

354/73  
EX-FR-II

416280



26

Nº 416.280

P A T E N T E            D E            I N V E N C I O N

---

---

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España, sus  
territorios y plazas de soberanía, a favor de:

AGENCE NATIONALE DE VALORISATION

DE LA RECHERCHE (ANVAR)

entidad francesa, domiciliada en 13, Rue Ma-  
deleine Michelis, 92200 NEUILLY-SUR-SEINE,  
Francia, relativa a:

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN ESTA-  
BILIZANTE A BASE DE PLOMO PARA DERIVADOS VI-  
NÍLICOS"

= = = = =

Inventor: Gérard Gabriel Lucien Provin

Prioridad: Solicitud de patente en Francia nº  
72 23 327 de fecha 28 Junio 1972.

716280



Int. Cl.:	C08K

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a la preparación de un estabilizante a base de plomo que no dé lugar a la formación de polvo. - - - - -

- 5. En numerosas aplicaciones industriales del cloruro de polivinilo y de los copolímeros a base de cloruro de vinilo se utilizan estabilizantes a base de plomo a fin de conservar las propiedades óptimas de los materiales durante su puesta en práctica y en particular durante la extrusión de
- 10. P.V.C. rígido en la cual son necesarias temperaturas elevadas. Estos estabilizantes a base de plomo se presentan bajo la forma de polvo fino con objeto de facilitar la incorporación y un reparto homogéneo antes de la fusión del P.V.C. Estos polvos provocan la formación de un polvo, en primer
- 15. lugar durante su fabricación, luego en la fase de la incorporación por el transformador durante la manipulación y la dosificación. Ahora bien, las sales de plomo utilizadas son grandemente tóxicas y este polvo puede provocar intoxicaciones importantes debido al plomo conocidas bajo el nombre de saturnismo cuyos efectos inmediatos a corto plazo o a largo
- 20. plazo siguen siendo extremadamente graves. - - - - -



416280

Para remediar este gran inconveniente se ha pro-  
puesto ya operar bajo campanas de aspiración o bien utili-  
zar saquitos predosificados. - - - - -

5. Ello conduce a echar al exterior unos polvos muy  
difícilmente captables por los dispositivos más perfeccio-  
nados o a crear unas estaciones suplementarias de ensacado  
y, por consiguiente, a acrecentar el coste de la producción.

10. Se ha propuesto igualmente convertir los polvos en  
menos volátiles por incorporación de plastificantes que ase-  
guren un mojado de los polvos. Esto presenta el inconvenien-  
te mayor de modificar las cualidades del P.V.C. por la in-  
troducción de elementos no indispensables modificando las  
propiedades mecánicas finales. - - - - -

15. La presente invención tiene por objeto permitir la  
preparación de un estabilizante a base de plomo que no da  
lugar a la formación de polvo y que evita toda introducción  
de plastificantes, disolventes u otras sustancias coadyu-  
vantes que puedan perjudicar a las características finales  
del cloruro de polivinilo y de los copolímeros a base de  
20. cloruro de vinilo. - - - - -

25. El procedimiento de preparación de un estabilizan-  
te a base de plomo según la presente invención está ca-  
racterizado porque se refrigera bruscamente bajo la forma  
de una banda o de gotitas una composición constituida por  
sales de plomo y que contiene, en estado fundido, al menos

416280



26

el 10% en peso de una sal de plomo neutra o monobásica de un ácido monocarboxílico de cadena lineal o ramificada que tiene de 5 a 24 átomos de carbono. - - - - -

5. La composición que se reffrigera tiene ventajosamente una temperatura de 150 a 190°C. - - - - -

La reffrigeración puede efectuarse por colada de la composición sobre una cinta transportadora, por ejemplo de acero, reffrigerada por ejemplo por agua, por su parte inferior. - - - - -

10. Por colada de una banda continua, se forman de este modo escamas durante la reffrigeración. Se puede igualmente depositar gotitas en la cinta transportadora y obtener así unos gránulos. - - - - -

15. Se puede igualmente efectuar la reffrigeración por atomización, es decir por pulverización de la composición a contracorriente de una corriente gaseosa de reffrigeración. Se puede así obtener unos gránulos prácticamente esféricos que tengan una dimensión homogénea que puede especialmente establecerse entre 0,8 a 1,5 milímetros. - - - - -

20. Los productos así obtenidos son duros a la temperatura ordinaria, fácilmente manipulables sin formación alguna de polvo y pueden incorporarse en el P.V.C. con ayuda de mezcladores rápidos que aseguren la fusión de la sal del ácido monocarboxílico y el reparto del conjunto de las sales. - - -



