

401803



Int. Cl.: <u>CO8F-</u>

P.- 50.753

Case 2189
29/D-Nu

Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

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 FORMAR UNA COMPOSICION RESINOSA ESTABLE AL CALOR Y A LA LUZ"

(Clase Internacional CO8k, CO7f)



La presente invención se refiere a estabilizadores de resinas de haluro de vinilo, y a composiciones resinosas estabilizadas con ellos. Más en particular, se refiere a composiciones de resina de policloruro de vinilo que se caracterizan por una estabilidad térmica y a la luz, color y transparencia excelentes.

Es bien sabido que las resinas de haluro de vinilo experimentan cambios indeseables cuando son expuestas al calor y a la luz, y que estos cambios conducen a decoloración y deterioro de las propiedades mecánicas de las composiciones. Dado que se requieren temperaturas elevadas para el tratamiento de estas resinas, y dado que están expuestas a la luz cuando son usadas subsiguientemente, es necesario incorporar en las composiciones de resina de haluro de vinilo estabilizadores que inhiban o eviten su deterioro cuando son expuestas a la luz y al calor.

Se ha propuesto gran número de compuestos como estabilizadores de composiciones de resina de haluro de vinilo. Sin embargo, en la mayoría de los casos estos compuestos no protegen adecuadamente a las composiciones, del deterioro resultante de exposición a tanto calor como luz. Por ejemplo, muchos compuestos de organoestaño son excelentes estabilizadores térmicos, pero no son eficaces para proteger a las composiciones frente al deterioro resultante de la exposición a radiaciones ultravioletas y otras. Otros compuestos son eficaces como estabilizadores a la luz, pero no evitan la degradación resultante del calentamiento prolongado de las composiciones resinosas.

Según la presente invención, se ha hallado que se obtienen composiciones de resina de haluro de vini-



se efectúa generalmente en un disolvente, tal como benceno, tolueno o xileno.

Sólo es necesario que haya una pequeña cantidad del compuesto de organoestaño presente en las composiciones de resina de haluro de vinilo de la invención. Se ha hallado que tan poco como 1% del estabilizador, basado en el peso de la composición, provocará una mejora apreciable de la estabilidad térmica y a la luz de la composición. Se puede usar aproximadamente 10% o más del estabilizador, pero estas cantidades mayores no proporcionan generalmente más mejora de las propiedades de la composición resinosa, y por esta razón no son usadas ordinariamente. Aunque la cantidad de estabilizador que proporcionará una estabilidad óptima térmica y a la luz depende de factores tales como la elección de los componentes estabilizadores y la elección de la resina de haluro de vinilo, en la mayoría de los casos se usa aproximadamente de 2 a 5% del estabilizador, basado en el peso de la composición de resina de haluro de vinilo.

Los polímeros de haluro de vinilo que se pueden emplear en las composiciones de la invención son los productos resinosos obtenidos por polimerización de un haluro de vinilo en presencia o ausencia de un monómero copolimerizable. En el término "resina de haluro de vinilo", tal como aquí se usa, se incluyen homopolímeros de haluro de vinilo tales como policloruro de vinilo, polibromuro de vinilo y policloruro de vinilideno, así como copolímeros tales como los formados por polimerización de un haluro de vinilo con un comonómero tal como acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, cloruro de vinilide-

401803

15



no, estireno, metacrilato de metilo, fumarato o maleato de dialcohilo, y similares. El haluro de vinilo es ordinaria y preferiblemente el cloruro, pero también se pueden usar el bromuro y fluoruro. Los copolímeros útiles en la práctica de la invención son aquellos preparados con al menos 70% de haluro de vinilo y hasta 30% del comonomero. La invención es aplicable también a mezclas de policloruro de vinilo en proporción principal, con una proporción menor de otras resinas sintéticas, tales como polietileno clorado, ésteres de poliacrilato y polimetacrilato, y copolímeros de acrilonitrilo, butadieno y estireno.

La invención tiene particular valor en la estabilización de composiciones de policloruro de vinilo rígido, es decir, composiciones que son formuladas para soportar temperaturas de al menos 177°C. Los sistemas estabilizadores de la invención pueden ser usados también con composiciones de resina de haluro de vinilo plastificada, de formulación usual, en las que no es requisito un punto de ablandamiento alto. Se puede usar cualquiera de los bien conocidos plastificantes de resinas de haluro de vinilo, incluyendo ftalato de dioctilo, sebacato de dibutilo, fosfato de tricresilo y fosfato de octil difenilo.

