

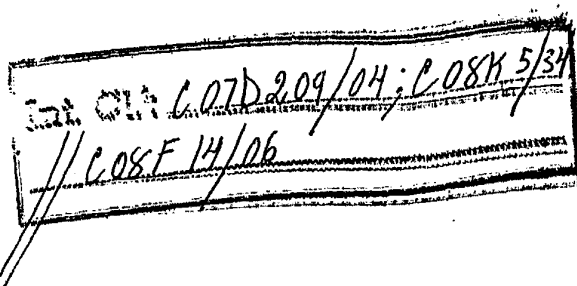
24 MAR. 1975

435586

P. - 59.862

DCR-B-FEX-PMT/AMD
S.74/6

MEMORIA DESCRIPTIVA



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de SOLVAY & CIE.

sociedad anónima belga

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

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA FOTODEGRADABILIDAD DE
COMPOSICIONES A BASE DE POLIMEROS DE CLORURO DE VINILO"
(Clase Internacional C08F)

La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de composiciones fotodegradables a base de polímeros de cloruro de vinilo.

5 Las materias plásticas y en particular los polímeros de cloruro de vinilo, se han apoderado de una parte importante del mercado de los materiales de embalaje. La mayor parte de estos embalajes se encuentra dispersada en la naturaleza en forma de "desperdicios incontrolados" que son susceptibles de experimentar una fotodegradación natural según un proceso
10 sumamente lento.

La eliminación acelerada de estos desperdicios incontrolados a base de polímeros de cloruro de vinilo podría contribuir a aliviar este problema.

15 Con este fin, se ha propuesto ya incorporar a los polímeros a base de cloruro de vinilo, diversos aditivos sensibilizadores que aceleran la fotodegradación natural.

20 En la solicitud de Patente alemana 2.325.390 del 18-5-1973 a nombre de la firma Imperial Chemical Industries, se describen composiciones a base de polímeros de cloruro de vinilo destinadas a la fabricación de embalajes auto-destruibles y que contienen ferroceno o un derivado de sustitución del ferroceno en calidad de activador de la degradación. Los derivados del ferroceno considerados comprenden el ferroceno sustituido por un grupo alcoholilo, cicloalcoholilo, éster o cetona.
25 No obstante, la velocidad de degradación de los embala-

jes fabricados a partir de estas composiciones se revela todavía insuficiente.

5 La firma solicitante ha encontrado en la actualidad un procedimiento de fabricación de composiciones a base de polímeros de cloruro de vinilo, que comprenden un ferroceno cuya aptitud para la fotodegradación está aumentada y que permiten la fabricación de embalajes susceptibles de experimentar la fotodegradación en lapsos de tiempo netamente más cortos.

10 La presente invención se refiere a un procedimiento para mejorar la fotodegradabilidad de composiciones a base de polímeros de cloruro de vinilo que comprenden un ferroceno, caracterizado porque se incorpora un alfa-fenilindol y porque se mezcla íntimamente la composición resultante, llevándola a una temperatura comprendida entre 100 y 130°C.

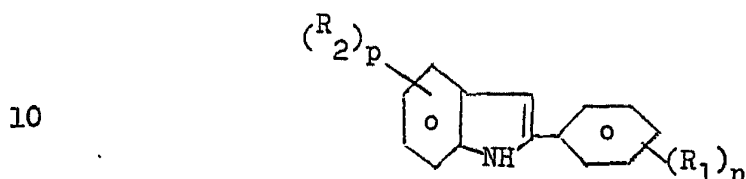
15 La utilización de estas composiciones para la fabricación de cuerpos huecos constituye otro aspecto de la presente invención.

20 Los alfa-fenilindoles son conocidos como estabilizadores térmicos de los polímeros de cloruro de vinilo. Un efecto sorprendente de la presente invención reside, por tanto, en el hecho de que la adición de estos compuestos a composiciones fotodegradables a base de polímeros de cloruro de vinilo que comprenden un ferroceno, da como resultado una aptitud incrementada para la fotodegradación.

25

Es conveniente señalar aquí que la activación de la degradación no se hace en modo alguno en perjuicio de la estabilidad térmica de las composiciones finales.

