

9.- Un procedimiento según la reivindicación 7, en el que dicha resina que contiene poli(cloruro de vinilo) se selecciona del grupo constituido por poli(cloruro de vinilo), copolímeros cloruro de vinilo-acetato de vinilo, copolímeros cloruro de vinilo-ácido fumárico, copolímeros cloruro de vinilo-ácido maleico, copolímeros cloruro de vinilo-propileno, y copolímeros cloruro de vinilo-etileno.

10.- Un procedimiento según la reivindicación 9,



en el que dicho mercaptoacetato es una composición estabi-  
 lizadora líquida que contiene entre 94,8% y 98,2% en peso  
 de S,S'-bis(isooctilmercaptoacetato) de di(n-octil)esta-  
 ño, entre 1,8% y 5% de un total de (i) S,S',S''-tris(iso-  
 5 octilmercaptoacetato) de mono-n-octilestaño y (ii) S-iso-  
 octilmercaptoacetato de tri(n-octil)estaño y, hasta 0,15%  
 de S,S'-bis(isooctilmercaptoacetato) de di(2-etilhexil)  
 estaño, conteniendo dicha composición estabilizadora entre  
 15,1% y 16,4% de estaño y entre 8,1% y 8,9% de azufre; y  
 10 en la que dicho maleato es un sólido que contiene entre 95%  
 y 99% de dicho polímero de maleato de di(n-octil)estaño,  
 teniendo dicho polímero de maleato un punto de fusión com-  
 prendido entre aproximadamente 93<sup>o</sup> y 97<sup>o</sup>C, y conteniendo  
 entre 25,2% y 26,5% de estaño.

15 11.- Un procedimiento para estabilizar resinas  
 que contienen poli(cloruro de vinilo).

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

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

Madrid, 21/10/55

P.A.