

414981



P.- 54.196

S.72/30

Clase: C08f

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de SOLVAY & CIE

sociedad anónima belga

establecida en rue du Prince Albert 33, B-1050 Bruselas,
Bélgica

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE COMPOSICIONES A BASE DE POLIMEROS DE CLORURO DE VINILO"
(Clase Internacional C08f)

414981

26



5 La presente invención se refiere a composiciones a base de polímeros de cloruro de vinilo estabilizadas frente al calor con la ayuda de derivados orgánicos del estaño, así como a los productos manufacturados fabricados a partir de estas composiciones.

10 Se sabe que, aunque convenientes para numerosas aplicaciones gracias a un conjunto de propiedades ventajosas, los polímeros de cloruro de vinilo y en particular el poli(cloruro de vinilo) presentan el inconveniente de degradarse rápidamente cuando son sometidos a las condiciones de elaboración.

15 Para remediar este inconveniente es bien sabido que se añaden a los polímeros del cloruro de vinilo compuestos que tienen por efecto detener la degradación de la resina bajo el efecto del calor.

20 Entre los innumerables estabilizantes térmicos conocidos, los derivados orgánicos del estaño que contienen azufre directamente unido al estaño en la molécula, se cuentan entre los más eficaces. En efecto, tienen la ventaja de conferir a la resina una estabilidad térmica excepcional y una coloración inicial perfecta, y de asegurar la constancia de ésta durante el periodo de tiempo relativamente corto necesario para la elaboración del polímero.

25



414981

5 Bajo el efecto del calor aplicado durante la
 elaboración estos derivados orgánicos del estaño se
 descomponen fácilmente liberando compuestos aceptores
 de ácido, pero que desgraciadamente dan lugar a la
10 formación simultánea de tioles cuyo olor repugnante es
 bien conocido. Este resultado secundario es con segu-
 ridad un inconveniente considerable sobre todo cuando
 los productos manufacturados, en particular botellas,
 se destinan al envasado de productos alimenticios. Los
15 tioles formados son capaces de conferir un mal gusto
 al producto envasado y de hacerlo así inadecuado para
 el consumo.

 Con objeto de sacar partido de la eficacia
 como estabilizantes térmicos de los derivados orgáni-
15 cos del estaño que contienen azufre directamente unido
 al estaño en la molécula al mismo tiempo que se evita
 el inconveniente antes citado, la Sociedad Solicitan-
 te ha puesto a punto sistemas estabilizantes a base
 de los mencionados derivados de estaño con aditivos
20 que reaccionan con los tioles para dar compuestos ino-
 doros.

 La presente invención se refiere, pues, a
 las composiciones a base de polímeros de cloruro de
 vinilo estabilizadas frente al calor con ayuda de de-
25 derivados orgánicos de estaño caracterizadas porque

26



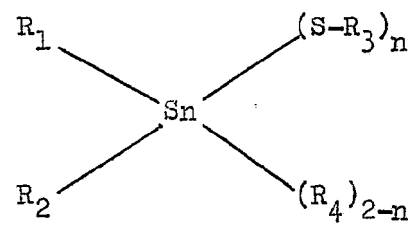
414981

contienen, como estabilizante, un sistema que comprende en mezcla íntima:

- 5 a) un compuesto orgánico de estaño que contiene azufre directamente unido al estaño y que puede dar lugar a la formación de tioles en el seno de la composición después de la rotura del enlace -Sn-S bajo el efecto del calor,
- 10 b) un compuesto no macromolecular que contiene por lo menos un enlace -C=C- y que presenta una temperatura de ebullición superior a 180°C y de preferencia superior a 200°C,
- 15 c) un catalizador elegido en el grupo que consiste en iniciadores por radicales y cuya vida media está comprendida entre 1 segundo y 10 minutos a 200°C y en sus mezclas.