5 Todos los alfa-fenilindoles sustituidos o no, convienen para la realización de composiciones conforme al procedimiento de la presente invención. No obstante, los alfa-fenilindoles preferidos responden a la fórmula general:

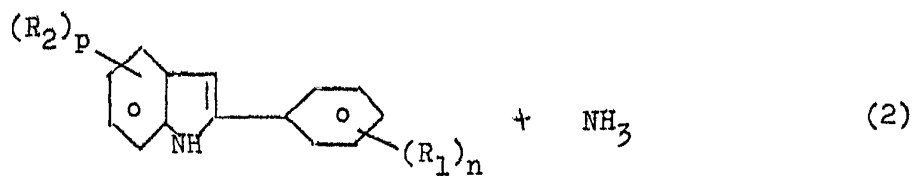
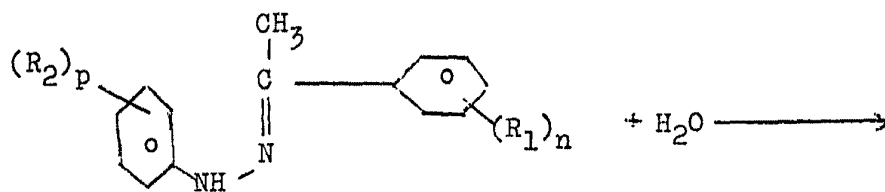
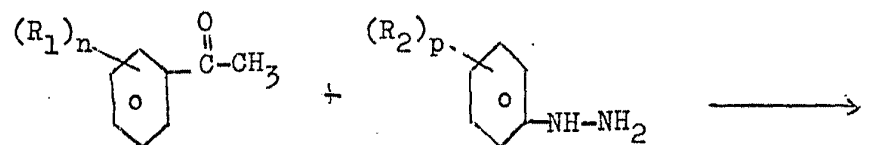
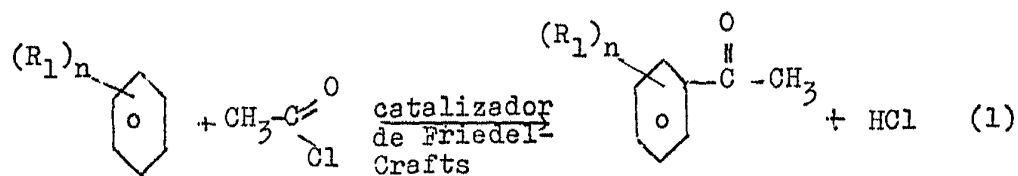


15 en la que R_1 y R_2 son radicales iguales o diferentes, escogidos entre los radicales alcohilo tales que el número total de átomos de carbono que contienen esté comprendido entre 4 y 20; n es un número entero tal que $0 \leq n \leq 5$; p es un número entero tal que $0 \leq p \leq 4$.

20 Los compuestos utilizados de manera preferente como activadores de la fotodegradación de las composiciones a base de polímeros de cloruro de vinilo que comprenden un ferroceno, contienen un alfa-fenilindol que responde a la fórmula general anterior, en la que $p = 0$ y $n = 1$. Son compuestos muy particularmente preferidos los ciclohexil- y dodecyl α -fenilindoles.

25 Los alfa-fenilindoles utilizados según la inven-

ción pueden ser preparados de modo conocido por sí mismo, según el esquema de reacción que figura a continuación, en el que R_1 , R_2 , n y p responden a las definiciones anteriormente indicadas.



La fabricación de alfa-fenilindoles preferidos se describe con mayor detalle en la solicitud de patente francesa 72 32076 del 8-9-1972 a nombre de la firma solicitante.

5 La cantidad de alfa-fenilindol presente en las composiciones fabricadas según el procedimiento de la invención, no es crítica. La presencia de cantidades tan pequeñas como 0,05% en peso con respecto al polímero de cloruro de vinilo, basta ya para acelerar sensiblemente la velocidad de fotodegradación de las composiciones. La adición de cantidades más importantes de activadores de degradación conforme a la invención, permite acelerar todavía esta velocidad. Sin embargo, con el fin de no gravar inútilmente el precio de coste de las composiciones conforme a la invención, se recomienda no sobrepasar un contenido de alfa-fenilindol del 15 1% en peso con respecto al polímero de cloruro de vinilo.

