

366322

P.- 41.326

Case 2191.29
Nu

| |
|------------------------|
| SECCION TECNICA |
| CLASIFICACION I. P. C. |
| CLASE <u>C-08</u> |
| SUBCLASE <u>F</u> |

Memoria descriptiva

22 MAY. 1969



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de TENNECO CHEMICALS, INC.

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 280 Park Avenue, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COMPOSICIONES RESINOSAS ESTABLES AL CALOR Y A LA LUZ"
(Clase Internacional C08f)

8.5.69



Esta invención se refiere a un procedimiento de preparación de composiciones resinosas de halogenuro de vinilo estables al calor y a la luz. Más particularmente, se refiere a la preparación de resinas de halogenuro de vinilo estables que comprenden una sal polivalente de un ácido monocarboxílico y una pequeña proporción de un compuesto de organoestaño, y a composiciones de resinas de halogenuro de vinilo que tienen excelente estabilidad al calor y a la luz, color, y claridad, y que tienen estos estabilizantes.

Es sabido que la incorporación de sales de metales polivalentes de ácidos grasos superiores y ácidos monocarboxílicos aromáticos a las composiciones de resinas de halogenuro de vinilo, da como resultado un aumento de la estabilidad al calor y a la luz de estas composiciones. No obstante, las composiciones estabilizadas de esta forma adquieren frecuentemente un calor amarillo débil, y pierden claridad antes de haber sido calentada la composición durante un periodo apreciable de tiempo. Aunque no siempre se considera que este cambio de color y esta opacificación sean desventajas, y el calor inicial y la claridad de la composición son, con frecuencia, menos importantes que su estabilidad durante un calentamiento prolongado, hay muchas aplicaciones en las que es necesario que las composiciones sean substancialmente transparentes e incoloras tras un periodo breve de calentamiento, y muestren una alteración de color y una operacificación relativamente pequeñas incluso después de un prolongado calentamiento a temperaturas elevadas. Para estas aplicaciones no han sido satisfactorias los estabilizantes que compren-



den sales de metales polivalentes de ácidos monocarboxílicos. Los compuestos de organoestaño dan estabilidad al calor, tanto a corto como a largo plazo, a las composiciones de resinas de halogenuro de vinilo, pero los estabilizantes de organoestaño son caros de emplear en las proporciones requeridas para proporcionar esta estabilización. Además, los compuestos de organoestaño no dan a las composiciones una estabilidad satisfactoria a la luz.

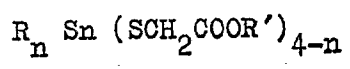
Según la presente invención, se ha comprobado que se obtienen composiciones de resinas de halogenuro de vinilo caracterizadas por una excelente claridad, calor inicial y conservación del color, y estabilidad al calor y a la luz a largo plazo, incorporando en las composiciones un estabilizante que comprende una sal de metal polivalente de un ácido monocarboxílico y una pequeña proporción de un compuesto de organoestaño. La estabilización obtenida empleando estos estabilizantes relativamente baratos es superior a la obtenida empleando proporciones equivalentes de cualquiera de estos componentes sólo.

Las sales metálicas que puede haber presentes en los nuevos estabilizantes incluyen las sales de calcio, cinc, cadmio, estaño, magnesio y circonio de ácidos alcanoicos que tienen de 6 a 22 átomos de carbono, ácido benzoico, ácidos alcoholbenzoicos, ácidos hidroxibenzoicos, y sus mezclas. Son ejemplos ilustrativos de estos ácidos el ácido caproico, ácido caprílico, ácido 2,2-dimetilpentanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido 2,2-dietilhexanoico, ácido 2-metil-2-propilhexanoico, ácido pelargónico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido behénico, ácido benzoico, ácido salicílico, ácido te-



5 rc-butilbenzoico, y ácido di-terc-butilbenzoico. Generalmente se prefiere que el componentede sal de metal del estabilizante sea una sal de cinz, una mezcla de una sal de cinz y una sal de calcio, o una mezcla de una sal de bario y una sal de cadmio de uno o más de los ácidos antes citados.

10 El componente de organoestaño de los estabilizantes de esta invención puede ser un éster de alcohol-estaño de un ácidodicarboxílico, un éster de alcohol-estaño mercaptoácido, o una mezcla de estos dos tipos de compuestos de organoestaño. Los ésteres de alcohol-estaño que pueden ser utilizados incluyen los maleatos de dialcohol-estaño, maleatos de trialcohol-estaño, fumaratos de dialcohol-estaño, citraconatos de dialcohol-estaño, mesaconatos de dialcohol-estaño, e itaconatos de dialcohol-estaño, en los que cada uno de los grupos de alcohol tiene de 4 a 10 átomos de carbono. Los ésteres de alcohol-estaño preferidos para ser empleados en los estabilizantes de esta invención son el maleato de di-n-butilestaño, maleato de di-n-hexilestaño, y maleato de di-n-octilestaño. Los ésteres de alcohol-estaño mercaptoácido útiles tienen la fórmula estructural



