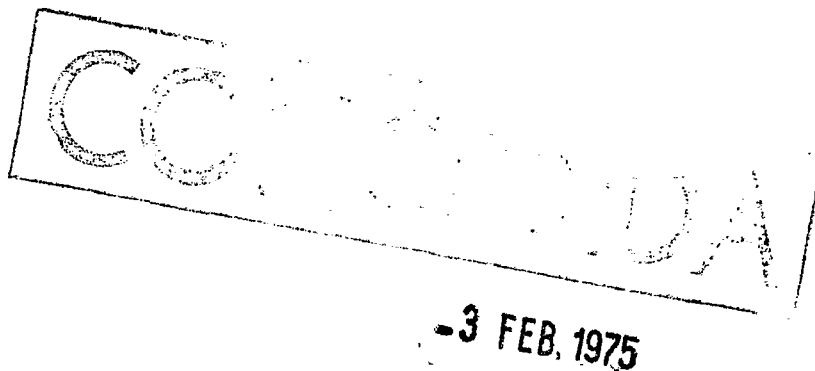


AB.

Caso ALBARINO, R.V. 3-4

4096LG



Int. Cl.: <u>CO8F//H01B</u>

PATENTE DE INVENCION

a nombre de:

WESTERN ELECTRIC COMPANY, INCORPORATED - domiciliada en
195, Broadway, NEW YORK, N.Y. (EE.UU.) - de nacionalidad
estadounidense.-

por:

"Perfeccionamientos en los métodos de obtención de materiales
poliméricos".

-----:oOo:-----

M e m o r i a d e s c r i p t i v a

La presente invención se refiere a unos perfeccionamientos en los métodos de obtención de materiales poliméricos, tales como
5 composiciones de cloruro de polivinilo estabilizados contra la degradación por irradiación UV. Tales perfeccionamientos tienen por objeto obtener dichas composiciones estabilizadas contra el desarrollo de cambios de color. Estos cambios, por formarse puntos de color o por atenuarse éste, han limitado el uso de las com
10 posiciones de PVC en varios campos de aplicaciones, incluido el de artículos moldeados rígidos.

Las composiciones de cloruro de polivinilo son relativamente baratas, y poseen propiedades físicas y químicas que aconsejan su empleo para muy diversos fines. Pero durante algún tiempo se
15 ha comprobado que los cambios de color son debidos a la exposición a la radiación ultravioleta (ver Vol. 40, Rubber Chemistry Technology, pag. 177, 1967), y han sido objeto de considerable estudio posibles mecanismos para producir aditivos que reduzcan al mínimo dicho efecto.

20 En general, la estabilización por ultravioleta de los polímeros se basa en la disipación de la energía luminosa antes de que pueda iniciar la serie de reacciones conducentes a la degradación. La estabilización mas eficaz para polímeros, incluido el PVC, supone el uso de filtros de luz o absorbedores de UV. Aunque este
25 enfoque es satisfactorio en cuanto a la degradación, el mejor estabilizador de UV puede cambiar sensiblemente el aspecto del polímero. El negro de carbón finamente dividido, entre los mejores, desde luego, impide los productos pintados al pastel.

30 Los polímeros de cloruro de polivinilo pueden protegerse contra los cambios de color producidos por radiación UV incorporando aditivo de una clase de éteres cíclicos.

De acuerdo con lo anterior, la presente invención tiene por objeto unos perfeccionamientos en los métodos de obtención de

materiales poliméricos, que consisten en preparar un material polimérico que comprenda al menos 50% en peso de cloruro de polivinilo y estabilizarlo contra los cambios de color producidos por radiaciones ultravioleta mediante la acción de 1 a 20 partes en peso basado en 100 partes de dicho material, de al menos un éter cíclico que contenga al menos un átomo de hidrógeno sustituyente en posición alfa con relación a un oxígeno del éter, el cual se elige del grupo formado por monoéteres y diéteres de cinco y seis miembros.

La radiación ultravioleta se toma como luz de 2500-3200 Angstroms de longitud de onda, que comprende la porción inferior del espectro solar. Tales aditivos no son corrientes, porque no dependen de filtración ni de absorción. Los aditivos modificados por sustituyentes pueden tener absorciones propias asociadas con un sustituyente, pero la porción eficaz de los estabilizantes transmiten luz ultravioleta a una longitud de onda de 250 Angstroms.