Las composiciones fotodegradables fabricadas según el procedimiento de la invención, contienen pues, en general, como activador de la degradación, de 0,05 a 1% en peso, con respecto al polímero de cloruro de vinilo, de un alfa-fenilindol. 20

Los contenidos preferentes de alfa-fenilindol se sitúan entre 0,1 y 0,6% en peso.

Por otra parte, todos los ferrocenos convienen para la realización de composiciones según la invención, a saber, 25 el ferroceno no sustituido y sus derivados de sustitución ta-

les como, por ejemplo, los alcohol- y los cicloalcohol-ferrocenos así como los ferrocenos sustituidos por un radical cetona o éster. Una lista no limitativa de derivados de sustitución del ferroceno que pueden entrar en las composiciones conforme a la invención comprende: el 1,1'-diacetilferroceno, el 1,1'-di(4-metoxicinamoil)ferroceno, el 1,1'-di(4-clorocinamoil)ferroceno, el 1,1'-dicinamoilferroceno, el 1,1'-di(4-nitrocinamoil)ferroceno, el 1,1'-difenilferroceno, los ferrocenoaldehydos, los ésteres de los ácidos ferrocenomono-carboxílicos, etc.

Por razones evidentes de facilidad de aprovisionamiento y de precio de coste se prefiere, sin embargo, utilizar el ferroceno no sustituido en lugar de sus derivados de sustitución.

El ferroceno se utiliza generalmente a razón de 0,01 a 2% en peso con respecto al polímero de cloruro de vinilo.

Por polímero de cloruro de vinilo, se entiende en esta memoria los polímeros y copolímeros de cloruro de vinilo que contienen, por lo menos, 80% en peso de este monómero, obtenidos siguiendo los procedimientos clásicos de polimerización (en emulsión, en suspensión y en masa). Los polímeros de cloruro de vinilo obtenidos siguiendo el procedimiento en fase gaseosa, descrito por ejemplo en la Patente Francesa 1535224 del 28/8/1967 a nombre de la firma solicitante, convienen igualmente para la realización de composiciones confor-

me a la invención.

La incorporación de activadores de la fotodegradación en el polímero de cloruro de vinilo no plantea ningún problema particular. No obstante conviene asegurar más tarde una
5 homogeneización tan completa como sea posible de la composición que comprende un polímero de cloruro de vinilo, un ferroceno y un alfa-fenilindol, con el fin de garantizar que el efecto de sensibilización a la fotodegradación se reparta uniformemente en la masa. Para hacer ésto se puede recurrir
10 a cualquier técnica habitual de mezcla y a cualquier medio usuales de calentamiento de una masa pulverulenta. Según un modo de realización preferido de la presente invención, la operación de mezclado íntimo se efectúa en un mezclador rápido que gira a unas 500 - 2000 r.p.m. En este caso, la fricción entre los granos asegura un aumento progresivo de la
15 temperatura de la mezcla y se detiene la operación cuando la temperatura alcanza de 100 a 130°C, y de preferencia, de 110 a 120°C. Por otra parte se entiende que se puede incorporar en las composiciones fabricadas según el procedimiento de la invención, otros ingredientes tales como agentes que
20 faciliten el empleo, agentes reforzantes, lubricantes, pigmentos, etc.

Las composiciones fotodegradables fabricadas según el procedimiento de la invención son aptas para el empleo por
25 todos los procedimientos clásicos de transformación de mate-

rias termoplásticas. Estas composiciones son particularmente convenientes para la fabricación de cuerpos huecos - frascos, botellas y otros recipientes - destinados al embalaje de líquidos y sólidos. Son convenientes muy en particular para la fabricación de botellas para el acondicionamiento de aguas minerales, por extrusión-soplado con ayuda de máquinas que funcionan con cadencia elevada.