25 en la que R representa un grupo alcohol que tiene de 4 a 10 átomos de carbono, R' representa un grupo alcohol, arilo, aralcohol, alcarilo o cicloalcohol que tiene de a a 18 átomos de carbono, y n representa un número entero en el intervalo de 1 a 3. Estos incluyen el bis (butil mercaptoacetato) de di-n-butilestaño, bis (isooctil marcap-

30



5 toacetato) de di-n-butilestano, bis (n-octil mercaptoacetato) de di-n-butilestano, (isooctil mercaptoacetato) de tri-n-hexilestano, tris-(bencil mercaptoacetato) de n-octilestano, bis (toluil tiomercaptoacetato) de di-n-octilestano, bis (ciclohexil mercaptoacetato) de di-n-hexilestano, bis (isooctil mercaptoacetato) de di-n-octilestano, y similares. Las composiciones resinosas que tienen la mejor combinación de estabilidad al calor a corto y largo plazo, color, y claridad, se obtienen usualmente cuando el componente de organoestano del estabilizante contiene un éster de alcohilestano y un éster de alcohilestano mercaptoácido en las proporciones relativas de aproximadamente 0,5 partes a 2 partes en el peso del éster de alcohilestano mercaptoácido por parte en peso del éster de alcohilestano.

10 Los estabilizantes de esta invención contienen aproximadamente 0,05 partes en peso del componente de organoestano por parte en peso del componente de la sal de metal polivalente.

20 Aunque las mezclas de sal de metal polivalente componente de organoestano pueden ser empleadas como único estabilizante en una composición de resina de halogenuro de vinilo, ordinariamente, y preferiblemente, se utilizan en combinación con otros componentes estabilizantes conocidos tales como los fosfitos orgánicos, alcoholes polivalentes, y antioxidantes.

25 Los alcoholes polivalentes que pueden ser empleados en combinación con las sales de metales polivalentes y los compuestos de organoestano comprenden sorbita, manita, pentaeritrita, dipentaeritrita, metil glucósido, y sus



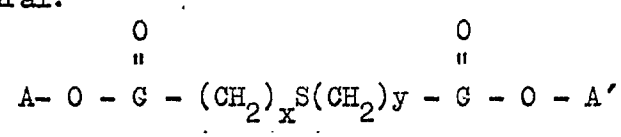
mezclas.

En los estabilizantes de esta invención puede utilizarse cualquiera de los fosfitos orgánicos que se emplean ordinariamente en la estabilización de las composiciones de resinas de halogenuro de vinilo. Estos incluyen una amplia variedad de fosfitos de alcohol secundario y terciario, fosfitos de arilo, y fosfitos de aril alcohol. Puede utilizarse un fosfito aislado o una mezcla de dos a más de estos compuestos. Un grupo preferido de fosfitos comprende los fosfitos de aril alcohol terciarios y los fosfitos de triarilo en los que los grupos de alcohol son grupos de cadena recta o cadena ramificada que contienen 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 fenilsustituído en los que los sustituyentes son grupos de hidroxilo, halógeno o alcohol que contienen de 1 a 12 átomos de carbono. Son ejemplos ilustrativos de estos fosfitos los siguientes: Fosfito de trifenilo, fosfito de tri(p-terc-butilfenilo), fosfito de tri(nonilfenilo), fosfito de tridecilo, fosfito de difenil butilo, fosfito de difenil octilo, fosfito de difenil decilo, fosfito de fenil dibutilo, fosfito de fenil di-2-etilbutilo, fosfito de fenil dioctilo, fosfito de fenil didecilo, fosfito de di-p-terc-octil-fenil 2-etilhexilo, fosfito de di-(nonilfenil) 2-cloroetilo, fosfito de clorofenil di-(3-cloropropilo), fosfito de difenilo, fosfito de di-(hidroxifenilo), fosfito de dioctilo, fosfito de fenil p-terc-butilfenilo, fosfito de fenil hexilo, fosfito de butil p-terc-butilfenilo, fosfito de fenil n-decilo, y similares. Un segundo grupo preferido de fosfitos comprende



5 los fosfitos poliméricos, tales como los preparados por
 reacción de un fenol divalente hidrogenado, o una mezcla
 de un fenol divalente hidrogenado y un alcohol polivalen-
 te, con un fosfito de alcoholo, arilo, o halcarilo tercia-
 rio, por los procedimientos que se exponen en las patentes
 de los EE.UU. Nos. 3.341.629 y 3.376.364.