Los sustituyentes, además del hidrógeno en alfa requerido para protección, son generalmente hidrocarburos alifáticos o cíclicos, o de otra naturaleza, salvo los notoriamente incompatibles o nocivos, de los cuales son ejemplo principal las aminas, que tienden a favorecer el desprendimiento de HCL. Los citados sustituyentes, si se emplean, sirven para aumentar la retentividad del estabilizante durante la vida útil aumentada y/o a temperaturas de trabajo elevadas. Bajo este aspecto, es preferible que haya al menos un sustituyente que tenga un peso molecular no menor de 50. Este requisito lo cumple fácilmente un grupo de hidrocarburos con cuatro o más átomos de carbono.

La cantidad de estabilizante de éter cíclico incorporada al producto polimérico depende del uso previsto y la vida útil deseada. Comúnmente varía entre 1 y 20 partes en peso, y preferiblemente entre 2 y 10 partes, por 100 de resina (es decir, 100 partes de la porción polimérica, sin plastificante polimérico). La mini

ma sirve para la protección durante un corto plazo, y la máxima para muchos años en exteriores. Contenidos mas elevados pueden mermar ciertas características del polímero, tales como el retar
do de incendio o al fuego, etc. También se pueden incorporar
5 otros ingredientes incluidos de ordinario en las composiciones de PVC, en forma de polímero copolimerizado o mezclado, colorante estabilizante térmico, coadyuvante, plastificante, etc.

Aunque los perfeccionamientos de la invención son igualmente aplicables a la obtención de composiciones plastificadas y no
10 plastificadas, ofrece particular interés su empleo con formas rígidas de polímero. Sin embargo, en algunos casos pueden añadirse 5 partes en peso de plastificante. Estos materiales suelen tenerse en cuenta para empleo en productos moldeados, como aparatos telefónicos y otros tipo de aparatos.

15 A continuación se describen ejemplos específicos de resultados obtenidos con los perfeccionamientos de la invención, con referencia a los dibujos anexos, en los cuales:

La figura 1, representa en coordenadas de densidad óptica y de longitud de onda en unidades Angstrom, dos curvas que mues-
20 tran la absorción óptica de una muestra de control de PVC no estabilizado, antes y después de exponerla a la radiación UV; y

La figura 2, representa en iguales coordenadas, dos curvas de espectros típicos de absorción para una composición de PVC esta-
25 bilizado, antes y después de la exposición a luz UV, aproximadamente la misma a la empleada en los datos tomados en la figura 1.

En dichas figuras: DO significa densidad óptica, y $LO(\overset{\circ}{\text{Å}})$ longitud de onda en $\overset{\circ}{\text{Å}}$.

Los espectros de absorción A y B de la figura 1 corresponden a una muestra de control de PVC antes y después de exponerla a
30 radiación UV. La curva A muestra que la absorción por todo el espectro visible es aproximadamente constante con una densidad óptica de 0,1. La misma muestra, después de exponerla en aire 306 horas a una fuente de UV de 275 vatios, análoga a la solar,

produjo una absorción intensa por toda la zona ultravioleta y algo de la mitad superior del espectro visible. Del trabajo fundamental y de experimentos anteriores se desprende que este espectro (curva B) indica que la degradación ha rebasado ya las primeras fases. Aparecen polienos de cadena más larga, reaccionan con oxígeno, y se descoloran.

Los datos de la figura 2 son similares a los de la figura 1, la curva C representa el espectro de absorción antes de la irradiación, y la curva D, el espectro revelado al cabo de 306 horas de exposición en aire a las mismas condiciones de la figura 1. La muestra, en este caso, es de PVC de iguales peso molecular, espesor de película, etc. que la figura 1, pero la composición ha sido modificada incluyendo alrededor de 9% en peso de un estabilizante de UV. Aunque los datos particulares se basan en la inclusión de 1,4-dioxano, la forma de la curva D es substancialmente idéntica a la de las obtenidas con otros estabilizantes ensayados, así dicha curva D puede considerarse representativa de los estabilizantes de la presente invención. Comparando las curvas C y D, se observa sólo un ligero aumento de absorción, limitado en su mayor parte a la zona ultravioleta (2200-2300 Angstroms). Se ha evitado substancialmente el desarrollo de color en toda la región visible.