En principio, todo derivado del estaño que responde a la definición asignada al compuesto (a) puede convenir. Sin embargo se prefiere utilizar los compuestos que responden a la fórmula siguiente:

20



en la cual

25



414981

- n es 1 ó 2

- R₁ y R₂ son grupos alcohilo cualesquiera pero que contienen de preferencia de 4 a 12 átomos de carbono

5 - R₃ es un grupo R₁ o un grupo de la fórmula

$$-(\text{CH}_2)_p - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{OR}_5$$
 en la cual p es un número entero comprendido entre 1 y 6, de preferencia igual a 1 ó a 2 y R₅ es hidrógeno o un grupo orgánico cualquiera, tal como un grupo alcohilo que contiene de preferencia de 4 a 12 átomos de carbono y eventualmente sustituido por un grupo alcohol

10

- R₄ es un grupo hidrocarbonado que lleva la función

15
$$\overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{OR}_3.$$

20

A título de ejemplos de derivados del estaño que pueden convenir como compuesto (a) en las composiciones que son objeto de la presente invención, se pueden citar los alcohil-estaño-ditioglicolatos de alcohilo. Entre estos compuestos, se prefiere especialmente el dibutil-estaño-ditioglicolato de butilo y el dioctil-estaño-ditioglicolato de octilo.

25

El compuesto (a) interviene en las composiciones a razón de 0,1 a 2 partes en peso por 100 partes de polímero de cloruro de vinilo. Los mejores re-

414981



sultados desde el punto de vista de la estabilidad térmica de las composiciones se obtienen cuando el contenido de compuesto (a) está comprendido entre 0,25 y 1,5 partes.

5 Como compuesto (b) se puede utilizar cualquier compuesto no macromolecular que contenga por lo menos un enlace $-C=C-$ con tal de que su temperatura de ebullición sea superior a $180^{\circ}C$ y de preferencia a $200^{\circ}C$ y que no ejerza una acción desfavorable sobre
10 las propiedades, en especial sobre la estabilidad, de la resina.

A título de ejemplos de compuestos (b) se pueden citar:

- 15 - los ésteres vinílicos, tales como el estearato de vinilo
- los éteres vinílicos, tales como el éter estearil-vinílico
- los derivados alílicos, tal como el estearato de alilo
- 20 - los ácidos insaturados, sus anhídridos, sus ésteres y sus sales que contengan de 3 a 30 átomos de carbono, tales como los ácidos sórbico, oleico, ricinoleico, fumárico, itacónico, sus ésteres y sus sales.

25 Se elige de preferencia, un compuesto no saturado susceptible de ejercer una acción favorable so

414981



bre las propiedades de las composiciones.

Así pues se utilizarán ventajosamente los compuestos no saturados que tengan una acción estabilizante, tales como los alcohol-maleatos de estaño, los sorbatos y los ricinoleatos de metales alcalino-térreos.

Se pueden también utilizar compuestos no saturados con acción lubricante, por ejemplo los oleatos y los ricinoleatos de glicerina, los ricinoleatos de outilo y de amilo, los oleatos de sorbita y de pentarritrita,

El compuesto (b) interviene en las composiciones que son el objeto de la presente invención en cantidad suficiente para reaccionar con los tioles que los estabilizantes de estaño utilizados como compuesto (a) son capaces de formar en las condiciones de temperatura habitualmente necesarias para la elaboración de los compuestos de resina considerados. Generalmente se utilizarán de 0,01 a 4, y de preferencia de 0,05 a 3 partes en peso por 100 partes en peso del polímero de cloruro de vinilo.

El catalizador utilizado como compuesto (c) del sistema estabilizante está destinado a iniciar la reacción entre el compuesto (b) y los tioles procedentes de la descomposición del compuesto (a). Este cata



414981

lizador puede ser cualquiera con tal de que su actividad catalítica se ejerza a las temperaturas de elaboración de las composiciones, es decir que su vida media esté comprendida entre 1 segundo y 15 minutos, y de preferencia entre 15 segundos y 5 minutos a 200°C. Se puede utilizar uno solo o una mezcla de estos catalizadores.

