

CO8K, CO8L



1 Abr 1974

428858

MEMORIA DESCRIPTIVA

Correspondiente a una PATENTE DE INVENCION por 20 años.

A favor de

Société Anonyme SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES, de nacionalidad francesa.

Residente en 92-COURBEVOIE(Francia).-Tour Aurore-Paris Défense.

p o r :

"PROCEDIMIENTO DE ESTABILIZACION DE POLI (CLORURO DE VINILO) Y DE COMPUESTOS QUE CONTENGAN EL CITADO POLIMERO"



La presente invención se refiere a nuevos estabilizadores del poli (cloruro de vinilo) y de las mezclas polímeras a base de poli (cloruro de vinilo).

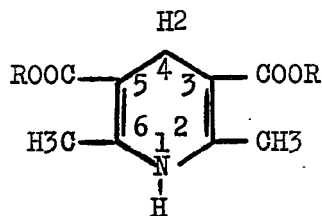
La estabilización del poli (cloruro de vinilo) - o PVC -
5.- puede efectuarse añadiendo a este polímero, aditivos tales como:

Los compuestos orgánicos del estaño, las sales de ácidos carboxílicos de metales como el cinc, el bario, los alcalinotérreos, las aminas, etc.

Entre los productos utilizables, se ha propuesto ya la uti-
10.- lización en particular del alfa fenil indol o de los beta amino crotonatos de alcoholes pesados o de glicoles. Pero estos productos, interesantes por su actividad estabilizadora, presentan inconvenientes secundarios nada desdeñables. Así por ejemplo, el alfa fenil indol, provoca una veladura en el PVC y los derivados
15.- del ácido beta amino crotonico se hidrolizan fácilmente en presencia de agua, para liberar amoniaco.

La presente invención se refiere a una nueva clase de estabilizadores del PVC, que no presentan los inconvenientes de los compuestos anteriormente conocidos; esta invención se caracteriza porque se añade al PVC que se pretende estabilizar, el 0,2 al
20.- 1,5% aproximadamente en peso, de por lo menos un 2,6-dimetil, 3,5-dicarboxilato, 1,4-dihidropiridina.

Los estabilizadores según la invención, presentan por consiguiente la fórmula química siguiente:



en la que R es un radical hidrocarbonado como por ejemplo un ra-



dical alkilo, alicíclico o fenilo.

La preparación de estos estabilizadores es sencilla y conocida; puede efectuarse por ejemplo conforme al método de HANTZSCH haciendo reaccionar un ester acetyl acético sobre formaldehído y después sobre amoniaco.

Los estabilizadores obtenidos presentan una buena compatibilidad con el PVC; tienen un color amarillo y una fluorescencia viva al azul, lo que les confiere propiedades de aculeadores ópticos.

Los puntos de fusión de los diferentes estabilizadores utilizables de acuerdo con la invención, se expresan en el cuadro que sigue:

<u>Ester</u>	<u>Punto de fusión alrededor de</u>
Dicarboxilato de metilo	220° C
40.- " de etilo	180° C
" de butilo	120° C
" de octilo	Líquido viscoso

Los ejemplos no limitativos que siguen, explican mejor la invención; en estos ejemplos se ha realizado la homogeneización del PVC, con contenido de diferentes aditivos convencionales, con los estabilizadores siguientes:

- API : alfa fenil indol.
- A 70 F: bis betaamino crotonil sulfuro de 2-2 dihidroxi etilo.
- B 101 : 2,6-dimetil 1,4-dihidropiridina 3,5-dicarboxilato de etilo.
- 50.- - B 102 : 2,6-dimetil 1,4-dihidropiridina 3,5-dicarboxilato de butilo.

(únicamente los compuestos B 101 y B 102 se encuentran de acuerdo con los utilizados conforme a la presente invención); los ensayos efectuados han conducido a tres formulaciones tipo, con



contenido esencial de PVC, y que se designan respectivamente como:

- formulación "BK3" (utilizable para la producción de botellas para aguas minerales).
- 60.- - formulación "W3" (utilizable para la producción de botellas para envasado de vino y de vinagre).
- formulación de la Sociedad DORLYL ("tipo DORLYL").

