



F.C. 16-12-75

424520

PATENTE DE INVENCION

Ref: ES 4636.

Int. Cl. C08F

424520

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para estabilizar polimeros que contienen cloro.

=====

Solicitante: NEYNABER CHEMIE GmbH., entidad alemana, residente en 2854 Loxstedt bei Bremerhaven, República Federal Alemana.

=====

El objeto de la presente invención es un procedimiento para estabilizar polimeros que contienen cloro contra el influjo destructor de la luz y del calor, por adición de una mezola activa sinérgica formada por 5. estabilizadores metálicos usuales y ésteres parciales

424520

- 2 -



de polioles con ácidos monocarboxílicos alifáticos, saturados, de cadena media, así como a los polímeros estabilizados por dicho procedimiento.

5. Para la estabilización de cloruro de polivinilo y de otros polímeros que contienen cloro, contra la degradación térmica se han propuesto ya, hace bastante tiempo, ésteres de la glicerina y de otros polioles con ácidos monocarboxílicos de cadena larga. Así se han descrito ya para ésteres parciales de la glicerina con ácidos grasos de cadena larga, en particular monoestearato de glicerina y monooleato de glicerina
10. un efecto estabilizador al calor, ocasionalmente también simultáneamente un efecto estabilizador a la luz. Además se han citado también ésteres parciales de otros polioles, tales como por ejemplo pentaeritrita, con ácidos grasos de cadena larga, así como ésteres neutros de polioles, tales como por ejemplo el diricinooleato de propilenglicol como estabilizadores frente al calor para cloruro de polivinilo. Los ácidos monocarboxílicos alifáticos de cadena larga, que entran en consideración como componentes de los citados ésteres, poseen una
15. longitud de cadena de al menos 12 átomos de carbono. La cantidad a agregar de éster, con relación al polímero que contiene cloro, a estabilizar, es en todos los casos inferior al 5 por ciento en peso.
- 20.

25. Tales ésteres de polioles con ácidos grasos de cadena larga, propuestos como medios de estabilización para cloruro de polivinilo y otros polímeros que contienen cloro, se han mostrado, en comparación con estabilizadores que contienen metales, como insuficientes en su efecto estabilizador. Incluso por adición de modificadores de tales ésteres, tales como
30. por ejemplo por una acetilación de los monoglicéridos de áci-

- dos grasos de cadena larga, no se elimina dicho inconveniente. Una posibilidad de empleo de los ésteres de polioles con ácidos monocarboxílicos de cadena larga, como medio de estabilización se consigue solamente cuando se emplean estos conjuntamente con estabilizadores metálicos. Asi se han descrito por
5. ejemplo combinaciones de órgano-estaño estabilizadoras con di-ricino-oleato de propilenglicol, de sales de plomo polibásicas con un éster parcial de un poliol y de un ácido graso de cadena larga saturado, de compuestos de órgano-estaño o
10. compuestos de bario-cádmio y compuestos de calcio-cinc con monoricino-oleato de glicerina. De los ésteres de ácidos de cadena larga de alcoholes polivalentes, hasta hora empleados, han prevalecido en la práctica, en particular, los ésteres de
15. rivados de ácidos grasos insaturados. Estos presentan, junto a su influjo auxiliar en el efecto estabilizador de los compuestos metálicos, la ventaja de que, a temperatura ambiente, son flúidos. Con su ayuda se puede obtener, por ejemplo, mez
20. clas con los di-ésteres de di-alquil-estaño de elevada viscosidad, que representan disoluciones de baja viscosidad y que facilitan la elaboración. A pesar de los citados progresos que se obtienen por la combinación de estabilizadores metálicos con los ésteres de polioles y ácidos grasos insaturados de cadena larga, no podían encontrar todos los problemas una
25. solución satisfactoria con dichas combinaciones.
- Como inconveniente principal de dichas combinaciones se encontró que durante el transporte y almacenamiento de di
30. chas disoluciones de estabilizadores metálicos en los ésteres de polioles y ácidos grasos de cadena larga insaturados, por debajo de una temperatura de 10°C, se presentaban fenómenos de separación. Asi se separaba por ejemplo una disolución de

424520

- 4 -



- 75 partes en peso de ditioglicolato de di-n-octil-estaño y 25 partes en peso de mono-ricino-oleato de glicerina tras 8 días de almacenamiento a +4°C en dos fases. Fenómenos semejantes con separación de fases o cristalizaciones se observaron en
5. mezclas que, en lugar de monoricino-oleato de glicerina, con-  
tenían otros ésteres de polioles con ácidos grasos de cadena  
larga insaturados, tales como por ejemplo mono-oleato de gli-  
cerina, mono-oleato de propilenglicol, dioleato de glicerina  
y semejantes. Antes de la adición de una mezcla de este tipo
10. a polímeros que contienen cloro a estabilizar, debe calentarse  
y elaborarse mecánicamente, por ejemplo por agitación, con  
objeto de obtener de nuevo una distribución homogénea de los  
componentes de la mezcla. Este proceso de elaboración adi-  
cional es molesto y cuesta tiempo y dinero.
15. Para la estabilización de cloruro de polivinilo y de  
otros polímeros que contienen cloro se emplean, junto a jabo-  
nes sólidos preponderantemente de metales divalentes, tales  
como calcio, bario, cadmio y cinc, también jabones flúidos y  
fenolatos de dichos metales. Los jabones flúidos o fenola-  
tos se emplean generalmente en forma de mezclas binarias o
20. ternarias y son empleados con sinérgicos, formadores de com-  
plejos y antioxidantes libres de metales. Para facilitar la  
incorporación de estos sistemas complicados que, en caso dado  
contienen mas de 6 componentes, en el polímero que contiene
25. cloro, se mezclan en forma de sistemas one-package y en esta  
forma se agregan al polímero. Puesto que los jabones de los  
citados metales, por ejemplo sus iso-octoatos, isononatos o  
versatatos son muy viscosos, la obtención de sistemas one-  
-package, de baja viscosidad, fácilmente mezclables en masas
30. polímeras, es problemática. Aun más agravante es el que mu-