10 Los estabilizantes de esta invención pueden con-
 tener también un componente antioxidante. Un grupo de an-
 ti-oxidantes útiles comprende los fenoles que tienen sus-
 tituyentes de alcoholo inferior en las posiciones 2, 4 y
 6 del anillo aromático. Son ejemplos de estos compuestos
 el 2,6-di-terc-butyl-p-cresol, 2,6-di-terc-amil-p-cresol,
 2,4,6-tri-terc-butyl-fenol, 2,6-di-isobutyl-4-n-propil-fe-
 nol, y 2,4,6-triisopropilfenol. Otro grupo útil de anti-
 oxidantes comprende los compuestos que tienen la fórmula
 15 estructural:



20 en la que A y A' representan, cada uno de ellos, hidrógeno
 o un grupo de alcoholo que tiene de 8 a 16 átomos de car-
 bono, y x e y representan, cada uno de ellos, un número
 entero en el intervalo de 2 a 3. Son ejemplos de estos
 compuestos el ácido 3,3'-tiodipropiónico, el 3,3'-tiodi-
 propionato de dioctilo, 3,3'-tiodipropionato de dilaurilo,
 25 3,3'-tiodipropionato de diestearilo, ácido 4,4'-tiodibuti-
 rico, y el 4,4'-tiodibutirato de dilaurilo. Los nuevos
 estabilizantes contienen preferiblemente ambos tipos de
 compuestos antioxidantes.

30 Las proporciones de los componentes estabilizan-



tes antes citados que se utilizan en las composiciones de resinas de halogenuro de vinilo dependen en gran parte de la elección de los compuestos, y del grado de estabilización requerido. En la mayoría de los casos las composiciones contienen, por cada 100 partes en peso de la resina de halogenuro de vinilo, de 0,5 partes a 10 partes en peso del componente de la sal de metal polivalente, de 0,1 partes a 2 partes en peso del componente de organoestaño, de cero a 10 partes en peso del componente de fosfito orgánico, de 0,1 partes a 1 parte en peso del componente de alcohol polivalente, y de 0,01 partes a 0,6 partes en peso del componente antioxidante. Se han obtenido resultados particularmente ventajosos cuando las composiciones contenían, por cada 100 partes en peso de la resina de halogenuro de vinilo, de 1 a 2 partes en peso del componente de la sal de metal polivalente, de 0,3 partes a 1,0 parte en peso del componente de organoestaño, de 0,5 partes a 1 parte en peso del componente de fosfito orgánico, de 0,2 partes a 0,6 partes en peso del componente de alcohol polivalente, de 0,01 partes a 0,05 partes en peso de un tri(alcoholo inferior) fenol, y de 0,15 partes a 0,25 partes en peso de ácido 3,3'-tiodipropiónico.

Los componentes del estabilizante pueden ser añadidos individualmente a la composición de resina de halogenuro de vinilo, o pueden ser añadidas mezclas de dos o más de ellos. Generalmente se prefiere añadirlos en forma de una mezcla que contiene aproximadamente de 5 partes a 50 partes en peso del componente de la sal de metal polivalente, de 1 parte a 30 partes en peso del componente de organoestaño, de cero a 30 partes en peso de componen-



te de fosfito orgánico, de 1 parte a 10 partes en peso del componente de alcohol polivalente, de 0,1 parte a 1 parte en peso de un tri(alcoholo inferior) fenol, y de 1 parte a 5 partes en peso de ácido 3,3'-tiodipropiónico.

5 La proporción que se utiliza de la mezcla de estabilizantes es, generalmente, de aproximadamente 0,5 por ciento a 10 por ciento, y preferiblemente de 1 por ciento a 5 por ciento, con respecto al peso de la resina de halogenuro de vinilo en la composición.

10 En una realización preferida de esta invención, se obtienen composiciones de resinas de halogenuro de vinilo, que son no tóxicas y seguras para el envasado de alimentos, empleando un estabilizante que contiene sales de metales, compuestos de organoestaño, y otros materiales
15 que son conocidos como no tóxicos y que no emigran. Las composiciones no tóxicas resultantes son transparentes, de color muy claro, y tienen una excelente estabilidad a las temperaturas elevadas que se requieren para el tratamiento de las composiciones rígidas de resinas de halogenuro de vinilo.
20

Son ejemplos ilustrativos de las sales de metales polivalentes que pueden ser empleadas en los estabilizantes no tóxicos las sales de calcio, cinc y magnesio de los ácidos grasos que tienen de 8 a 18 átomos de carbono,
25 tales como el ácido 2-etilhexanoico, ácido decanoico, ácido neodecanoico, ácido mirístico y ácido esteárico, y ácidos aromáticos tales como ácido benzoico y ácido salicílico. El estearato de cinc y las mezclas de estearato de cinc y estearato de calcio son los componentes de sal
30 de metal polivalente preferidos en los estabilizantes no



tóxicos de esta invención. El maleato de di-n-octilestaño, el bis(isooctil-mercaptoacetato) de di-n-octilestaño, y otros compuestos no tóxicos de órganoestaño, pueden ser empleados individualmente o en las mezclas en estos estabilizantes no tóxicos.