A título de ejemplos del compuesto (c) se pueden citar el hidroperóxido de p-mentano, el peróxido de di-ter-tiobutilo, el peróxido de metil-etil-cetona, el hidroperóxido de ter-tiobutilo, el hidroperóxido de pinano, el peróxido de dicumilo, el ter-tiobutil-peroxicarbonato de isopropilo, el 1,1,4,4,7,7-hexametil-ciclo-4,7-diperoxi-nonano, el 2,5-dimetil-2,5-bis(ter-tiobutil-peroxi)hexino, el perbenzoato de ter-tiobutilo, etc.

La cantidad de compuesto (c) a incorporar es mínima y está generalmente comprendida entre 0,0001 y 0,05, de preferencia entre 0,005 partes y 0,03 partes en peso por 100 partes en peso del polímero de cloruro de vinilo.

Además de los componentes del sistema estabilizante, las composiciones que constituyen el objeto de la presente invención pueden contener otros ingredientes tales como agentes destinados a mejorar las



414981

propiedades mecánicas del polímero de base, agentes que facilitan la elaboración de las composiciones, lubricantes, pigmentos, etc.

5 Por polímeros de cloruro de vinilo se comprende no solamente los homopolímeros de cloruro de vinilo sino también los copolímeros que contienen por lo menos 70 % en peso de cloruro de vinilo. Como comonomeros se puede considerar cualquier compuesto no saturado copolimerizable con el cloruro de vinilo. Entre los principales comonomeros se pueden citar especialmente el acetato y el propionato de vinilo, los acrilatos de alconilo, el cloruro de vinilideno, los fluoruros de vinilo y de vinilideno, etc.

15 Las composiciones que constituyen el objeto de la presente invención convienen especialmente para la fabricación de materiales de envasado tales como películas, botellas etc. sin que se produzca una degradación o un comienzo de degradación de la materia durante la elaboración, que tiene lugar generalmente entre 170 y 250°C y más precisamente entre 190 y 220°C. Dado que estas composiciones no desprenden productos con mal olor bajo el efecto del calor, convienen especialmente para la fabricación de materiales de envasado de productos alimenticios, con ayuda de máquinas que funcionan a un ritmo elevado como es el caso en



26 JUN 1973

414981

especial de la extrusión y soplado de botellas para el acondicionamiento de aguas minerales.

5 Las composiciones descritas en la tabla adjunta han sido preparadas formando primero una mezcla íntima de los diversos ingredientes del sistema estabilizante y después mezclando este último con los demás ingredientes de las composiciones.

Las composiciones han sido sometidas a un ensayo de olor y a un ensayo de estabilidad térmica.

10 Para realizar el ensayo de olor las composiciones se amasan en un mezclador de dos cilindros calentados a una temperatura de 190°C para los ensayos 1 a 5, y de 210°C para los ensayos 6 a 13, estando reguladas las velocidades lineales de los cilindros en la relación 1,2. Estas condiciones de temperatura corresponden a las tensiones térmicas sufridas por el material durante la elaboración, por ejemplo por extrusión.

20 Después de 5 minutos de este tratamiento, el olor proveniente de los troles formados se aprecia por lo menos dos operadores entrenados a este efecto y se valora de la forma siguiente:

F = olor fuerte
L = olor ligero
25 TL = olor muy ligero

414981



I = olor imperceptible

En caso de divergencia entre los operadores, se retiene la valoración más desfavorable.

5 La estabilidad térmica de las composiciones se aprecia tomando una muestra a intervalos regulares durante el amasado en las condiciones descritas anteriormente y determinando la coloración adquirida por el material.

El ensayo nº 1 se da a título comparativo.