chos de los buenos sinérgicos, formadores de complejos y antioxidantes igualmente son de elevada viscosidad e incluso sólidos, tales como por ejemplo las resinas altamente viscosas hasta resinas duras y muchos antioxidantes fenólicos sólidos. Por lo tanto era necesario llevar dichos sistemas estabilizadores por adición de un medio de disolución inerte de elevado punto de ebullición, tales como hidrocarburos o glicoléter a valores de viscosidad inferiores. Dichos medios de disolución se incorporan con el sistema total en la masa de polímero y entonces pueden dar por resultado inconvenientes en diferentes conceptos. Así provocan por ejemplo los hidrocarburos empleados como medio de disolución el efecto window-fogging en cueros artificiales a base de cloruro de polivinilo y el glicoléter eleva la sensibilidad al agua del cloruro de polivinilo resultante.

Existía por tanto la tarea de encontrar sistemas estabilizadores que como consecuencia de su baja viscosidad fuesen fácilmente incorporables, pero en los que al mismo tiempo no tiendan a separarse y cristalizarse a baja temperatura y prolongado almacenamiento, en los que se refuercen los componentes en su efecto estabilizador o bien se complementen y que no muestren ningún efecto perjudicial sobre los materiales sintéticos a estabilizar.

La tarea se resolvió por incorporación a las masas de material sintético de una mezcla de actividad sinérgica formada por:

- a) un estabilizador metálico,
- b) un éster, libre de metales, procedente de un mol de un poliol con 2 a 6 grupos hidroxilo y 1 a n-1 moles de un ácido monocarboxílico, de cadena recta o ramificada, alifático, sa-



turado con 6 a 11 átomos de carbono o una mezcla de dichos ácidos carboxílicos, donde n significa la funcionalidad del poliol, y

5. c) en caso dado, otros estabilizadores auxiliares usuales, formadores de complejos y antioxidantes, en una cantidad total comprendida entre 1 y 10 por ciento en peso, referida al peso del polímero que contiene cloro.

10. Se encontró igualmente, sorprendentemente, que disoluciones de estabilizadores metálicos en ésteres parciales de polioles con 2 a 6 grupos hidroxilo, con ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados con 6 a 11 átomos de carbono tienen baja viscosidad y que no se desmezclan o cristalizan a baja temperatura y tiempo de almacenamiento prolongado. En la aplicación de tales mezclas para estabilizar polímeros que contienen cloro, en particular de masa de cloruro de polivinilo se
15. observa además un efecto sinérgico sorprendentemente elevado. Aquí ejerce por ejemplo la adición de 1,5 partes en peso de ditioglicolato de di-n-octil-estaño y 0,5 partes en peso de un éster parcial de un poliol con un ácido carboxílico alifático saturado con 6 a 11 átomos de carbono, a 100 partes en
20. peso de cloruro de polivinilo, el mismo efecto estabilizador que la adición de 2 partes en peso de tioglicolato de di-n-octil-estaño. Esta influencia reforzadora sobre el efecto de estabilización permite, con la misma actividad, un ahorro
25. de estabilizador metálico y tiene un doble significado. En primer lugar no se puede pasar por alto el ahorro de precio que se consigue mediante las combinaciones según la invención, puesto que los compuestos de órgano-estaño son considerablemente más caros que los ésteres parciales a emplear según la
30. invención y, por otra parte, esencialmente no son contaminado



res del medio ambiente.

5. Se encontró además que los ésteres parciales de polioles con 2 a 6 grupos hidroxilo con ácidos carboxílicos alifáticos saturados con 6 a 11 átomos de carbono, representan excelentes medios de disolución para jabones y fenolatos de calcio, bario, estroncio, cadmio y cinc. En igual buena medida disuelven compuestos epoxi tipo resina y antioxidantes fenólicos. Además tales disoluciones no muestran a baja temperatura y tiempos de almacenamiento prolongados ningún fenómeno de desmezclado o de cristalización. En contra de los medios de disolución hasta ahora empleados, tales como hidrocarburos, glicoléter y otros, los ésteres parciales empleados según la invención no muestran ningún efecto desfavorable sobre las masas de material sintético estabilizadas. Otra ventaja de los ésteres parciales junto a su acción reforzadora sobre el efecto estabilizador de los estabilizadores metálicos, que sorprendentemente también en presencia simultanea de otros sinérgicos tales como por ejemplo compuestos epoxi, aun son efectivos, su influjo es tan favorable en la elaboración mecánica de tales polímeros que contienen cloro estabilizados que, en caso dado, es innecesaria la adición de otros medios deslizantes.
- 10.
- 15.
- 20.

- Otra ventaja particular de los ésteres parciales aplicables según la invención, frente a los ésteres de polioles de ácidos grasos de cadena larga, hasta ahora empleados como medio de disolución y sinérgicos, junto a estabilizadores metálicos, consiste en que estos nuevos ésteres son flúidos al mismo tiempo que no contienen grupos insaturados. Inconvenientes conocidos de sistemas de estabilización formados por un di-alquil-estaño-di-éster y un éster de ácido graso fluido
- 25.
- 30.