Estas formulaciones son las siguientes:

1 - FORMULA BK3

65.-	Cloruro de polivinilo de factor K 56	100 partes en peso		
	Agente antichoque: copolímero metacrilato-butadieno-estireno	10	"	"
	Fundente: (copolímero acrílico)	1,6	"	"
	Aceite de soja apoxidado	4,0	"	"
	Abrillantador: etilexoato de cinc al 20%	0,06	"	"
70.-	Agente quelático antioxidante: (fosfito de aril alkido)	0,6	"	"
	Estabilizador térmico y abrillantador: hidroestearato de Ca	0,08	"	"
	Lubricante mixto exterior - interior: cera de lignito	0,4	"	"
	Lubricante exterior: cera parafínica Fischer Tropsch	0,16	"	"
	Anti U.V.: derivado de benzotriazol	0,4	"	"
75.-	Estabilizador de prueba	0,4	"	"

2 - FORMULA W3

	Cloruro de polivinilo de factor K 56	100 partes en peso		
	Agente antichoque: copolímero metacrila-to butadieno-estireno	10	"	"
	Fundente: (copolímero acrílico)	1	"	"
80.-	Antilubricante: Estearato de calcio	0,1	"	"
	Abrillantador: Etilexoato de cinc al 20%	0,05	"	"
	Aceite de soja epoxidado	4,0	"	"
	Agente quelático antioxidante: (fosfito de aril alkido)	0,5	"	"



	Lubricante mixto exterior-interior: cera de lignito	0,6 partes en peso		
85.-	Lubricante exterior: cera de parafina Fischer Tropsch	0,24 "	"	"
	Estabilizador de ensayo	1,2 "	"	"
	3 - <u>FORMULA BOTELLA DORLYL</u>			
	Cloruro de polivilino de factor K 56	100 partes en peso		
	Aceite de soja epoxidado	2 "	"	"
90.-	Antilubricante: estearato de calcio	0,1 "	"	"
	Estabilizador de prueba	1,0 "	"	"

Sobre estas formulaciones se han efectuado ensayos diversos destinados a comparar la eficacia de los diferentes estabilizadores y de la coloración, en función del tiempo, de las formulaciones citadas.

- 95.- La modalidad operativa ha sido la siguiente:
Se mide la estabilidad térmica y la estabilidad química de las formulaciones con auxilio de un plastógrafo Brabender M 30.
La cantidad de producto sometida a ensayo es de 31 g. La temperatura del baño de aceite que rodea la amasadora, se eleva progresivamente a 170 - 190 - 200 - 210° C. La duración de una prueba es de 20 mn. La velocidad de rotación de la amasadora es de 60 vueltas/mn. La regulación de la escala de medida es la siguiente: acoplamiento de cuchilla: 1/5 - cabeza de balanza: x 5 - carga previa: 0 - amortiguador: 6 seg. La velocidad de desarrollo del diagrama es de 10 mm./min.

105.- La chimenea de evacuación de los gases de la amasadora está unida a un barboteador lleno de una solución acuosa de rojo de metilo.

110.- Las curvas de consistencia - tiempo y temperatura - tiempo permiten determinar "1" el "comienzo de la degradación" (estabilidad térmica) caracterizado por el tiempo al cabo del cual, la curva de consistencia - tiempo se despega del plano horizontal para



115.- una temperatura dada "2"; el comienzo del par caracterizado por el tiempo, al final del cual se advierte el principio de la formación del par-degradación. "3" la liberación de HCl (estabilidad química) por la coloración intensa de la solución acuosa de rojo de metilo.

120.- Se mide igualmente una estabilidad térmica dinámica en una batidora de rodillos.

125.- La cantidad de producto sometida a ensayo es de 250 g. La temperatura de los cilindros es de 210° C. La velocidad del cilindro delantero es de 9 m/min. La velocidad del cilindro trasero es de 12 m/min. La separación de los rodillos antes de la gelificación completa, es de 0,5 mm.; durante la prueba es de 0,2 mm.

130.- Se recogen muestra después de concluida la gelificación, cada 2 ó 3 minutos hasta el ennegrecimiento completo. Se enfrían estas muestras entre 2 placas de chapa y se registra su coloración por comparación con una escala calorimétrica.

Los resultados obtenidos se reflejan en los cuadros 1 y 2.