10 Las cantidades de los diversos ingredientes están expresadas en partes en peso.

En el examen del Cuadro se comprueba que las composiciones que constituyen el objeto de la presente invención conservan su coloración inicial, es decir no se degradan, después de un tiempo de amasado (5 min) que corresponde aproximadamente al tiempo de permanencia de la materia en la instalación de elaboración y además que no desprenden el olor proveniente de la formación de tioles.

20

12-6-73

- 11 -

T A B L A

Composiciones	Ensayo nº	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
Policloruro de vinilo del tipo suspensión de número K en 1,2-dicloroetano igual a 53 X XX Cera de polietileno Aceite de soja epoxidado Dioctil-estaño-ditioglicolato de octilo Dibutil-estaño-ditioglicolato de butilo Dibutil-maleato de estaño Dioctil-maleato de estaño Monooleato de glicerina Acido sórbico Peróxido de di-ter-tiobutilo		100 4 2 0,1 1,5 - - - -	100 4 2 0,1 1,2 - - - 0,02	100 4 2 0,1 1 - - - 0,02	100 4 2 0,1 1,2 - - - 0,01	100 4 2 0,1 1 - - - 0,01	100 4 2 0,1 1 0,8 - - - 0,02	100 4 2 0,1 1 0,4 - - - 0,02	100 4 2 0,1 1 0,25 - - - 0,02	100 4 2 0,1 1 1,2 - - - 0,02	100 4 2 0,1 1 1,2 - - - 0,02	100 4 2 0,1 1 1,2 - - - 0,05 0,02	100 4 2 0,1 1 1,2 - - - 0,02	100 4 2 0,1 1 1,2 - - - 0,02	
	Ensayo de olor - Olor proveniente de ticles Ensayo de estabilidad térmica		F	I	I	I	I	L	TL	I	I	I	TL	I	I
		Estabilidad térmica Incolores Amarilla clara Amarilla oscura Roja Negra	0 13 16 21	0 13 18 21 24	0 13 18 21 25	0 13 18 21 24	0 13 18 21 24	0 13 18 21 25	0 13 18 21 24	0 13 18 21 24	0 13 18 21 24	0 13 18 21 25	0 13 18 21 24	0 13 18 21 24	0 13 18 21 24
	Estabilidad térmica Incolores Amarilla clara Amarilla oscura Roja Negra	min al cabo de min	0 13 16 21	0 13 18 21 24	0 13 18 21 25	0 13 18 21 24	0 13 18 21 25	0 13 18 21 24	0 13 18 21 24	0 13 18 21 24	0 13 18 21 25	0 13 18 21 24	0 13 18 21 24	0 13 18 21 24	0 13 18 21 24
	X Resina MBS (metacrilato de metilo-butadieno-estireno) XX Modificante acrílico														



414081

414981

29 A



La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Francia, el 26 de Junio de 1972, bajo el Número 7223109, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- 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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

- 10 1ª.- Un procedimiento para la fabricación de composiciones a base de polímeros de cloruro de vinilo estabilizadas frente al calor con la ayuda de un sistema estabilizante que comprende derivados orgánicos de estaño, caracterizado porque 1) se mezclan íntimamente los
- 15 ingredientes del sistema estabilizante, el cual comprende a un compuesto orgánico de estaño que contiene azufre directamente unido al estaño y que puede dar lugar a la formación de tioles en el seno de la composición después de la rotura del enlace -Sn-S- bajo el efecto del calor, b)
- 20 un compuesto no macromolecular que contiene por lo menos

27.8.75

414981



5 un enlace -C=C- y que presenta una temperatura de ebullición superior a 180°C, y c) un catalizador elegido en el grupo que consiste en los iniciadores por radicales cuya vida media está comprendida entre 1 segundo y 10 minutos a 200°C y en sus mezclas, y porque 2) se mezclan el sistema estabilizante y el polímero de cloruro de vinilo y se amasa la mezcla resultante a una temperatura comprendida entre 170 y 250°C.