En una primera forma de realización de la invención se utilizan como sales de plomo únicamente sales neutras o monobásicas de ácidos monocarboxílicos de cadena lineal o ramificada que tienen de 5 a 24 átomos de carbono. La composición es preparada entonces ventajosamente por la reacción del litargirio (óxido de plomo) con los ácidos carboxílicos correspondientes en solución en un disolvente orgánico susceptible de formar una mezcla azeotrópica con el agua de reacción, eliminación sucesiva de esta agua de reacción, y después del disolvente. Como ejemplo de tales sales se pueden citar: el estearato de plomo neutro, el estearato de plomo monobásico, el laurato de plomo neutro, el laurato de plomo monobásico y el heptanoato de plomo. - - - - -

En una segunda forma de realización de la invención se utilizan como sales de plomo una sal de plomo neutra o monobásica de un ácido monocarboxílico de cadena lineal o ramificada que tiene de 5 a 24 átomos de carbono, representando al menos el 10% del peso total de las sales de plomo, y una sal de plomo mineral u orgánica susceptible de formar una mezcla fusible con la primera sal. - - - - -

La composición está preparada ventajosamente por la reacción del litargirio con una mezcla de los ácidos correspondientes en solución en un disolvente orgánico susceptible de formar una mezcla azeotrópica con el agua de reacción, con posterior eliminación de esta agua de reacción y del disolvente. Como ejemplo de sal de plomo susceptible de formar una mezcla fusible con la primera sal se puede citar el estearato de plomo dibásico, los acetatos de plomo básico, el hepta-



noato de plomo básico, el italato de plomo básico y el fosfito de plomo básico. - - - - -

5. En una tercera forma de realización de la invención, se utilizan, como sales de plomo una sal de plomo neutra o monobásica de un ácido monocarboxílico de cadena lineal o ramificada que tiene de 5 a 24 átomos de carbono, representando al menos el 10% del peso total de las sales de plomo, y una sal de plomo infusible o de punto de fusión muy elevado. La composición constituida de las sales de plomo está preparada preferentemente por la mezcla de las sales en presencia o no de un disolvente de forma a recubrir la sal infusible o de punto de fusión elevado por otra sal en estado de fusión. Como sales infusibles que pueden utilizarse se citan el sulfato de plomo básico, el fosfato de plomo básico y el silicato de plomo básico. - - - - -

10.

15.

Es evidente que se puede utilizar igualmente en estas distintas formas de realización mezcladas de más de dos sales de plomo. Se puede igualmente incorporar a estas mezclas sustancias antioxidantes, ceras, cargas u otras sustancias coadyuvantes. - - - - -

20.

Los ejemplos siguientes ilustran la presente invención. - - - - -

Ejemplo 1.

25. Se introduce en un reactor del tipo Grignard provisto de un dispositivo condensador separador de agua, setenta



416280

partes en peso de una mezcla de ácido esteárico (65%), de ácido palmítico (30%) y de ácido mirístico (5%) que se funden a 70°C en presencia de diez partes en peso de disolvente (trementina mineral) (White Spirit). Por otra parte se

5. recubren treinta y dos partes y media en peso de litargirio con diez partes en peso de disolvente. - - - - -

Se introduce progresivamente la mezcla disolvente litargirio en el reactor que contiene el ácido esteárico fundido. - - - - -

10. La mezcla se lleva seguidamente bajo agitación a 160°C, se mantiene el calentamiento y se continúa la destilación bajo reflujo hasta que toda el agua producida por la reacción es eliminada. - - - - -

Se evapora a presión reducida todo el disolvente

15. hasta el cese total de la destilación. - - - - -

Finalmente se procede al escamado por colada de la composición en un aparato Sandvik Conveyor constituido por una cinta transportadora de acero refrigerada por agua en su parte inferior, manteniendo la temperatura de la composición

20. de antes de la colada, a 160°C de forma a obtener unas escamas a espesor regular (del orden de 0,5 a 1 milímetro) constituidas en su mayor parte por estearato de plomo neutro que tiene un punto de reblandecimiento de 100-150°C. - - - - -

Ejemplo 2.

416200



26

El aparato utilizado en este ejemplo es del mismo tipo que el utilizado en el ejemplo 1. - - - - -

5. Treinta y siete partes y media en peso de la mezcla del ácido utilizado en el ejemplo 1 así como trece partes en peso de ácido acético se funden a 70°C en presencia de trece partes en peso de disolvente (trementina mineral). Por otra parte, se recubren cincuenta y cinco partes en peso de litargirio con trece partes en peso de disolvente. - -

10. Se introduce progresivamente la mezcla disolvente/litargirio en el reactor que contiene los ácidos y luego se procede como en el Ejemplo 1. - - - - -

Se obtienen escamas que tienen un punto de reblandecimiento de 130-135°C. - - - - -

Ejemplo 3.