5. de un alcohol polifuncional, tal como por ejemplo mono-oleato de glicerina, corresponden a la insaturación de los ésteres de ácidos grasos hasta ahora empleados; así conduce por ejemplo uno de tales sistemas conocidos a "plate aut" sobre calandra de rodillos. Con el empleo de los ésteres saturados según la invención se evitan tales fenómenos.

10. Los ésteres neutros a base de polioles y de ácidos grasos de cadena corta o de cadena media, descritos como reblandecedores no entran en relación con el objeto de la invención. Tales ésteres neutros, tales como por ejemplo los formados a base de pentaeritrita y de ácidos grasos procedentes de la primera fracción de destilación, que se han mencionado como reblandecedores para cloruro de polivinilo, no poseen ningún efecto estabilizador y no son capaces tampoco de reforzar el efecto estabilizador de los estabilizadores metálicos.

15. Además no dan soluciones de estabilizador metálico que permanezcan homogéneas a baja temperatura y tiempos de almacenamiento prolongados, en caso de que sean adecuados como medio de disolución para los estabilizadores metálicos.

20. Su adición como reblandecedores de polímeros que contienen cloro, requiere además una cantidad adicional mínima superior al 10 por ciento en peso con respecto al polímero a plastificar, por lo que, como es generalmente sabido, cantidades adicionales adecuadas conducirían a un efecto contrario.

25. Como componentes de estabilizadores metálicos en la mezcla estabilizadora empleable según la invención, pueden encontrar aplicación todos los estabilizadores usuales que contienen metal, tales como por ejemplo el gran número de compuestos orgánicos de estaño, propuestos para este fin, jabones y fenolatos de los metales calcio, estroncio, bario, mag

30.



nesio, plomo, cadmio, aluminio así como otros compuestos orgánicos empleables como estabilizadores de estos metales, significado particular debe indicarse para los compuestos orgánicos de estaño.

5. El segundo componente de la mezcla estabilizadora empleable según la invención, es un éster parcial de polioles con 2 a 6 grupos hidroxilo con ácidos carboxílicos alifáticos saturados con 6 a 11 átomos de carbono. Como polioles empleables pueden citarse por ejemplo etilenglicol, propilenglicol-1,2, propilenglicol-1,3, butilenglicol-1,3, butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6, neopentilglicol, glicerina, trimetilolpropano, hexanotriol, eritrita, pentaeritrita, mannita, sorbita. Un puesto preferente corresponde en particular a la glicerina así como al propilenglicol, trimetilolpropano y pentaeritrita.
10. Los ácidos grasos que sirven para la obtención de los ésteres parciales son ácidos 1-monocarboxílicos con cadena hidrocarbonada saturada recta o ramificada. Los productos pueden ser de naturaleza natural o sintética y, como ejemplo, pueden mencionarse ácido caprónico, ácido onántico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido caprínico, ácido iso-octanoico, ácido iso-nonanoico. La parte ácida de los ésteres parciales no necesita ser homogénea, sino que puede representar una mezcla de diferentes ácidos grasos, como la que se obtiene por ejemplo de las fracciones de ácidos grasos de aceites y grasas naturales o como la que se obtiene en la oxidación en forma de ácidos iso-nonanoicos, que es una mezcla de isómeros de diversos ácidos monocarboxílicos ramificados. Particularmente ventajosa se ha mostrado una mezcla de ácidos grasos que está formada por ácido caprílico y ácido caprínico en proporciones en peso de 70:30 y 50:50. Una mezcla de este
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



tipo puede obtenerse fácilmente a partir de la fracción de primera destilación de los ácidos grasos de coco, donde pueden estar contenidas pequeñas proporciones de ácidos hexacarboxílicos, los cuales no son perturbadores.

5. Como ésteres libres de metal, empleables según la invención, entran en consideración por lo tanto, aquellos que se obtienen por esterificación de un mol de uno de los polialcoholes anteriormente citados con 2 a 6 grupos hidroxilo con 1 a n-1 moles de uno de los citados ácidos grasos con 6 a 11 átomos de carbono o una mezcla de tales ácidos, donde n significa la funcionalidad del poliol. Como particularmente adecuados se han mostrado los ésteres de diglicerina y los ésteres de mono-propilenglicol, que, como componente ácido, contienen una fracción de primera destilación de los ácidos grasos de coco, que representa una mezcla formada por 50-70 % de ácido caprílico y 50-30 % de ácido caprínico, así como los ésteres de mono-glicerina y ésteres de di-glicerina de una mezcla isómera obtenida por oxosíntesis de ácidos isonanoicos.
- 10.
- 15.
20. Como restantes componentes pueden agregarse a la mezcla estabilizadora empleable según la invención, además, en caso dado, los productos conocidos como usuales estabilizadores auxiliares, sinérgicos o medios deslizantes, tales como por ejemplo fosfitos orgánicos, fenoles, alquifenoles, ésteres de ácidos tiocarboxílicos, compuestos epoxi, ésteres del ácido salicílico y ésteres de alcoholes alifáticos de cadena larga, ramificados y ácidos monocarboxílicos de cadena larga.
25. La obtención de las mezclas empleables según la invención, que contienen ésteres parciales, se efectúa según procedimientos de esterificación conocidos a partir de los cita-
- 30.



dos polioles y ácidos grasos, respectivamente mezclas de ácidos grasos o según procedimientos de transesterificación conocidos a partir de los citados polioles y de los ésteres metálicos de los citados ácidos grasos. Las proporciones mo-  
5. lares de poliol a ácido graso debe ascender al menos a 1:1 y, como máximo, a 1:n-1, donde n representa la funcionalidad del poliol, con valores comprendidos entre 2 y 6. Aquí son posibles también valores no enteros.