Entre los demás componentes de los estabilizantes no tóxicos puede haber, por ejemplo, pentaeritrita, sorbita, manita, fosfito de tri(nonilfenilo), 2,6-di-terc-butyl-p-cresol, y ácido 3,3'-tiodipropiónico.

Los estabilizantes no tóxicos contienen preferiblemente de 0,6 partes a 2 partes en peso de estearato de cinc o de una mezcla de estearato de cinc y estearato de calcio, de 0,1 parte a 1 parte en peso de maleato de di-n-octilestaño y/o bis(isooctilmercaptoacetato) de di-n-octilestaño, de 0,7 partes a 1 parte en peso de fosfito de tris(nonilfenilo), de 0,2 partes a 1 parte en peso de sorbita y/o pentaeritrita, de 0,01 partes a 0,03 partes en peso de 2,6-di-terc-butyl-p-cresol, y de 0,1 partes a 0,3 partes en peso de ácido 3,3'-tiodipropiónico.

Los polímeros de halogenuro de vinilo que pueden ser empleados en las composiciones de esta invención son los productos resinosos obtenidos por polimerización de un halogenuro de vinilo en presencia o ausencia de un monómero copolimerizable. La expresión "resina de halogenuro de vinilo", tal como se utiliza en la presente Memoria, incluye los homopolímeros de halogenuro de vinilo tales como el poli(cloruro de vinilo), poli(bromuro de vinilo), y poli(cloruro de vinilideno), así como los copolímeros, tales como los formados por polimerización de un halogenuro de vinilo con un comonómero tal como el acetato de vi-



nilo, propionato de vinilo, bítirato de vinilo, cloruro de vinilideno, estireno, metacrilato de metilo, fumarato o maleato de dialcohilo, y similares. El halogenuro de vinilo es, ordinariamente y preferiblemente, el cloruro, pero pueden emplearse también el bromuro o el fluoruro. Los copolímeros útiles en la práctica de esta invención son los preparados con al menos 70% de halogenuro de vinilo y hasta 30% del comonomero. La invención es aplicable también a las mezclas de poli(cloruro de vinilo), en una proporción principal, con una proporción pequeña de otras resinas sintéticas tales como el polietileno clorado, los poli(ésteres) de acrilato y metacrilato, y los copolímeros de acrilonitrilo, butadieno y estireno.

Esta invención es de valor particular en la estabilización de composiciones rígidas de poli(cloruro de vinilo), es decir composiciones formuladas para resistir temperaturas de al menos 177°C. Los sistemas de estabilizantes de esta invención pueden ser utilizados también en composiciones plastificadas de halogenuro de vinilo de formulación convencional, que no tienen puntos de reblandecimiento elevados. Estas últimas composiciones pueden contener cualquiera de los plastificantes conocidos para las resinas de halogenuro de vinilo, incluyendo el ftalato de dioctilo, sebacato de dibutilo, fosfato de tricresilo, y fosfato de octildifenilo.

Además de los ingredientes descritos, las composiciones resinosas estabilizadas pueden contener otros aditivos para las resinas, tales como pigmentos, colorantes, diluyentes, lubricantes, auxiliares de transformación, y disolventes, en las proporciones empleadas ordinariamente



para los fines indicados.

Las composiciones establecidas de resinas de vi-
nilo pueden ser preparadas por cualquier procedimiento con-
veniente. Generalmente se prefiere mezclar los componen-
tes con las resina de halogenuro de vinilo empleando cilin-
dros mezcladores para plásticos a una temperatura a la que
la mezcla es flúida, y después amasar la composición en
una amasadora de dos cilindros a desde 149°C a 204,5°C,
durante un tiempo suficiente para formar una lámina homo-
génea. El plastificante, si se emplea, y los otros aditi-
vos pueden ser incorporados con el estabilizante. Las com-
posiciones estabilizadas pueden ser retiradas después de
la amasadora en forma de una lámina o película del espesor
deseado, que puede ser utilizada como tal, o ser sometida
a un tratamiento de satinado o grabado.

La invención es ilustrada además por los ejemplos
siguientes. En ellos, todas las partes son partes en pe-
so.

Ejemplo 1

Fué preparada una serie de composiciones de po-
li(cloruro de vinilo) añadiendo a un homopolímero de clo-
ruro de vinilo (Tenneco 10 R) unos de los estabilizantes
de esta invención, y otros ingredientes de mezclado. La
mezcla resultante fué amasada a temperatura ambiente y des-
pués introducida en una amasadora o mezclador de dos cilin-
dros de diferente velocidad, cuya temperatura superficial
fué mantenida a 165,5°C. La mezcla fué amasada durante 3
minutos, y después retirada de los cilindros en forma de
una lámina de 1,14 mm. de espesor. Con fines comparativos



fué preparada también una composición similar que contenía un estabilizante en que no se incluía un compuesto de organoestaño.