15. El aparato es del mismo tipo que el utilizado en el ejemplo 1. - - - - -

20. Se procede exactamente como en el ejemplo 1 hasta la eliminación total del agua pero no se elimina más que parcialmente el disolvente para conservar alrededor del 25% en peso con relación al estearato de plomo neutro. - - - - -

Se introducen entonces con agitación en el reactor 3/5 partes en peso de sulfato de plomo tribásico en polvo o previamente dispersado en un disolvente, tal como trementina



na mineral, por cien partes en peso de estearato de plomo neutro. - - - - -

5. En el caso del sulfato en polvo la introducción se hace si está en sacos por mediación de una tolva sometida a depresión y si está en depósitos por un sistema de vaciado apropiado. - - - - -

10. Se mantiene la temperatura a 160°C y se escama el producto procediendo como en el ejemplo 1. Se obtienen unas pepitas que tienen un punto de reblandecimiento de 135 a 140°C. - - - - -

Ejemplo 4.

15. En una torre de atomización, se pulveriza una composición semejante a la que es sometida a escamado en el ejemplo 1. La temperatura de la composición antes de la pulverización es de 160°C. Se utiliza una corriente de refrigeración constituida por aire a 15°C. Se obtienen gránulos esféricos de dimensiones homogéneas que tienen un punto de reblandecimiento de 100-105°C. - - - - -

N O T A

20. Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes:

R E I V I N D I C A C I O N E S

1.- Procedimiento de preparación de un estabilizan-



26

te a base de plomo para derivados vinílicos, caracterizado porque se refrigera bruscamente en forma de banda o gotitas una composición constituida por sales de plomo y que contiene, en estado fundido, al menos el 10% en peso de una sal de plomo neutra o monobásica de un ácido monocarboxílico de cadena lineal o ramificada que tiene de cinco a veinticuatro átomos de carbono. - - - - -

5.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición que se somete a refrigeración tiene una temperatura de 150 a 190°C. - - - - -

10.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, o la reivindicación 2, caracterizado porque la refrigeración se efectua por colada de la composición sobre una cinta transportadora refrigerada por su parte inferior. - - - - -

15.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó la reivindicación 2, caracterizado porque la refrigeración se efectua por atomización. - - - - -

20.

5.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se utilizan como sales de plomo únicamente sales neutras o monobásicas de ácidos monocarboxílicos de cadena lineal o ramificada que tengan de cinco a veinticuatro átomos de carbono. - - - - -

25.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la composición es preparada por la reacción del litargirio con ácidos carboxílicos correspondientes en solución en un disolvente orgánico susceptible de formar

*Handwritten signature or initials.*



una mezcla azeotrópica con el agua de reacción, con subsiguiente eliminación de esta agua de reacción, y del disolvente. - - - - -

- 5. 7.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se utilizan como sales de plomo una sal de plomo neutra o monobásica de un ácido monocarboxílico de cadena lineal o ramificada que tenga de cinco a veinticuatro átomos de carbono, representando al menos el 10% del peso total de las sales de plomo, y una
- 10. sal de plomo mineral u orgánica susceptible de formar una mezcla fusible con la primera sal. - - - - -

- 15. 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la composición es preparada por la reacción del litargirio con una mezcla de los ácidos correspondientes en solución en un disolvente orgánico susceptible de formar una mezcla azeotrópica con el agua de reacción, con subsiguiente eliminación de esta agua de reacción y del disolvente. - - - - -

- 20. 9.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se utilizan como sales de plomo una sal de plomo neutra o monobásica de un ácido monocarboxílico de cadena lineal o ramificada que tenga de cinco a veinticuatro átomos de carbono, representando al menos el 10% del peso total de las sales de plomo y una sal de
- 25. plomo infusible o de punto de fusión elevado. - - - - -

*Handwritten signature or initials, possibly 'Rg'.*



416280

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, ca-  
 racterizado porque la composición es preparada por la mezcla  
 de sales en presencia o no de un disolvente de forma que se  
 recubra la sal infusible o de punto de fusión elevado con la  
 otra sal en estado fundido. - - - - -

5.

11.- "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN ESTABI-  
 ZANTE A BASE DE PLOMO PARA DERIVADOS VINILICOS". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la  
 presente memoria que consta de doce hojas, foliadas y mecano-  
 grafiadas por una sola de sus caras.

10.

MADRID, 26 JUN. 1973  
 P.A. N. CURELL SUÑOL

*Curell*

*B*