Las mezclas estabilizadoras a partir de estabilizado-  
10. res metálicos, ésteres libres de metal y, en caso dado, otras adiciones, se incorpora en el polímero que contiene cloro en una cantidad total de 1 a 10 por ciento en peso, con respecto al polímero. La cantidad de éster libre de metal debe ascen-  
15. der entre 0,1 y 5 por ciento, en peso, preferentemente entre 0,5 y 3 por ciento en peso, con relación al polímero. Las proporciones de la mezcla entre el estabilizador metálico y el éster libre de metal están comprendidas entre los límites de 1:5 a 5:1.

En la incorporación de la mezcla estabilizadora emplea-  
20. ble según la invención puede agregarse inmediatamente los componentes de la mezcla al polímero y, a continuación mezclarse hasta homogeneidad. Ventajosamente se preparan los componentes de la mezcla de antemano en forma de una disolución, en la que las ventajas dadas por los ésteres parciales, emplea-  
25. bles según la invención fuera de su empleo, se muestran entonces en todo su valor.

Dichas disoluciones permanecen incluso a baja temperatura de transporte y de almacenamiento fluidas y sin enturbiarse, y no muestran ninguna separación de fases diferentes  
30. ni cristalizaciones. En estas disoluciones las proporciones



entre estabilizador metálico y ésteres parciales no necesitan ser obligatoriamente las proporciones correspondientes deseadas para la incorporación en el polímero, cuando necesidades industriales, por ejemplo una posibilidad de empleo universal requieran otra composición de la predisolución.

5. Así una predisolución puede contener, por ejemplo, 19 partes en peso de estabilizador metálico y 1 parte en peso de éster parcial.

10. Los ejemplos siguientes aclaran el objeto de la invención sin por ello limitarla en modo alguno.

#### EJEMPLOS

Para los siguientes ensayos se prepararon en primer lugar cuatro ésteres parciales empleables según la invención.

#### Ester A

15. Ester de di-glicerina de la primera fracción de destilación de ácidos grasos de coco.

20. Un mol de glicerina y dos moles de la primera fracción de destilación de ácidos grasos de coco, compuesta al 50 % por ácido caprílico y ácido caprínico, se esterificaron de forma conocida. Se obtuvo un éster fluido, que era prácticamente incoloro e inodoro y que tenía una baja viscosidad y que mostraba las siguientes características:

Indice de esterificación:	298
Indice de hidroxilo:	134,5
25. Indice de acidez:	2,2
Indice de yodo:	1,1
Contenido en glicerina:	0,46 %
Punto de congelación:	-32°C

#### Ester B

30. Ester de di-glicerina de ácidos isononanoicos.



5. Un mol de glicerina y 2 moles de ácidos isononanoicos (mezcla isómera), obtenidos según el procedimiento oxo, se esterificaron en forma conocida. Se obtuvo un éster fluido de baja viscosidad, particularmente incoloro e inodoro, que poseía las siguientes características:
- |                           |     |
|---------------------------|-----|
| Indice de esterificación: | 299 |
| Indice de hidroxilo:      | 146 |
| Indice de acidez:         | 0,8 |
| Indice de yodo:           | 0,1 |
10. Punto de congelación:  $-41^{\circ}\text{C}$

Ester C

Ester de sesqui-glicerina de ácidos isononanoicos (1 mol de glicerina: 1,5 moles de ácidos isononanoicos).

15. Un mol de glicerina y 1,5 moles de ácidos isononanoicos (mezcla isómera) obtenidos según el procedimiento oxo, se esterificaron de forma conocida. La mezcla de ésteres obtenida era fluida, de baja viscosidad, prácticamente incolora e inodora y tenía las siguientes características:
- |                           |     |
|---------------------------|-----|
| Indice de esterificación: | 275 |
| Indice de hidroxilo:      | 261 |
| Indice de acidez:         | 0,4 |
| Indice de yodo:           | 0,2 |
20. Punto de congelación:  $-34^{\circ}\text{C}$

Ester D

25. Ester de mono-propilenglicol de la primera fracción de destilación de ácidos grasos de coco.

30. Un mol de 1,2-propilenglicol y un mol de la primera fracción de destilación de ácidos grasos de coco, formada por partes iguales de ácido caprílico y ácido caprínico, se esterificaron de forma conocida. Se obtuvo un éster fluido



de baja viscosidad, que era practicamente incoloro e inodoro y que mostraba las siguientes características:

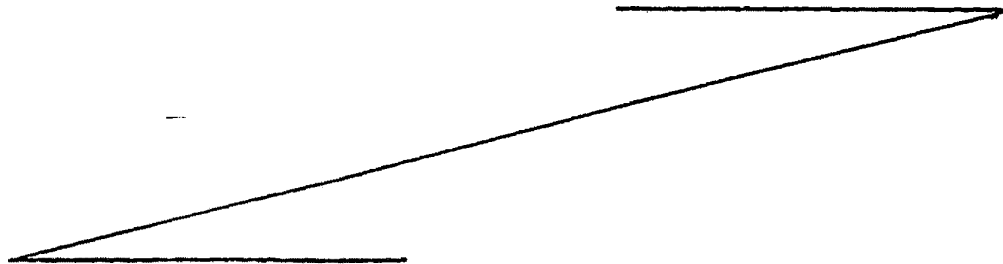
	Indice de esterificación:	295
	Indice de hidroxilo:	125
5.	Indice de acidez:	0,1
	Indice de yodo:	0,7
	Punto de congelación:	-54°C