5 Los valores de estabilidad al calor de las composiciones estabilizadas fueron determinados colocando muestras de 2,5 cm. x 2,5 cm., que habían sido cortadas de las láminas amasadas, en una estufa de aire de circulación forzada a 190°C, y retirando muestras periódicamente hasta que la degradación era completa, indicada por un
10 cambio de color. Se utilizó la siguiente escala numérica para indicar la estabilidad de las muestras al calor:

| | <u>Valor o puntuación de la estabilidad al calor</u> | <u>Aspecto</u> |
|----|------------------------------------------------------|----------------------|
| 15 | 0 | Incolora |
| | 1 | Trazas de color |
| | 2 | Amarillo pálido |
| | 3 | Ligeramente amarillo |
| | 4 | Amarillo |
| 20 | 5 | Amarillo intenso |
| | 6 | Parcialmente negra |
| | 7 | Negra |

25 Los ingredientes empleados en la preparación de las composiciones IA - II y de la composición comparativa, y los valores de estabilidad al calor de estas composiciones, se indican en la Tabla I.

30



Tabla I
Ejemplo N° 2

| Formulación (partes) | 1A | 1B | 1C | 1D | 1E | 1F | 1G | 1H | 1I | Ej. com- parati- vo A |
|----------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----------------------------|
| Policloruro de vinilo | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Polímero de acrilonitrilo-batadieno-estireno | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Polímero de metacrilato de metilo | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Aceite de soja epoxidada | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Acido esteárico | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,04 |
| Estearato de cinc | 1,16 | 1,16 | 1,16 | 1,16 | 1,16 | 1,16 | 1,16 | 1,16 | 1,16 | 1,16 |
| Maleato de di-n-octilestaño | 0,25 | 0,50 | 1,00 | - | - | - | 0,10 | 0,20 | 0,50 | - |
| Di-n-octilestaño bis(mercaptoacetato de isooctilo) | - | - | - | 0,25 | 0,50 | 1,00 | 0,16 | 0,30 | 9,50 | - |
| Sorbita | 0,18 | 0,18 | 0,18 | 0,18 | 0,18 | 0,18 | 0,18 | 0,18 | 0,18 | 0,18 |
| Pentaeritrita | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 |
| Fosfito de tris(nonilfelino) | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| 2,6-di-terc-butil-p-cresol | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 |
| Acido tiodipropiónico | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |



Tabla I (cont.)

Valor de la estabilidad al calor
Después del número indicado de minutos
a 190°C.

| | 1A | 1B | 1C | 1D | 1E | 1F | 1G | 1H | 1I | El. COM- parati- vo A | |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----------------------------|---|
| 0 | 1 | 2 | 2 | 1 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 10 | 2 | 3 | 3 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 20 | 3 | 3 | 4 | 3 | 3 | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 30 | 3 | 4 | 5 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 4 |
| 40 | 4 | 4 | 5 | 3 | 3 | 3 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| 50 | 4 | 5 | 5 | 6 | 4 | 3 | 5 | 4 | 4 | 4 | 7 |
| 60 | 7 | 5 | 5 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 4 | 4 | 7 |
| 70 | | 7 | 5 | | | | | | 5 | 5 | |
| 80 | | | 6 | | | | | | 7 | 7 | |
| 90 | | | 7 | | | | | | | | |



De los datos de la Tabla I se deduce que las composiciones estabilizadas de esta invención tenían una excelente estabilidad a corto y a largo plazo al ser calentadas a 190°C.

5

Ejemplo 2

10

Fué preparada una serie de composiciones de poli(cloruro de vinilo) añadiendo a un homopolímero de cloruro de vinilo (Tenneco IOR) uno de los estabilizantes de esta invención y otros ingredientes de mezcla o formulación. La masa resultante fué mezclada a temperatura ambiente y después fué introducida en una amasadora de dos cilindros de distinta velocidad, cuya temperatura superficial fué mantenida a 171°C. La mezcla fué amasada durante 3 minutos y después fué retirada de los cilindros en forma de una lámina de un espesor de 1,14 mm..