La utilización de las composiciones conforme a la invención para la fabricación de cuerpos huecos destinados al acondicionamiento de aguas minerales por extrusión y soplado, constituye uno de los aspectos preferidos de la presente invención.

Para esta aplicación se recomienda en particular recurrir a un derivado de sustitución del alfa-fenilindol. Estos derivados son, en efecto, menos solubles en agua que el alfa-fenilindol, de suerte que ellos tienen menos riesgo de emigrar por solubilización a los productos embalados y de alterar, por consiguiente, las propiedades organolépticas.

Los ejemplos que figuran a continuación ilustran la invención aunque sin limitarla. En todos los ejemplos se ha utilizado como polímero vinílico un policloruro de vinilo de número K = 58 (en ciclohexanona a 25°C), obtenido por polimerización en suspensión acuosa.

En todos los ejemplos se han preparado pre-mezclas, mezclando íntimamente en un mezclador rápido que gira a

1000 r.p.m., policloruro de vinilo y diversos ingredientes, cuya naturaleza y cantidad empleada figuran en las tablas siguientes. La operación de mezclado se ha detenido cuando la mezcla ha alcanzado la temperatura de 120°C.

5

Ejemplos R₁, R₂ y 3

La primera serie de ejemplos se refiere a películas (espesor 0,4 mm) prensadas partiendo de un laminado obtenido por amasado de una pre-mezcla obtenida tal como se ha descrito anteriormente, y cuya composición figura en la Tabla I siguiente. Las películas han estado expuestas al aire libre en Bruselas en el transcurso del otoño de 1973. La fragilidad de las películas ha sido medida por plegado a 180°. Al cabo de 6 semanas de exposición, sólo la película que corresponde al ejemplo 3, se rompió por simple plegado.

15

Al cabo de 16 semanas de exposición, la película correspondiente al ejemplo de referencia 1, se rompió igualmente por plegado en un ángulo de 180°, mientras que el correspondiente al ejemplo de referencia 2 no era todavía frágil al cabo de este mismo lapso de tiempo.

20

Ejemplos R₄, R₅ y 6

Esta serie de ejemplos se refiere a películas (espesor 0,4 mm) prensadas a partir de un laminado obtenido por

25

amasado de una pre-mezcla obtenida tal como se ha descrito anteriormente, cuya composición figura en la Tabla II siguiente.

5 a) Las películas han sido sometidas a los rayos de una lámpara de xenón XE 1500 de una intensidad luminosa total de 200.000 lux y colocadas a 15 cm de la fuente luminosa.

Después de 3 semanas de exposición, las películas correspondientes al ejemplo de referencia 5 y al ejemplo 6, se hicieron frágiles.

10 b) Las películas han estado expuestas al aire libre en Bruselas al comienzo del año 1974. Después de 7 semanas de exposición, sólo la película correspondiente al ejemplo 6 se hizo frágil.

15 Ejemplos R₇, R₈ y 9

Esta serie de ejemplos se refiere a frascos fabricados por extrusión y soplado de pre-mezclas obtenidas según el procedimiento anteriormente descrito y cuya composición figura en la Tabla III siguiente.

20 Los frascos han estado expuestos al aire libre en Bruselas durante el transcurso del verano de 1973.

La fragilidad de los frascos ha sido medida por aplastamiento con ayuda de una prensa sometida a una presión justamente suficiente para aplastarles. Según este ensayo, 25 las muestras que se rompen antes del aplastamiento total se

califican como frágiles.

Después de 15 días de exposición, sólo el frasco correspondiente al ejemplo 9 era frágil.

5 Por otra parte fué necesario exponer el frasco correspondiente al ejemplo de referencia 7 durante un mes, para que se hiciera igualmente frágil.

Finalmente, el frasco correspondiente al ejemplo de referencia 8 no era todavía frágil al cabo de 6 meses de exposición.