Las muestras ensayadas para la información del tipo expuesto en las figuras 1 y 2 eran películas, generalmente de 0,0762 a 0,1270 mm. de espesor, y se dispusieron alrededor de un círculo sobre una placa de aluminio. Tres películas de control de PVC se dispusieron separadas igualmente alrededor del círculo, y se compararon para determinar la constancia de intensidad luminosa por toda la superficie de exposición del ensayo. Las muestras procedían de moldeo o de colada. Estas últimas películas se prepararon en nitrógeno, y se calentaron en nitrógeno seco para eliminar el disolvente naturalmente retenido, hasta menos de 7%. El moldeo consistió en mezclado en seco, troceado y fundición.

El estabilizante que ha de incorporarse al PVC es un éter cíclico que, aunque puede tomar diversas formas, tiene que poseer una determinada característica, es decir, debe presentar al menos un hidrógeno unido a un miembro del anillo de carbono el cual es a su vez adyacente a un oxígeno del anillo de éter cíclico. Se ha indicado en general que puede haber más de un oxígeno en el anillo puede haber más hidrógenos en alfa, por ejemplo, hasta cuatro adyacentes a un oxígeno particular, y, aparte los oxígenos, el anillo de éter puede contener solamente carbono. Las anteriores características se han determinado por vía empírica, y en cada caso se cuenta con bastante información experimental para mostrar sin duda que es notable la pérdida de eficacia cuando la estructura molecular se cambia mas allá de estos límites. Por los ejemplos enumerados se advierte que los anillos pueden ser de cinco o seis miembros, y contener una ilimitada variedad de substituyentes adicionales, cíclicos o alifáticos, saturados o insaturados (los substituyentes cíclicos pueden ser aromáticos o no). En realidad, los únicos substituyentes que han resultado nocivos son los notoriamente rechazables por su actividad química respecto a otros componentes de la composición, en primer lugar están los substituyentes amino que aumentan la degradación del PVC por desprender HCL.

Los substituyentes no hidrógenos pueden asumir muy diversas formas, o faltar por completo, en principio. La actividad depende solamente del citado hidrógeno en alfa (aún el deterioro del polímero mejorado por un substituyente amino no se cree que afecte al mecanismo fundamental de protección). Es preferible incluir material substituyente distinto de hidrógeno en la composición usual. Para uso ordinario, en que puede esperarse que las temperaturas alcancen niveles de ambiente usuales, y se pretende evitar durante años el deterioro iniciado por radiación, los substituyentes quedan sometidos a ciertas restricciones. La retención de estos materiales requiere que hay al menos un substituyente, cíclico

co o alifático, con peso molecular no menor de 50, y preferiblemente de 100. En la situación usual, con todos los substituyentes carbonosos, esta condición se cumple con un substituyente que contenga al menos cuatro o más átomos de carbono, mejor ocho.

5 Como ya se ha dicho, los estabilizantes son éteres cíclicos que contienen uno o dos oxígenos en el anillo, y el resto son carbonos. Para los expertos, los éteres cíclicos son generalmente estructuras aromáticas. Por lo general, el anillo de éter es saturado, aunque a veces ciertas estructuras tienen enlaces
10 no saturados. Los monoéteres cíclicos son generalmente saturados por hidrógeno u otros substituyentes apropiados. Químicamente, las categorías así definidas son tetrahidrofurano, 1,3-dioxolano, tetrahidropirano y los dos dioxanos isoméricos (con sus derivados modificados por los substituyentes). Este grupo comprende todos
15 los éteres cíclicos permitidos que en su anillo contienen oxígeno y carbono solamente, y todos los miembros descritos en su forma no substituída. Otros substituyentes no sólo se permiten, sino que se aconsejan, como ya se explicó.

20 Los substituyentes adecuados incluidos en el anillo pueden ser alifáticos, tales como alquilo, alquilo substituído con halógeno, hidroxietér, carbonilo, alcohol, éster, ácido, etc. También es útil incorporar diversos substituyentes cíclicos, los cuales pueden incorporarse como substituyentes en miembros del anillo simple, a través de un puente de metileno u otro tipo, o en forma
25 de estructuras en anillo mezcladas de alfa-beta. En los ejemplos descritos después, se mencionan diversos tipos de compuestos substituyentes.

30 No es esencial el material de cualquier conductor revestido. Los conductores comúnmente usados son de cobre y aluminio, o de sus aleaciones. Suelen estañarse conductores a fin de facilitar su soldadura, y este procedimiento habitual no acarrea complicaciones.