Además de los ingredientes descritos, las composiciones resinosas estabilizadas pueden contener otros aditivos de resina, tales como pigmentos, extensores, lubricantes, coadyuvantes de tratamiento, disolventes, tintes, y otros estabilizadores térmicos y a la luz, en las cantidades ordinariamente empleadas para los fines indicados.

Las composiciones estabilizadas de resina de



haluro de vinilo pueden ser preparadas por cualquier método usual. Generalmente se prefiere mezclar el estabilizador con la resina de haluro de vinilo usando rodillos de mezcla de plástico, a una temperatura a la que la mezcla sea fluida, y amasar la composición en un mezclador de dos rodillos, a de 149 a 205°C, durante el tiempo suficiente para formar una hoja homogénea. El plastificante, si se emplea alguno, y demás aditivos, pueden ser incorporados con el estabilizador. La composición estabilizada puede ser retirada luego del mezclador en forma de hoja o película del espesor deseado, que puede ser usada como tal o ser sometida a un tratamiento de pulido o engofrado.

La invención se ilustra más por los ejemplos que siguen. En estos ejemplos todas las partes y tantos por ciento son partes y tantos por ciento en peso.

Ejemplo 1

Se añadieron 68,7 g (0,70 moles) de anhídrido maleico a una mezcla de 50,5 g (0,70 moles) de alcohol crotilico (2-buten-1-ol) y 50,0 g de benceno. Esta mezcla fue calentada a de 70 a 100°C durante 1 hora, y luego fue enfriada a 60°C. Se añadieron a esta mezcla de reacción 87,1 g (0,35 moles) de óxido de di-n-butilestaño. La mezcla de reacción fue calentada a su temperatura de reflujo, hasta que se hubieron recogido 6,0 ml de agua en la purga de agua Dean-Stark. El benceno fue eliminado por destilación bajo presión atmosférica, y el producto fue filtrado. El bis-(monobutenilmaleato) de di-n-butilestaño obtenido fue un líquido amarillo pálido, transparente, que contenía 20,8% de Sn.

401803



Ejemplo 2

Se añadieron 56,4 g (0,58 moles) de anhídrido maleico a una mezcla de 77,2 g (0,58 moles) de alcohol cinnámico (3-fenil-2-propen-1-ol) y 50,0 g de benceno. Esta mezcla fue calentada a de 70 a 100°C durante 1 hora, y luego fue enfriada a 60°C. Se añadieron a esta mezcla de reacción 71,5 g (0,29 moles) de óxido de di-n-butilestaño. La mezcla de reacción fue calentada a su temperatura de reflujo hasta que se recogieron 4,5 ml de agua en la purga de agua Dean-Stark. El benceno fue retirado por destilación bajo presión atmosférica, y el producto fue filtrado. Por enfriamiento, el bis-(monocinnamilmaleato) de di-n-butilestaño se convirtió en un sólido vítreo amarillo transparente. Contenía 17,0% de Sn.

15

Ejemplo 3

A una mezcla de 100 partes de policloruro de vinilo (Tenneco 10R), 15 partes de un terpolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (Blendex 401), 4 partes de poliacrilonitrilo (Acryloid K-120N), 1,35 partes de mono-rricinoleato de glicerilo, y 0,5 partes de estearato de estearilo, se añadieron 2,8 partes de uno de los estabilizadores de la invención, o un estabilizador comparativo.

Las mezclas fueron mezcladas a temperatura ambiente, y luego fueron cargadas en un mezclador de dos rodillos, calentado con vapor de agua, cuya superficie de rodillo fue mantenida a 171°C. Las mezclas fueron amasadas durante 5 min, y luego fueron retiradas del mezclador en forma de hojas flexibles homogéneas de 1,14 mm de espesor. La resistencia de las composiciones a la degradación resul-

30



tante de exposición a radiación ultravioleta fue determi-
nada poniendo muestras de 25,4 x 25,4 mm, que habían sido
cortadas de la hoja amasada, en un acelerómetro de degra-
dación ultravioleta, y retirando muestras periódicamente
5 hasta que había tenido lugar una degradación considerable,
como lo indica el cambio de color.

En las tablas I y II se usa una escala numé-
rica para describir el color de las muestras, indicando
la clasificación 1 un amarillo muy claro e indicando la
10 clasificación 12 un marrón muy oscuro o negro. Los números
usados en las tablas corresponden a los números del compa-
rador de colores Gardner.