15

20

Los valores o puntuaciones de estabilidad al calor de las composiciones estabilizadas fueron determinados por el procedimiento explicado en el Ejemplo 1. En este caso se utilizó la siguiente escala numérica para indicar la estabilidad al calor de las muestras:

25

30

| <u>Valor de la estabilidad al calor</u> | <u>Aspecto</u> |
|-----------------------------------------|-------------------|
| 0 | Azul claro |
| 1 | Azul |
| 2 | Verde-azul |
| 3 | Verde amarillento |
| 4 | Amarillo verdoso |



| <u>Valor de la estabilidad al calor</u> | <u>Aspecto</u> |
|-----------------------------------------|---------------------|
| 5 | Amarillo |
| 6 | Amarillo anaranjado |
| 7 | Naranja amarillento |
| 8 | Naranja |
| 9 | Parcialmente negro |
| 10 | Negro |

10 Fué llevado a cabo un ensayo de estabilidad Brabender en un Plasti-Corder Brabender, empleando una temperatura de la cámara de 190°C, y una velocidad del rotor de 30 rpm., utilizando cargas de 55 gramos de las láminas amasadas de las composiciones estabilizadas.

15 Los ingredientes empleados en la preparación de las composiciones estabilizadas, sus valores de estabilidad al calor, y los datos de los ensayos en el Brabender se indican en la Tabla II.

20 Tabla II

| Formulación (partes) | Ejemplo Nº Ejemplo Comparat. | | | |
|----------------------------------------------|------------------------------|------|------|------|
| | 2A | 2B | B | C |
| Poli(cloruro de vinilo) | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Polímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno | 15 | 15 | 15 | 15 |
| Polímero de metacrilato de metilo | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Aceite de soja epoxidada | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Monorricinoleato de glicerilo | 1,50 | 1,50 | 1,50 | 1,50 |
| Concentrado de color Azul Toner | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 |
| 30 Acido esteárico | - | 0,04 | - | 0,04 |



Tabla II (cont.)

| | <u>Formulación (partes)</u> | Ejemplo Nº | | Ej. Comparat. | | | |
|----|---------------------------------------------------|------------|------|---------------|------|---|----|
| | | 2A | 2B | B | C | | |
| 5 | Estearato de cinz | 0,71 | 1,16 | 0,71 | 1,16 | | |
| | Estearato de calcio | 0,71 | - | 0,71 | - | | |
| | Maleato de di-n-octilestaño | - | 0,25 | - | - | | |
| | Bis(isooctil mercaptoacetato) de di-n-octilestaño | 0,50 | 0,25 | - | - | | |
| | Sorbita | 0,36 | 0,18 | 0,36 | 0,18 | | |
| 10 | Pentaeritrita | - | 0,40 | - | 0,40 | | |
| | Fosfito de tris(nonilfenilo) | 1,00 | - | 1,00 | - | | |
| | Fosfito polimérico [■] | - | 0,75 | - | 0,75 | | |
| | 2,6-di-terc-butyl-p-cresol | - | 0,02 | - | 0,02 | | |
| | Acido tiodipropiónico | 0,22 | 0,20 | 0,22 | 0,20 | | |
| 15 | <u>Valores de estabilidad al calor</u> | | | | | | |
| | Después del número de minutos indicado a 190°C: | | | | | | |
| | | 0 | 1 | 1 | 4 | 1 | |
| | | 5 | 3 | 2 | 4 | 2 | |
| | | 10 | 3 | 3 | 5 | 4 | |
| | 20 | | 15 | 4 | 4 | 6 | 4 |
| | | | 20 | 4 | 5 | 6 | 5 |
| | | | 25 | 4 | 6 | 6 | 6 |
| | | | 30 | 5 | 6 | 6 | 6 |
| | | | 35 | 6 | 6 | 7 | 10 |
| 25 | | 40 | 7 | 9 | 8 | | |
| | | 45 | 8 | 10 | 9 | | |
| | | 50 | 10 | | 10 | | |
| | <u>Datos del ensayo de estabilidad Brabender.</u> | | | | | | |
| 30 | Par de equilibrio (mg.) | 960 | 960 | 950 | 1100 | | |
| | Degradación incipiente (min) | 10,5 | 7,8 | 9,0 | 6,7 | | |
| | Degradación final (min) | 19,5 | 12,6 | 15,5 | 9,5 | | |



* Un fosfite polimérico preparado por reacción de Bisfenol A hidrogenado y pentaeritrita con fosfite de triarilo.

5 De los datos de la Tabla II se deduce que la Composición 2A tiene mejor color inicial y es más estable que la composición comparativa B, y que la composición 2B es más estable que la composición comparativa C. En ambos casos, la composición que contiene los estabilizantes de esta invención tiene mejor color inicial y mejor estabilidad al calor a largo plazo que las composiciones comparativas.

10

Ejemplo 3

Fué preparada una serie de composiciones de poli(cloruro de vinilo) por el procedimiento dado en el Ejemplo 1. Los valores de estabilidad al calor de las composiciones, y su estabilidad Brabender, fueron determinados por los procedimientos dados en el Ejemplo 2.

15

Los valores o puntuaciones de estabilidad dinámica en los cilindros de la amasadora fueron determinados sometiendo las composiciones a la acción de una amasadora de dos cilindros, a 177°C, a velocidades de los cilindros de 24 rpm. y 34 rpm. hasta que las composiciones se volvieron negras, y observando el color de las composiciones a intervalos frecuentes.