En los presentes perfeccionamientos, el polímero de base empleado es cloruro de polivinilo (PVC). El uso del homopolímero proporciona la máxima resistencia a la abrasión y al calor. Sin embargo, pueden utilizarse sin apreciable efecto adverso compuestos poliméricos comerciales de PVC que contengan hasta 50%, o mejor hasta un máximo de 30% en peso, de monómeros u otro material polimérico mezclados, como modificadores de impacto. Esos compuestos poliméricos se mencionan en esta descripción de diversos modos: "porción polimérica", "resina de PVC", etc., y se describen en ASTM 1784-69, clase 00000. Para ciertos fines, el compuesto de PVC puede ser una composición apropiada para uso como aislamiento eléctrico. De acuerdo con la norma de ASTM para 1966, se pueden clasificar resinas adecuadas dentro del rango de GP2-00003 a GP8-00003 inclusive. Estas clasificaciones se definen en la norma ASTM como D1755-66; en pocas palabras, GP designa una resina de aplicación general. Los primeros números (entradas 2 a 8) representan el peso molecular de un polímero en concepto de viscosidad de su solución, y la última cifra 3 indica el grado de preferencia usual para una conductividad eléctrica menor de 6 mhos. por cm. por gramo. Naturalmente, esta característica eléctrica no es requisito básico en cuanto a las enseñanzas de la invención. Las cuatro cifras de las designaciones indican que las propiedades de tamaño de partícula, densidad masiva aparente, absorción de plastificante y fluidez en seco pueden adaptarse a cualquier nivel de ASTM, por ejemplo 1-9, y por ello no son esenciales para los fines de la invención. En otras aplicaciones no aislantes, se permite que la conductividad llegue al valor ASTM de 6 (>18 mhos. por cm. por gramo).

Los materiales rígidos importantes obtenidos con los perfeccionamientos de la invención pueden no contener plastificante, pero éste suele incluirse para dar flexibilidad a otros, y su naturaleza depende en cierto modo del uso previsto. Por ejemplo, los plastificantes monoméricos como ftalato de dioctilo y fosfato de tri-

5 cresilo producen un gran efecto en la flexibilidad, pero no pueden ser retenidos durante una vida útil larga, sobre todo a temperaturas elevadas. Además, por encima de ciertos niveles, dicho material monomérico es algo disolvente, y puede destruir el
10 acabado de muebles delicados. Los plastificantes poliméricos (que no se consideran de ordinario parte del "compuesto polimérico"), como sebacato de polietileno y adipato de polipropileno, son algo menos eficaces por unidad de peso en cuanto a flexibilidad, pero duran más, por ser menos volátiles. Algunas composi-
15 ciones muy esmeradas contienen ambos tipos de plastificantes. Muchas estructuras de hilo conductor, como el cordón retráctil del aparato telefónico, contienen 71 partes de plastificantes mezclados por 100 de resina. En la mayoría de los casos, si interesa un producto flexible, se añade plastificante en la mínima
20 proporción de unas 25 partes. Por lo general, no se incluye nunca plastificante en cantidad mayor de 90 partes; el límite superior se deriva de consideraciones tales como pérdida del retardo al fuego o incendio, pérdida de propiedades mecánicas, como resistencia a la abrasión, etc.

20 Los estabilizantes utilizables comprenden estabilizantes térmicos de PVC del tipo usual destinado a evitar el desprendimiento de HCL. Ejemplo de esos materiales son sales básicas de plomo, como el sulfato tribásico de plomo y el ftalato dibásico de plomo. Otros estabilizantes disponibles contienen compuestos
25 de alquilo y estaño, o bario y/o cadmio, La inclusión suele mantenerse dentro del marco de una a diez partes en peso por 100 partes de resina.

30 Pueden incluirse cargas tales como carbonato de calcio y sílice, en proporciones hasta de 30 partes sobre la base citada, para (1) dar rigidez al producto, sobre todo si lleva plastificante, y/o (2) para reducir el coste.

Aunque ciertos usos la importancia comercial de los polímeros a base de PVC se debe en parte a su propiedad de retardo al

fuego o incendio, un empleo muy riguroso puede aconsejar la inclusión de un retardante adicional. Para este objeto, pueden incluirse hasta 3 partes en peso los materiales de costumbre; el más común de todos es el óxido de antimonio. No es apenas beneficioso rebasar este límite máximo indicado.