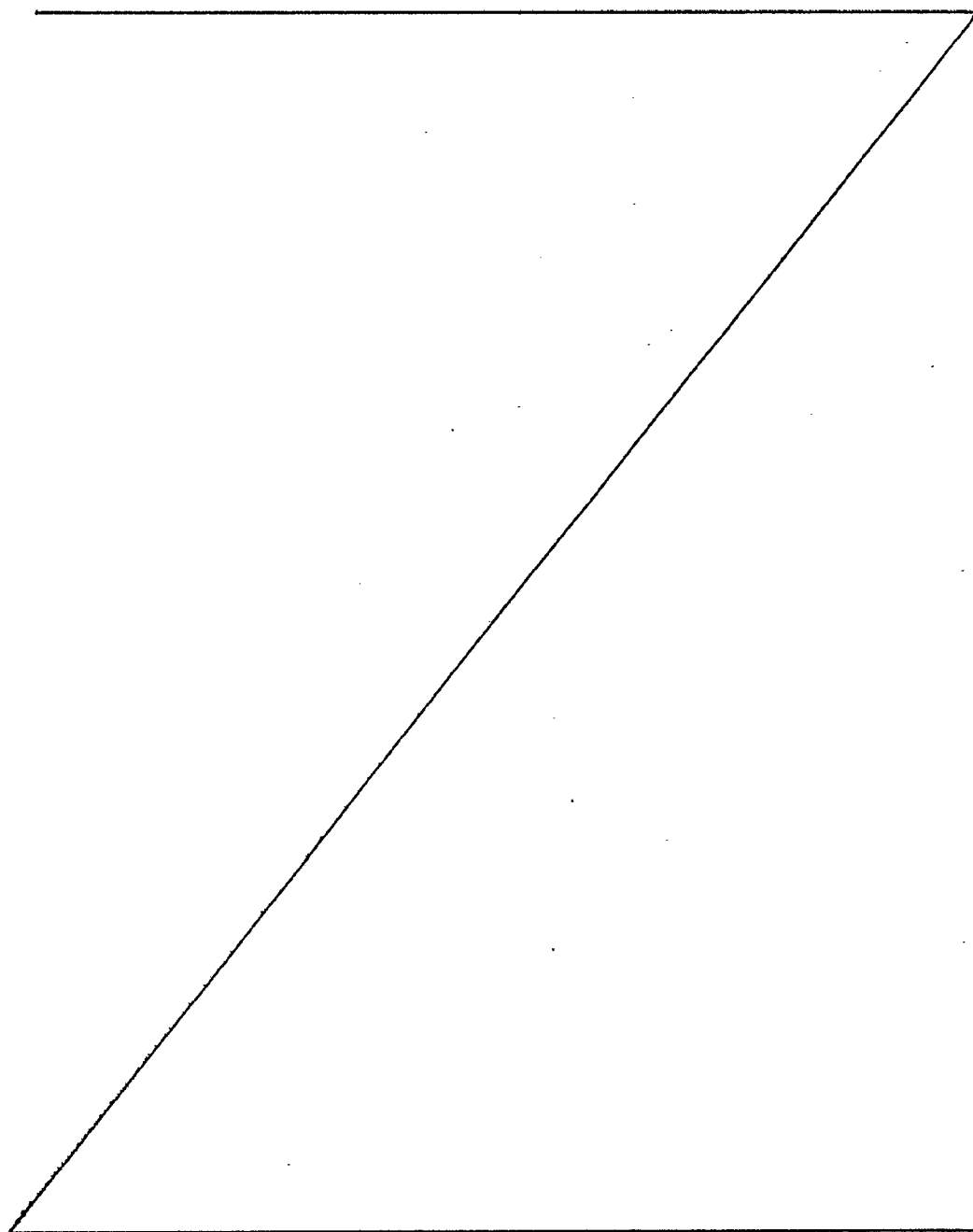
135.- - El cuadro 1, reúne los resultados obtenidos con el plastógrafo Brabender tipo M30; estos resultados demuestran que las estabilidades térmica y química de las composiciones en las que se contienen estabilizadores según la presente invención, son del mismo orden que las de los estabilizadores tradicionales.

140.- - El cuadro 2, reúne los resultados obtenidos en el curso de las pruebas de estabilidad dinámica sobre amasadora de rodillos; estos resultados presentan una mejoría de la estabilidad de la coloración inicial de las formulaciones en las que se han utilizado los estabilizadores acordes con la invención.