Tabla I

15

Ej. nº	Estabilizador	Color tras el número indicado de horas en el acelerómetro de degradación ultravioleta								
		0	119	214	259	276	347	414	510	
3A	bis-(monobute- nilmaleato) de di-n-butilesta- ño	2	2+	3	3	3	4	5	7	
20	3B	bis-(monocinna- nilmaleato) de di-n-butilesta- ño	2	3	4	4	4	5	6	8
25	Ej. Comp. 1	bis-(monobutil- maleato) de di- n-butilestaño	2	4	6	7	7	9	12	12
	Ej. Comp. 2	bis-(monodecil- maleato) de di- n-butilestaño	2	3	5	6	7	9	11	12

Se halló en cada caso que la descoloración en
30 aumento indicó también una fragilización de las muestras

401803 15



en aumento.

La estabilidad térmica de las composiciones fue determinada poniendo muestras de 25,4 x 25,4 mm, que habían sido cortadas de las hojas amasadas, en hornos de circulación forzada, a 177°C y a 191°C, y retirando las muestras periódicamente hasta que la degradación fue completa, como lo indica el cambio de color. Las composiciones de la invención y las composiciones comparativas tenían excelente estabilidad térmica a largo plazo; las composiciones de la invención (ej. nº 3A y 3B) eran superiores a las composiciones comparativas en cuanto a retención de color (10 a 50 min a ambas temperaturas).

Ejemplo 4

A una mezcla de 100 partes de policloruro de vinilo (Tenneco 200) y 0,2 partes de cera se añadieron 2,8 partes de un estabilizador de la presente invención o un estabilizador comparativo. El componente cera estaba constituido por partes iguales de ácidos grasos de cadena larga sintéticos parcialmente saponificados con calcio (cera Hoechst GL-3) y un éster de cera montana parcialmente saponificado con calcio (cera Hoechst OP). Las mezclas fueron mezcladas a temperatura ambiente y luego fueron cargadas en un mezclador de dos rodillos, calentado con vapor de agua, cuya superficie fue mantenida a 171°C. Las mezclas fueron amasadas durante 5 min, y luego fueron retiradas de los rodillos en forma de hojas flexibles homogéneas, de 1,14 mm de espesor. La resistencia de las composiciones a la degradación resultante de exposición a radiación ultravioleta fue determinada por el método descrito en el



ejemplo 3. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 2.

Tabla II

5

Ej. nº	Estabilizador	Color tras el número indicado de horas en el acelerómetro de degradación ultravioleta							
		0	70	90	165	186	327	395	700
10 4A	bis-(monobutenilmaleato) de di-n-butilestano	1	1+	1+	2	2	2+	3+	verde claro
Ej. Comp. 3	bis-(monociclohexilmaleato) de di-n-butilestano	1	2+	3	4	4	6	8	12
15 Ej. Comp. 4	bis-(monoestearilmaleato) de di-n-butilestano	1	2	3	3+	4	6	9	12
Ej. Comp. 5	bis-(monobutilmaleato) de di-n-butilestano	1	2+	3	4	4	5	8	12

20

Por los datos de las tablas I y II se verá que los compuestos de la invención son muy eficaces como estabilizadores a la luz ultravioleta, para composiciones de resina de policloruro de vinilo (ej. nº 3A, 3B y 4A), y que conservan su actividad como estabilizadores durante un período mucho mayor que el de los estabilizadores comparativos, cada uno de los cuales es un compuesto de organoestano muy parecido (ej. comp. 1 a 5).

25

Cada uno de los otros compuestos de organoestano de la invención puede ser usado de manera similar, en

30

401803

15 A



la producción de composiciones de resina de policloruro de vinilo estables al calor y a la luz.

Los términos y expresiones que se han empleado se usan como términos descriptivos, y no limitativos.

5 En el uso de tales términos y expresiones no hay intención de excluir cualquier equivalente de las características mostradas y descritas, o de partes de ellas; sin embargo, se reconoce que dentro del ámbito de la invención reivindicada se pueden hacer diversas modificaciones.

10 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 5 de febrero de 1969 bajo el número 796.901, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

REIVINDICACIONES

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:

25

1.- Un procedimiento para formar una composición resinosa estable al calor y a la luz, que comprende las operaciones de mezclar de 1 a 10 partes, en peso, de un compuesto de organo-estaño que tiene la fórmula estructural

401803

15 ABR 1972



antecede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid,

15 ABR 1972

P. A.

5

Alberto de Lizaso
For 2000