#### EJEMPLO 1

10. En este ejemplo se prepararon disoluciones del estabilizador metálico di-n-octil-estaño-di-tioglicolato (producto comercial Naftovin SN 43 S<sup>R</sup>, de la firma Metallgesellschaft) en diferentes medios de disolución. La naturaleza de las disoluciones se juzgó en estado recién preparado a temperatura ambiente y tras 8 días de almacenamiento a +4°C, por otra parte se midieron los puntos de turbidez y de congelación. El di-

15. -n-octil-estaño-di-tioglicolato puro es, a temperatura ambiente, transparente y muy viscoso, por refrigeración a +4°C se vuelve turbio y el punto de congelación asciende a -55°C.

20. Las observaciones hechas sobre las disoluciones individuales y los valores tomados estan dados en la siguiente tabla 1. En la tabla se ve claramente que, incluso tras 8 días de almacenamiento, solamente se obtuvieron disoluciones aun transparentes, sin fenómenos de separación, con los ésteres parciales empleables según la invención.





T A B L A 1

Número		1	2	3	4
Partes en peso de di-n-octil- -estaño-di-tio- -glicolato		1,5	1,5	1,5	1,5
Partes en peso de medio de di solución		0,5	0,5	0,5	0,5
Medio de diso- lución		Mono-rici- nooleato de gliceri- na	Mono-olea- to de gli- cerina	Di-ricino oleato de glicerina	Di-oleato de glice- rina
Natura- leza y propie- dades de la disolu- ción	Inmediata- mente a temperatu- ra ambien- te	Ligera tur- bidez	Ligera tur- bidez	Ligera tur- bidez	Ligera turbidez
	Punto de turbidez	No medido	No medido	No medido	No medido
	Punto de congelación	-33°C	-21°C	-35°C	-38°C
	Después de 8 días a +4°C	Muy turbia, elevada vis- cosidad. Fa- ses separa- das	Turbio; Muy visco- sa	Ligera turbidez; Fases se- paradas en parte	Ligera turbidez; Fases se- paradas



T A B L A 1 (continuación)

Número	5	6	7	8	
Partes en peso de di-n-octil-estaño-di-tio-glicolato	1,5	1,5	1,5	1,5	
Partes en peso de medio de di solución	0,5	0,5	0,5	0,5	
Medio de disolu ción	Tir-oleato de gliceri na	Mono-lau rato de glicerina	Tri-caprina to de glice rina (1,5 mol)-caprila to (1,5 mol)	Mono-laurato de glicerina	
Naturale za y pro piedades de la di solución	Immedia tamente a tempe ratura ambien- te	Transparen te	Turbia	Ligera turbi dez	Transparente
	Punto de tur bidez	No medido	No medido	No medido	No medido
	Punto de con gela- ción	No medido	20°C	-57°C	Inferior a -60°C
	Después de 8 días a +4°C	Turbia muy viscosa	Tipo gra- sa, coagu lada	Ligera tur bidez, se- paración parcial de fases	Turbia



TABLA 1 (continuación)

Número		9	10	11	12
Partes en peso de di-n-octil-estaño -di-tio-glicolato		1,5	1,5	1,5	1,5
Partes en peso de medio de disolución		0,5	0,5	0,5	0,5
Medio de disolución		Tri-acetato de glicerina	Mono-oleato de 1,2-propilenglicol	Epóxido de aceite de soja (+)	Epoxiestearato de iso-alquilo (++)
Naturaleza y propiedades de la disolución	Inmediatamente a temperatura ambiente	No hay disolución	Transparente	Transparente	Transparente
	Punto de turbidez	No medido	-17°C	-24°C	-38°C
	Punto de congelación	No medido	-40°C	-41°C	-47°C
	Después de 8 días a +40°C	No medido	Turbia	Turbia	Ligera turbidez

(+) (Edenol D 81<sup>R</sup> Firma Henkel & Cie.)

(++) (Edenol B 35<sup>R</sup> Firma Henkel & Cie.)



424520

TABLA 1 (continuación)

Número		13	14	15
Partes en peso de di-n-octil-estaño -di-tio-glicolato		1,5	1,5	1,5
Partes en peso de medio de disolución		0,5	0,5	0,5
Medio de disolución		Di-caprinato de glicerina (1 mol)-caprilato (1 mol): <u>Ester A según la invención</u>	Di-isononanoato de glicerina <u>Ester B según la invención</u>	Mono-caprinato de propilenglicol (1/2 mol)-caprilato (1/2 mol): <u>Ester D según la invención</u>
Naturaleza y propiedades de la disolución	Inmediatamente a temperatura ambiente	Transparente	Transparente	Transparente
	Punto de turbidez	-26°C	No tiene punto de turbidez	No tiene punto de turbidez
	Punto de congelación	-48°C	-54°C	Por debajo de -60°C
	Después de 8 días a +4°C	Transparente, sin fenómenos de separación	Transparente, sin fenómenos de separación	Transparente, sin fenómenos de separación