10 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el catalizador utilizado como compuesto (c) del sistema estabilizante se elige en el grupo que consiste en los iniciadores por radicales cuya vida media está comprendida entre 15 segundos y 5 minutos a 200°C y en sus mezclas.

15 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el catalizador utilizado como compuesto (c) del sistema estabilizante se elige en el grupo consistente en hidroperóxido de p-mentano, peróxido de di-ter-tiobutilo, peróxido de metil-etil-cetona, hidroperóxido de ter-tiobutilo, hidroperóxido de pinano, peróxido de dicumilo, ter-tiobutil-peroxicarbonato de isopropilo, 1,1,4,4,7,7-hexametil-ciclo-4,7-diperoxinonano, 2,5-dimetil-2,5-bis(ter-tiobutil-peroxi)hexino, perbenzoato de ter-tiobutilo, y sus mezclas.

20

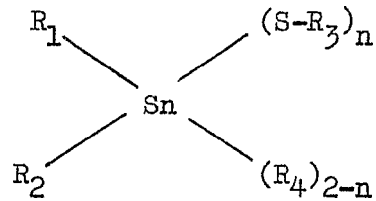
25 4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,

27.8.75 J /



caracterizado porque el compuesto (a) del sistema estabilizante se elige entre los derivados orgánicos del estaño que responden a la fórmula

5

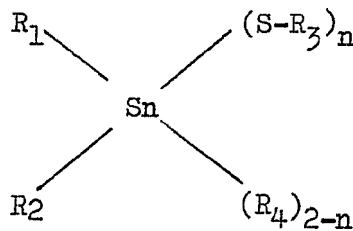


10

en la que n es 1 ó 2, R_1 y R_2 son grupos alcoholó, R_3 es un grupo R_1 o un grupo de fórmula $-(CH_2)_p - \overset{O}{\parallel} C - OR_5$ en la que p es un número entero comprendido entre 1 y 6 y R_5 es hidrógeno o un grupo orgánico, R_4 es un grupo hidrocarbonado que lleva la función $-\overset{O}{\parallel} C - OR_3$.

15

5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el compuesto (a) del sistema estabilizante se elige entre los derivados orgánicos del estaño que responden a la fórmula



25

27.8.75

414981



4 en la que n es 1 ó 2, R₁ y R₂ son grupos alcohilo que tienen de 4 a 12 átomos de carbono, R₃ es un grupo R₁ o un grupo de fórmula - (CH₂)_p - C(=O) - OR₅ en la que p es 1 ó 2 y R₅ es hidrógeno o un grupo alcohilo que
4 contiene de 4 a 12 átomos de carbono eventualmente sustituido por un grupo alcohol, R₄ es un grupo hidrocarbónico que lleva la función - C(=O) - OR₃.

10 6a.- Un procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque el compuesto (a) del sistema estabilizante es un alcohil-estaño-ditioglicolato de alcohilo.

15 7a.- Un procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque el sistema estabilizante comprende, en mezcla íntima, por 100 partes en peso del polímero de cloruro de vinilo, a) 0,1 a 2 partes en peso del compuesto orgánico de estaño que contiene azufre, b) 0,01 a 4 partes en peso del compuesto no macromolecular insaturado, c) 0,0001 a 0,05 partes en peso del catalizador.

20 8a.- Un procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque el sistema estabilizante comprende, en mezcla íntima, por 100 partes en peso del polímero de cloruro de vinilo, a) 0,25 a 1,5 partes en peso del compuesto orgánico de estaño que contiene azufre, b)
25 0,05 a 3 partes en peso del compuesto no macromolecular

27.8.75

41490

29



no saturado, c) 0,005 a 0,03 partes en peso del catalizador.

5 9ª.- Un procedimiento para la fabricación de composiciones a base de polímeros de cloruro de vinilo.

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

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


Madrid,

29 AGO. 1915

P.A.

Alberto de Eizaburu

Por Poder.

27.8.75-AVS. 

- 17 -