Puede añadirse cera u otro lubricante en proporción hasta de 2 partes en peso, en general para servir de coadyuvante. En ciertos aislamientos, la ventaja puede ser mayor, pues el empleo de este aditivo tiende además a reducir la adhesión entre el aislamiento y el conductor.

Otro ingrediente normal en muchos casos es el colorante añadido con fines de aspecto o de identificación. Los colorantes pueden ser orgánicos o inorgánicos, e incluirse en proporción hasta de una parte en peso, poco más o menos. Es bien sabido que en ciertos casos se prefieren compuestos colorantes particulares.

EJEMPLOS.

Los siguientes ejemplos se relacionan según el desarrollo de color, y el procedimiento de ensayo seguido en la memoria detallada. En cada caso, se expusieron películas fundidas o moldeadas a la luz de una lámpara solar, con la distribución espectral estudiada de la intensidad incidente. Con fines de comparación, todos los ejemplos se tuvieron expuestos 306 horas a luz UV en el aire. Al desarrollo de color siguió espectroscopia UV-visible por toda la zona de longitudes de onda entre 2000 y 7000 Angstroms. Los datos sobre absorción se ajustaron al espesor, de modo que los valores de absorbencia registrados aparecen en concepto de $\frac{\Delta A}{X}$, donde X es el espesor de la película en centímetros. Estos datos se consideran directamente aplicables para espesores iguales o mayores que unos 10^{-2} cm.

Aunque se hicieron ensayos con PVC virgen, modificado sólo mediante adición del estabilizante, también se efectuaron otros similares con muestras que presentaban variaciones de los aditivos

corrientes, normalmente contenidos en fórmulas comerciales. Tales ensayos han bastado para establecer que virtualmente no se altera la naturaleza de la protección conseguida con las adiciones de la invención.

5 Los ejemplos se exponen en forma tabular. La columna 1 indica el estabilizante; la columna 2, la proporción en peso de tal estabilizante basada en la resina; las columnas 3 y 4, el recorte de contraste y el sometido a exposición (borde de absorción de la longitud de onda, expresada por la mayor longitud de onda a la que la densidad óptica desde la exposición llegó a la unidad); y la
10 columna 5 indica el desarrollo de puntos de color en el espectro visible.

T A B L A

ESTABILIZANTES DE ULTRAVIOLETA PARA EL PVC

Compuesto	Peso * (%)	Recorte de control a DO 1,0	Recorte expuesto a DO 1,0	Absorción visible 3500-7000 Å
1- PVC		2200	2530	1'- Moderada 3500-6000
2- Tetrahydrofurano	8,5c	2120	2150	2'- Ninguna
3- 1,3-Dioxolano	7,3c	2130	2150	3'- 0,01 DO a 3500
4- 1,4-Dioxano	9,5c	2180	2240	4'- Ninguna
5- 1,3-Dioxano	9,2c	2150	2190	5'- Ninguna
6- 3-Hidroxi-Tetra- hidrofurano	5,4m	2170	2490	6'- Moderada 3500-4900
7- Tetrahidropirano -2-metanol	5,3m	2160	2280	7'- Escasa 3500-5100
8- 2-(Tetrahydrofur- furoxi)-tetra- hidropirano	4,9m	2180	2640	8'- Moderada 3500-4900
9- 2-(2-Cloroetoxi) -tetrahidropirano	6,0m	2170	25,0	9'- Moderada 3500-4600

* C = película en caja.

m = película moldeada.

DO = densidad óptica

N O T A

Se reivindica como objeto de esta Patente de Invención:

5 1.- Perfeccionamientos en los métodos de obtención de materiales poliméricos, caracterizados por preparar un material polimérico que comprenda al menos 50% en peso de cloruro de polivinilo y estabilizarlo contra los cambios de color producidos por radiaciones ultravioleta mediante la acción de 1 a 20 partes en peso basado en 100 partes de dicho material, de al menos un éter cíclico que contenga al menos un átomo de hidrógeno substituyente en posición alfa con relación a un oxígeno del éter, el cual se elige del grupo formado por monoéteres y diéteres de cinco y seis miembros.

15 2.- Perfeccionamientos en los métodos de obtención de materiales poliméricos según la reivindicación 1, caracterizados por substituir un átomo de hidrógeno de dicho éter mediante un substituyente de peso molecular no inferior a 50.

20 3.- Perfeccionamientos en los métodos de obtención de materiales poliméricos según la reivindicación 2, caracterizados por que dicho substituyente es principalmente carbonoso y contiene al menos cuatro átomos de carbono.