424520

EJEMPLO 2

Se probaron en este ejemplo di-n-octil-di-tioglicolatos enteros (Naftovin SN 43 S<sup>R</sup>) y las disoluciones de di-n-octil-estaño-di-tioglicolato, obtenidas según el ejemplo 1, en su efecto estabilizador sobre PVC. Para ello se mezclaron respectivamente 100 partes en peso de cloruro de polivinilo de suspensión, con un valor K de 60 (Vinnol H 60 D) con 0,5 partes en peso de un medio deslizante interno, dioleato de glicerina técnico, 0,2 partes en peso de un medio deslizante externo, éster complejo de pentaeritrita, ácido adípico y ácido esteárico (Loxiol 672<sup>R</sup>) y las partes en peso y tipos de estabilizadores dadas en la tabla 2. Las mezclas se plastificaron en una calandra de rodillos y se transformaron en láminas de aproximadamente 0,5 mm de espesor. Probetas tomadas de las hojas se almacenaron en un armario secador, cuya temperatura del aire era de 180°C, durante periodos de tiempo diferentes (con 15 minutos de diferencia respectivamente). Para cada mezcla se tomó el tiempo de almacenamiento tras el cual se presentó un claro amarilleamiento (comienzo de coloración = early colour) y una fuerte coloración parda (fin de la estabilización = long term). Los valores observados están resumidos en la tabla 2 siguiente.

T A B L A 2

25.	Partes en peso de estabilizador	Estabilizador	Comienzo de coloración (early colour)	Fin de la estabilidad (long Term)
	1,5	Di-n-octil-estaño-di-tioglicolato	90'	120'
30.	1,5	Nr. 1 según la tabla 1	75'	105'

424520

- 20 -



TABLA 2 (continuación)

	Partes en peso de estabilizador	Estabilizador	Comienzo de coloración (early colour)	Fin de la estabilidad (long term)
5.	1,5	Nr.2 según la tabla 1	45'	90'
	1,5	Nr.3 según la tabla 1	75'	105'
	1,5	Nr.4 según la tabla 1	60' - 75'	105'
	1,5	Nr.6 según la tabla 1	90'	120'
10.	1,5	Nr.7 según la tabla 1	60'	90'
	1,5	Nr.8 según la tabla 1	75'	105'
	1,5	Nr.10 según la tabla 1	75'	105'
	1,5	Nr.11 según la tabla 1	75' - 90'	105'
	1,5	Nr.12 según la tabla 1	75'	90'
15.	1,5	Nr.13 según la tabla 1 (con el éster A según la invención)	90'	120'
	1,5	Nr.14 según la tabla 1 (con el éster B según la invención)	90'	120'
20.	1,5	Nr.15 según la tabla 1 (con el éster D según la invención)	90'	120'

De la tabla se desprende que las disoluciones de estabilizador con los ésteres parciales aplicables según la invención, muestran en la estabilización al calor la misma actividad que el estabilizador de estaño puro, aun cuando la cantidad de estabilizador metálico esté reducida en una cuarta parte. Puesto que los ésteres parciales son considerablemente mas económicos que el estabilizador de estaño, las mezclas estabilizadoras con los ésteres parciales constituyen una posibilidad desde el punto de vista económico sobre el estabilizador de estaño puro, para la estabilización del masas de PVC.



5. Una actividad estabilizadora igual de buena tiene solamente la disolución Nr.6 de la tabla 1, con monolaurato de glicerina. La solución, que se vuelve inmediatamente turbia, muestra sin embargo un comportamiento al almacenamiento particularmente desfavorable, lo que se traduce incluso en el elevado punto de congelación.

10. Cuando se considera la estabilidad al almacenamiento de las disoluciones individuales del estabilizador de estaño en conexión con su actividad estabilizadora, las mezclas con los ésteres según la invención representan un adelanto técnico notable.

### EJEMPLO 3

15. Se plastificaron mezclas de PVC y aditivos, libres de reblandecedores, en una calandra de rodillos, se elaboraron en forma de hojas, y se prensaron varias hojas apiladas para dar planchas de 5 mm de espesor. Se tomaron medidas de transparencia sobre las planchas. Se trabajó de modo que, un dispositivo de reflexión, que daba sobre una plancha blanca opaca el valor de luminosidad (valor Rd) de 100, se contrastó

20. con una plancha negra opaca. El valor Rd para la plancha negra ascendió a 0,4. Intercalando planchas transparentes entre la plancha negra y el dispositivo de medida, se midió un valor de luminosidad proporcional al enturbiado de la plancha transparente.

25. Cuanto mayor es dicho valor, más profundo es el enturbiado. En dependencia con la cantidad agregada de un éster según la invención y una sustancia de comparación, se midieron los valores Rd que están resumidos en la tabla 3 siguiente.



T A B L A 3

Adición a 100 partes en peso de PVC de suspensión, con un valor K de 60 y 1,5 partes en peso de di-butil-estaño-di-tioglicolato		Valor Rd
5.	Producto	Partes en peso
	---	0,0
	Ricino-oleato de glicerina	3,0
	Di-ricino-oleato de glicerina	5,0
10.	Di-caprinato de glicerina (1 mol)-caprilato (1 mol):	3,0
	Ester A según la invención	
	Di-caprinato de glicerina (1 mol)-caprilato (1 mol):	5,0
	Ester A según la invención	
15.	Mientras que, di-ricino-oleato de glicerina, un producto conocido como estabilizador auxiliar junto a los estabilizadores metálicos, con cantidades adicionales crecientes, condujo a un enturbiamiento mas acentuado, el éster según la invención produjo incluso una mejora de la transparencia en comparación con una mezcla que solamente contenía polímero y estabilizador metálico. El éster de la invención actúa no solamente como medio de disolución para el estabilizador metálico puro, sino que posee además una actividad auxiliar de disolución para el sistema polímero-estabilizador metálico.	
20.		
25.	<u>EJEMPLO 4</u>	
	Se prepararon dos masas de PVC diferentes, en las que los siguientes componentes eran idénticos:	
30.	100 partes en peso de PVC, polímero en masa, con un valor K de 58,	



12 partes en peso de resina modificadora para mejorar la resistencia al impacto,

1,5 partes en peso de una resina modificadora para mejorar la fluidez,

5. 1,5 partes en peso de di-n-octil-estaño-di-tioglicolato,  
0,1 partes en peso de pigmento azul diluido.