Los aditivos que de acuerdo con la invención estabilizan el PVC, son igualmente apropiados para estabilizar mezclas y ligas de polímeros que contengan PVC; en estas ligas o mezclas los



- 145.- aditivos citados actúan esencialmente sobre el PVC presente. Entre los productos estabilizables de acuerdo con la invención, pueden citarse por ejemplo, las ligas de PVC con los polímeros o copolímeros siguientes: acrilonitrilo - butadieno - estireno (ABS), etileno-acetato de vinilo (E.VA), polietilenos clorados,
- 150.- polimetilmetacrilatos, etc.





C U A D R O 1

Fórmula	Temperatura del baño de aceite	Estabilizadores	Comienzo de la degradación		Iniciación del par		Desprendimiento HCl	
			Temperatura °C	Tiempo min.	Temperatura °C	Tiempo min.	Temperatura °C	tiempo min.
BK3	190	API A 70 F B 101 B 102	-	>20	-	>20	-	>20
	"		-	17	-	>20	-	>20
	"		-	>20	-	>20	-	>20
BK3	200	API A 70 F B 101 B 102	-	>20	-	>20	-	>20
	"		-	13	-	>20	-	>20
	"		195	14	196 ⁹⁵	18	200 ⁹⁵	18mn15s
BK3	210	API A 70 F B 101 B 102	200 ⁹⁵	18mn 30s	202	>20	204	20
	"		200	11	202	>20	207 ⁹⁵	16
	"		200	11	202	13	208	14mn45s
W3	200	API A 70 F B 101 B 102	-	>20	-	>20	-	>20
	"		-	-	-	-	-	-
	"		-	-	200	-	200	18mn5s
W3	210	API A 70 F B 101 B 102	199	>20	202	>20	206	>20
	"		199	12	201	19	207 ⁹⁵	19mn5s
	"		198 ⁹⁵	7	203	15	209 ⁹⁵	16



CUADRO 2

Indice de coloración GARDNER

Tiempo	BK 3				W 3				DORLYL			
	API	A 70 F	B 101	B 102	API	A 70 F	B 101	B 102	API	A 70 F	B 101	B 102
0	2	2	2	2	2	2	2	2	3	3	2	2
1	-	4	2	2	3	3	2	2	10	10	3	4
2	-	-	2	2	-	-	-	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-	6	8	3	2	16	16	6	6
6	8	8	3	4	6	8	4	3	18	18	6	8
7	-	10	4	-	6	8	4	3	18	18	8	8
8	-	-	-	-	6	8	18	3	18	18	8	9
9	-	-	-	-	8	10	negro	8	18	18	8	12
10	10	16	16	16	8	10	18	3	18	18	8	18
11	-	negro	negro	negro	8	12	negro	8	18	18	16	-
12	-	-	-	-	8	12	-	-	-	-	-	-
13	-	-	-	-	8	14	-	-	-	-	-	-
14	-	-	-	-	8	-	-	-	-	-	-	-
15	12	-	-	-	8	-	-	-	-	-	-	-
16	-	-	-	-	8	14	-	-	-	-	-	-
17	-	-	-	-	8	-	-	-	-	-	-	-
18	-	-	-	-	8	-	-	-	-	-	-	-
19	14	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-
20	14	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-
25	negro	-	-	-	12	-	-	-	-	-	-	-
29	negro	-	-	-	negro	-	-	-	-	-	-	-

9

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



1ª).- "PROCEDIMIENTO DE ESTABILIZACION DE POLI (CLORURO DE VINILO) Y DE COMPUESTOS QUE CONTENGAN EL CITADO POLIMERO", caracterizado por homogeneizarse dicho polímero o las composiciones citadas, con un 0,2 a 1,5% aproximadamente en peso en relación con el dicho polímero, de por lo menos una 2,6-dimetil 3,5-dicarboxilato 1,4-dihidropiridina.

2ª).- "PROCEDIMIENTO DE ESTABILIZACION DE POLI (CLORURO DE VINILO) Y DE COMPUESTOS QUE CONTENGAN EL CITADO POLIMERO".

La presente memoria descriptiva consta de diez hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara, componiendo un total de ciento sesenta y dos líneas, incluidas las presentes.

Madrid, 1 de Agosto de 1.974.-

JOSE M^a IGRO
P. P.

Fac. Andrés Borge

76