20

Los ingredientes de las composiciones y los datos de su estabilidad al calor se dan en la Tabla III.

25

30



Tabla III

| | Formulación (partes). | Ejemplo N ^o | | Ej.comparat. | | |
|----|-----------------------------------------------------|------------------------|------|--------------|------|----|
| | | 3A | 3B | D | E | |
| | Poli(cloruro de vinilo) | 100 | 100 | 100 | 100 | |
| 5 | Polímero de acrilonitrilo-buta- dieno-estireno | 15 | 15 | 15 | 15 | |
| | Polímero de metacrilato de metilo | 3 | 3 | 3 | 3 | |
| | Aceite de soja epoxidada | 3 | 3 | 3 | 3 | |
| | Monorricinoleato de glicerilo | 1,50 | 1,50 | 1,50 | 1,50 | |
| 10 | Concentrado de color Azul Toner | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | |
| | Acido esteárico | - | - | - | 0,04 | |
| | Estearato de cinz | 0,62 | 0,72 | 0,71 | 1,16 | |
| | Estearato de calcio | 0,62 | 0,18 | 0,71 | - | |
| | Maleato de di-n-octilestaño | - | 0,25 | - | - | |
| 15 | Bis(isooctil mercaptoacetato)de di-n-octilestaño | 0,50 | 0,50 | - | - | |
| | Sorbita | 0,28 | - | 0,36 | 0,18 | |
| | Pentaeritrita | 0,26 | 0,39 | - | 0,40 | |
| | Fosfito de tris(nonilfenilo) | - | - | 1,00 | 1,00 | |
| 20 | 2,6-di-terc-butyl-p-cresol | 0,02 | 0,03 | - | 0,02 | |
| | Acido tiodipropiónico | 0,15 | 0,18 | 0,22 | 0,20 | |
| | <u>Valores de estabilidad al calor</u> | | | | | |
| | Después del número indicado de minutos a 190°C: | 0 | 1 | 0 | 4 | 1 |
| | | 5 | 2 | 1 | 4 | 2 |
| 25 | | 10 | 2 | 1 | 5 | 3 |
| | | 15 | 3 | 2 | 6 | 4 |
| | | 20 | 4 | 3 | 6 | 5 |
| | | 25 | 4 | 3 | 6 | 9 |
| | | 30 | 5 | 4 | 6 | 10 |
| 30 | | 35 | 5 | 4 | 7 | |



| | | | |
|----|----|----|----|
| 40 | 6 | 5 | 8 |
| 45 | 7 | 10 | 9 |
| 50 | 9 | | 10 |
| 55 | 10 | | |

5 Datos del ensayo de estabilidad Bra-
bender

| | | | | |
|------------------------------|------|------|------|------|
| Par de equilibrio (mg.) | 980 | 990 | 960 | 1130 |
| Degradación incipiente (min) | 11,5 | 8,8 | 9,3 | 5,5 |
| Degradación final (min) | 21,0 | 13,8 | 15,5 | 8,3 |

10

Estabilidad dinámica en amasadora

Después del número de minutos in-

| | | | | | |
|----------------|----|----|----|----|----|
| dicado a 177°C | 0 | 1 | 0 | 3 | 1 |
| | 5 | 2 | 1 | 4 | 2 |
| | 10 | 3 | 2 | 5 | 3 |
| | 16 | - | - | - | 10 |
| | 20 | 4 | 3 | 6 | |
| | 30 | 5 | 5 | 7 | |
| | 40 | 7 | 10 | 8 | |
| | 50 | 8 | | 10 | |
| | 56 | 10 | | | |

15

20

25

30

Los términos o vocanlos y expresiones que han sido empleados se utilizan como descripción y no como limitación, y no hay intención alguna, en el empleo de estos vocablos y expresiones, de excluir ningún equivalente de las características mostradas o partes de las mismas, sino que se acepta que son posibles varias modificaciones comprendidas en el objeto de la invención que se reivindica.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América con fecha 26 de Abril

16.4.69'



de 1.968, bajo el Número 724.639, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- REIVINDICACIONES -

10

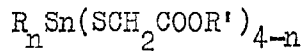
Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

15

1.- Un procedimiento para la producción de composiciones resinosas estables al calor y a la luz, que comprende: formar una mezcla que contiene resina de halogenuro de vinilo en partículas; de 0,5 a 10 partes en peso aproximadamente, por 100 partes en peso de resina de halogenuro de vinilo, de un componente de sal metálica polivalente seleccionado del grupo que consiste en sales de calcio, zinc, cadmio, estaño, magnesio y circonio de ácidos alcanóicos, que tienen de 6 a 22 átomos de carbono ácido benzoico, ácidos alcohol benzoicos y ácidos hidroxibenzoicos y mezclas de los mismos; y de 0,1 a 2 partes en peso, aproximadamente, por 100 partes en peso de resina de halogenuro de vinilo, de un componente de organoestaño seleccionado del grupo que consiste en maleatos de dialcohol estaño, en el que cada grupo alcohol tiene de 4 a 10 átomos de carbono, y ésteres de alcohol estaño mercapto