10. La diferencia entre ámbas masas consistía en que la masa 1 contenía 1 parte en peso de mono-oleato de glicerina como medio conocido deslizante y auxiliar de estabilización, la masa 2 contenía 1 parte en peso de éster A según la invención.

15. Ambas masas se elaboraron en un mezclador rápido para dar mezclas dry-blend en forma de polvo fino. Se elaboraron entonces en un dispositivo de extrusión por soplado usual (diámetro del cilindro: 40 cm, longitud relativa del husillo 20 D) en forma de botellas de aproximadamente 290 ml de capacidad. Ambas masas proporcionaron, bajo condiciones de trabajo constantes, botellas de calidad igual de buena con una excelente transparencia, superficie lisa y brillante y elevada resistencia al impacto. Sin embargo se observó una diferencia fundamental en el rendimiento de la producción, medido en Kg de botellas fabricadas por hora:

Masa 1: 9 Kg/hora

Masa 2: 11,5 Kg/hora

25. por lo tanto se encontró que el éster A, según la inyección poseía también un efecto deslizante, que sobrepasa al de los ésteres de ácidos grasos de alcoholes polifuncionales hasta ahora conocidos.

#### EJEMPLO 5

30. Por reacción de los óxidos metálicos y de los ácidos



5. grasos correspondientes se prepararon, en forma conocida, los siguientes jabones de metales divalentes: isononanato de plomo, calcio y cinc y versatato de plomo. Cada jabón se di solvió respectivamente en 3 medios de disolución según la in vención en proporciones 1 parte en peso de jabón: 2 partes en peso de medio de disolución: di-caprinato de glicerina (1 mol)-caprilato (1 mol) éster A; di-isononanato de glicerina, éster B, y sesqui-isononanato de glicerina, éster C.

10. Las 12 disoluciones eran homogéneas a temperatura ambiente, transparentes e incoloras. Tras 8 días de almacenamiento a +4<sup>o</sup> C eran todas las disoluciones mas viscosas pero homogéneas y transparentes, libres de todo fenómeno de desmezclado o de cristalización.

#### EJEMPLO 6

15. Se prepararon estabilizadores de jabones metálicos complejos por empleo de un medio de disolución conocido y comparativamente con tres ésteres según la invención, y se ensayó su comportamiento al almacenamiento a +4<sup>o</sup>C. Los resultados están resumidos en la tabla 4 siguiente

20. T A B L A 4

Nr.	16	17	18	19
25.	0,3 isononanato de calcio, 0,3 isononanato de cinc, 0,3 di-fenilniloctilfosfito, 0,2 octilfenol	0,3 isononanato de calcio, 0,3 isononanato de cinc, 0,3 di-fenilniloctilfosfito, 0,2 octilfenol	0,3 isononanato de calcio, 0,3 isononanato de cinc, 0,3 di-fenilniloctilfosfito, 0,2 octilfenol	0,6 isononanato de plomo, 0,2 p-terc-butilfenol

30.



TABLA 4 (continuación)

Nr.		16	17	18	19
5.	Partes en peso de medio de disolución	1,4	1,4	1,4	1,2
10.	Medio de disolución	Mezcla de hidrocarburos (0,6 Shell-sol A+0,8 Shell-sol T)	Isononano to de glicerina Ester B según la invención	Di-caprina to de glicerina (1 mol)-capri lato (1 mol):éster A según la invención	Sesqui-isononato de glicerina (1,5 moles). Ester C según la invención
15.	Natural	A temperatura ambiente	Transparente	Transparente	Transparente
	za	Tras 8 días a +4°C	Transparente	Transparente	Transparente

EJEMPLO 7

20. En este ejemplo se ensayó la actividad estabilizadora en PVC reblandecido de los estabilizadores de jabones de metales complejos Nr. 16, 17 y 18 de la tabla 4, que solo se diferencian en el tipo de medio de disolución. Para ello se mezclaron respectivamente 100 partes en peso de un policloruro de vinilo de suspensión con un valor K de 70 (Vinnol H 70

25. F) con 50 partes en peso de reblandecedor y 2,5 partes en peso de estabilizador, se plastificó sobre una calandra de rodillos y se elaboró en forma de hojas de aproximadamente 0,5 mm de espesor. Probetas tomadas de las hojas se almacenaron

30. en un armario secador, mantenido a 170°C, durante diferentes periodos de tiempo (con 15 minutos de diferencia respectiva-

# 424520

- 26 -



mente). Para cada mezcla se anotó el tiempo de almacenamien-  
to, tras el cual se presentó una coloración parda en forma  
de manchas (early colour) y una coloración negra. (long term).  
Los valores observados estan dados en la tabla 5 siguiente.

5.