25 4.- Perfeccionamientos en los métodos de obtención de materiales poliméricos según la reivindicación 1, caracterizados por elegir dicho éter cíclico del grupo formado por tetrahydrofurano, dioxilano, tetrahydropirano y dioxano, tanto substituidos como no substituidos.

30 5.- Perfeccionamientos en los métodos de obtención de materiales poliméricos según la reivindicación 4, caracterizados porque la intervención de dicho éter cíclico es de al menos dos partes en peso.

6.- Perfeccionamientos en los métodos de obtención de materiales poliméricos según la reivindicación 4, caracterizados por elegir dicho tioéter del grupo formado por tetrahydrofurano,

hidroxitetrahidrofurano, dioxolano, dioxano, tetrahydrofurfuriloxi tetrahidropirano, hidroximetilbenzodioxano y tetrahidropirano.

5 7.- Perfeccionamientos en los métodos de obtención de materiales poliméricos según la reivindicación 1, caracterizados porque, con ayuda de 5 partes en peso de un plastificante, dicho material se moldea en un artículo de forma rígida.

8.- Perfeccionamientos en los métodos de obtención de materiales poliméricos.

10 Esta memoria consta de trece hojas escritas por una sola cara.

BARCELONA, - 6 DIC. 1972

P. A.





FIG. 1

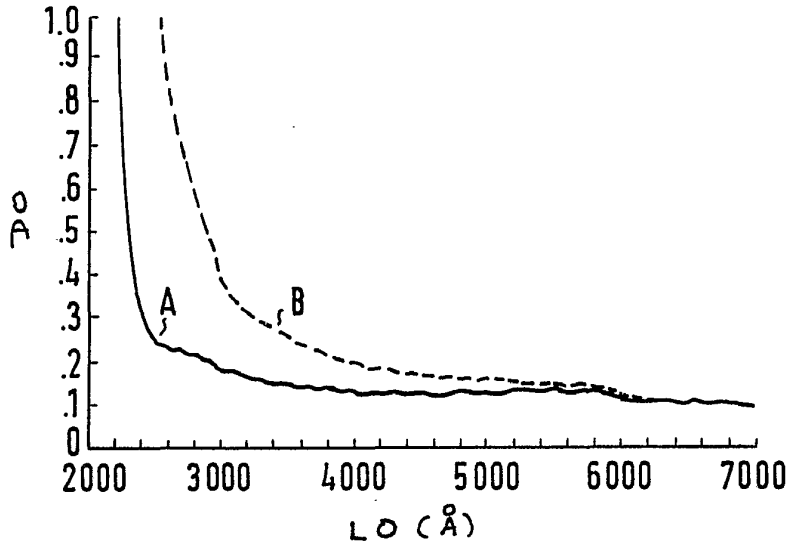
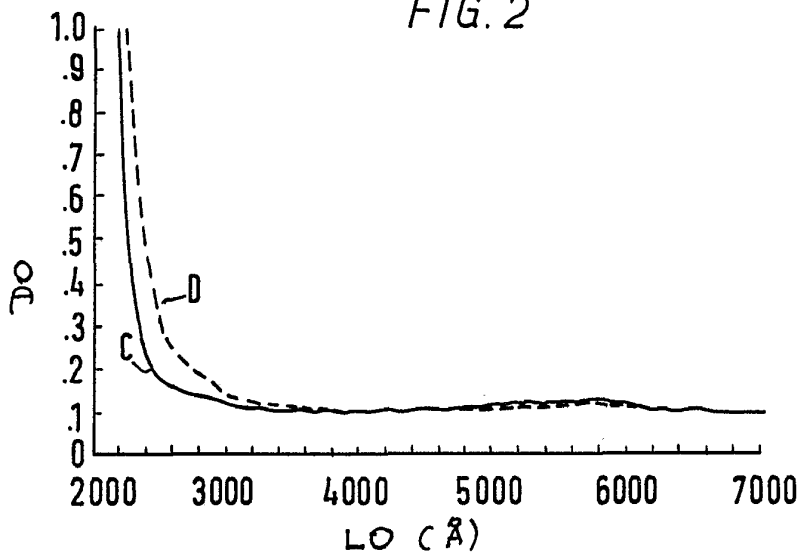


FIG. 2



BY AUTHORIZATION
[Handwritten signature]