ácido que tienen la fórmula estructural:



5 en la que R representa un grupo alcoholilo que tiene de 4 a 10 átomos de carbono, R' representa un grupo alcoholilo, arilo, aralcoholilo, alcarilo o cicloalcoholilo que tiene de 6 a 18 átomos de carbono, y n representa un entero de 1 a 3, y mezclas de los mismos; y fundir la mezcla a una temperatura de 120 a 220°C, aproximadamente.

10 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la resina de halogenuro de vinilo es policloruro de vinilo.

15 3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la mezcla es fundida a una temperatura de 150 a 200°C, aproximadamente.

4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la mezcla contiene de 1 a 2 partes en peso de dicho componente de sal metálica polivalente y de 0,3 a 1 partes de peso de dicho componente de órganoestaño, por 20 100 partes en peso de dicha resina de halogenuro de vinilo.

25 5.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la composición contiene adicionalmente, por cada 100 partes en peso de dicha resina de halogenuro de vinilo, de 0,1 a 10 partes en peso de un fosfito orgánico; de 0,1 a 1 partes en peso de un componente de alcohol polivalente; y de 0,01 a 0,6 partes en peso de un componente antioxidante seleccionado del grupo que consiste en - tri(alcoholilo inferior) fenoles, ácido 3,3'-tiodipropionico 30 y sus alcoholésteres, ácido 4,4'-tiodibutírico y sus alco-



hilésteres, y mezclas de los mismos.

5 6.- Un procedimiento según la reivindicación 4, en el que la composición contiene adicionalmente, por cada 100 partes en peso de dicha resina de halogenuro de vinilo, de 0,5 a 1 partes en peso de un fosfito orgánico; de 0,2 a 0,6 partes en peso de un componente de alcohol polivalente; de 0,01 a 0,05 partes en peso de un tri(alcohol inferior)fenol, y de 0,15 a 0,25 partes en peso de ácido 3,3'-tiodipropiónico.

10 7.- Un procedimiento según la reivindicación 5, en el que el componente de sal metálica polivalente es estearato de zinc, el componente de organoestaño es maleato de di-n-octilestaño, el componente de alcohol polivalente es sorbitol y el componente antioxidante es ácido 3,3'-tiodipropiónico.

15 8.- Un procedimiento según la reivindicación 5, en el cual el componente de sal metálica polivalente es estearato de zinc, el componente de organoestaño es de bis(isooptilmercaptoacetato) de di-n-octilestaño, el componente de alcohol polivalente es pentaeritritol y el componente antioxidante es ácido 3,3'-tiodipropiónico.

20 9.- Un procedimiento según la reivindicación 6, en el que la resina de halogenuro de vinilo es policloruro de vinilo, el componente de sal metálica polivalente es estearato de zinc, el componente de organoestaño es maleato de di-n-octilestaño, el componente de alcohol polivalente es una mezcla de pentaeritritol y sorbitol, el fosfito orgánico es fosfito de tris(nonilfenilo) y el componente antioxidante es una mezcla de ácido 3,3'-tiodipropiónico y 2,6-di-ter-butyl-p-cresol.



10.- Un procedimiento según la reivindicación 6, en el cual la resina de halogenuro de vinilo es policloruro de vinilo, el componente de sal metálica polivalente es estearato de zinc, el componente de organo estaño es bis(isooctilmercapto-acetato) de di-n-octilestaño, el componente de alcohol polivalente es una mezcla de pentaeritritol y sorbitol, el fosfito orgánico es fosfito de tris(nonilfenilo) y el componente antioxidante es una mezcla de ácido 3,3'-tiodipropiónico y 2,6-di-ter-butyl-p-cresol.

11.- Un procedimiento según la reivindicación 6, en el cual la resina de halogenuro de vinilo es policloruro de vinilo, el componente de sal metálica polivalente es una mezcla de estearato de calcio, el componente de organoestaño es una mezcla de maleato de di-n-octilestaño y bis(isooctilmercaptoacetato) de di-n-octilestaño, el componente de alcohol polivalente es una mezcla de sorbitol y pentaeritritol, el fosfito orgánico es fosfito de tri(nonilfenilo), y el componente antioxidante es una mezcla de ácido 3,3'-tiodipropiónico y 2,6-di-ter-butyl-p-cresol.

12.- Un procedimiento para la producción de composiciones resinosas estables al calor y a la luz.

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

La presente Memoria consta de veinticinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 2 ENE 1971

P.A.

[Handwritten signature]
 Por Presentar