T A B L A 5

	Partes en peso y tipo de reblandecedor	Partes en peso de estabilizador	Estabilizador Nr de la tabla 4	Comienzo de coloración x)	Fin de la estabilización xx)
10.	50 di-octil-ftalato	2,5	16	15'	30'
	50 di-octil-ftalato	2,5	17(+)	30'	30'
	50 di-octil-ftalato	2,5	18(+)	30'	30'
15.	45 di-octil-ftalato + 5 octil-epoxies tearato	2,5	16	45'	45'
	45 di-octil-ftalato + 5 octil-epoxies tearato	2,5	17(+)	45'-60'	60'
20.	45 di-octil-ftalato + 5 octil-epoxies tearato	2,5	18(+)	45'	60'

(+) con ésteres según la invención

x) "early colour" ; xx) "long term"

25. Para comportamiento en frío de igual calidad, de las disoluciones de estabilizador según el ejemplo 6, yace la ventaja de los ésteres según la invención en su efecto estabilizador adicional.

30. Los resultados muestran claramente que los ésteres según la invención elevan el efecto estabilizador de las mezclas de jabones metálicos incluso en presencia simultanea de



un formador de complejos, antioxidante y estabilizador auxiliar.

EJEMPLO 8

5. Se mezcló una masa formada por los siguientes componentes (en partes en peso):
- 100 de PVC, polímero de suspensión, con un valor K de 70  
(Vinnol H 70 F<sup>R</sup>)
- 40 de di-ftalato de octilo (Vestinol AH<sup>R</sup>)
- 4 de epóxido de aceite de soja (Edenol D 81<sup>R</sup>)
10. 2 del estabilizador Nr. 19 de la tabla 4,
- se plastificó en una calandra de rodillos, se elaboró en forma de hojas y en un molino de cuchillas se cortó en forma de granulado. El granulado se elaboró en una extrusionadora usual (diámetro del cilindro: 20 cm, longitud relativa del husillo: 15 D) en forma de macarrón de 6 mm de diámetro externo y 4 mm de diámetro interno. El macarrón obtenido era incoloro, excelentemente transparente y, a pesar de la ausencia de otros medios deslizantes, de superficie muy lisa. Por lo tanto se encontró que el empleo de un éster según la invención en un estabilizador de jabón metálico complejo, produce
15. en éste no solamente un aumento del efecto estabilizador, sino que también permite un efecto deslizante que facilita la elaboración sin provocar un enturbiamiento.
- 20.
- N O T A -
25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que
30. el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presenta-



da en Alemania, con fecha 23 de marzo de 1.973, bajo el número P 23 14 453.8, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR POLIMEROS QUE CONTIENEN CLORO; caracterizándose por lo siguiente:

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 1<sup>a</sup>.- Procedimiento para estabilizar polímeros que contienen cloro, en particular masas de cloruro de polivinilo, contra el influjo destructor de la luz y del calor, caracterizado porque se incorpora en las masas de material sintético una mezcla activa sinérgica, formada por: a) un estabilizador que contiene metal; b) un éster libre de metal, formado por un mol de un poliol con 2 a 6 grupos hidroxilo y 1 a n-1 moles de un ácido monocarboxílico alifático, saturado de cadena recta o ramificada, con 6 a 11 átomos de carbono o una mezcla de dichos ácidos carboxílicos, donde n significa la funcionalidad del poliol, y c) en caso dado, otros usuales estabilizadores auxiliares, formadores de complejos y antioxidantes, en una cantidad total de 1 a 10 por ciento en peso, con respecto al polímero que contiene cloro.

- 25.
- 2<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el éster libre de metal, empleado como componente b) de la mezcla, se agrega en una cantidad comprendida entre 0,1 y 5 por ciento en peso, preferentemente comprendida entre 0,5 y 3 por ciento en peso.

- 30.
- 3<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la proporción de estabilizador metálico a éster libre de metal está comprendida entre 1:5 y 5:1.

- 4<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3,

*Handwritten signature or initials.*

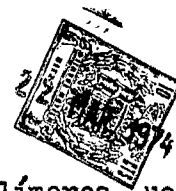
424520 - 29 -



caracterizado porque el poliol formador del éster libre de metal es glicerina o propilenglicol.

5. 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el componente ácido del éster libre de metal está formado por una mezcla de ácido caprílico y ácido caprílico en proporciones en peso comprendidas entre 70:30 y 50:50.
10. 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el componente ácido del éster libre de metal está compuesto por una mezcla técnica de isómeros de los ácidos isononanoicos.
15. 7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el éster libre de metal, empleado como componente b) en la mezcla, es un diéster de glicerina o un monoéster de propilenglicol de la primera fracción de destilación de ácidos grasos de coco, con una mezcla formada por 50-70 % de ácido caprílico y 50-30 % de ácido caprílico.
20. 8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4 y 6, caracterizado porque el éster libre de metal, empleado como componente b) de la mezcla es un monoéster de glicerina o un diéster de glicerina de una mezcla isómera de ácidos isononanoicos, procedente de la oxosíntesis.
25. 9ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque los componentes a), b) y c) se agregan a las masas de material sintético en forma de una disolución previa.
30. 10ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque en una disolución previa de los componentes a), b) y c) las proporciones de a) a b) están comprendidas entre 19:1 y 1:5.

424520 - 30 -



11ª.- Procedimiento para estabilizar polímeros que contienen cloro, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 30 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid 22 MAR. 1974

NEYNABER CHEMIE GmbH.

J. DOMÍNGUEZ ACEBO Y CA.  
c. p. Fernández L. Costa Fernández