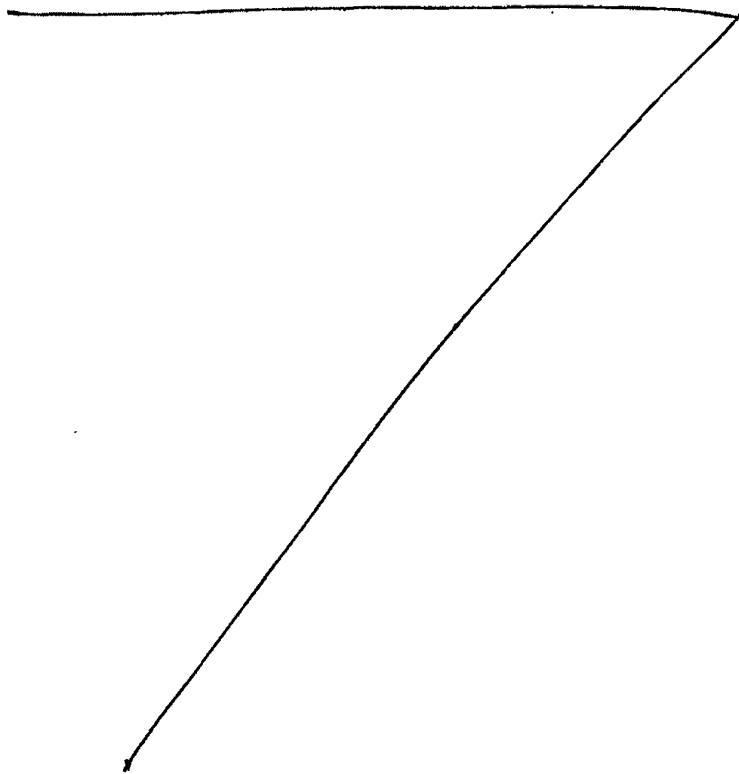


Tabla I

Composiciones, pp / Ejemplos	R ₁	R ₂	3
Policloruro de vinilo	100	100	100
Cera de polietileno	0,1	0,1	0,1
Estabilizador de estaño	1	1	1
Ferroceno	0,4	-	0,2
alfa-fenilindol	-	0,4	0,2

Tabla II

Composiciones, pp / Ejemplos	R ₄	R ₅	6
Policloruro de vinilo	100	100	100
Cera de polietileno	0,1	0,1	0,1
Estabilizador de estaño	1	1	1
Ferroceno	-	0,3	0,2
alfa(o-ciclohexilfenil)indol	0,1	-	0,1

Tabla III

Composiciones, pp / Ejemplos	R ₇	R ₈	9
Policloruro de vinilo	100	100	100
Cera de polietileno	0,1	0,1	0,1
Estabilizador de estaño	1	1	1
Ferroceno	0,45	0,20	0,20
alfa-fenilindol	-	-	0,25

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Luxemburgo, el 19 de Abril de 1974, con el nº 69 892, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

10

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:

15

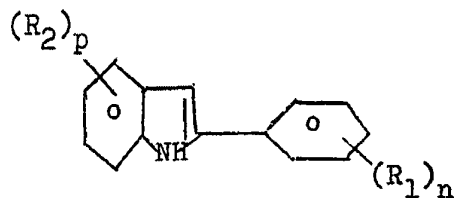
1ª.- Un procedimiento para mejorar la fotodegradabilidad de composiciones a base de polímeros de cloruro de vinilo que comprenden un ferroceno, caracterizado porque se incorpora en el polímero un alfa-fenilindol y porque se mezcla íntimamente la composición resultante llevándola a una temperatura comprendida entre 100 y 130°C.

20

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el alfa-fenilindol responde a la fórmula general:

25

13-3-75



5 en la que R_1 y R_2 son radicales, iguales o diferentes, escogidos entre los radicales alcohilo tales que el número total de átomos de carbono que contienen esté comprendido entre 4 y 20; n es un número entero tal que $0 \leq n \leq 5$; p es un número entero tal que $0 \leq p \leq 4$.

10 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª caracterizado porque $n = 1$ y $p = 0$.

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque el alfa-fenilindol se escoge entre el dodecil-alfa-fenilindol y el ciclohexil-alfa-fenilindol.

15 5ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque se incorpora en el polímero de 0,05 a 1% en peso de alfa-fenilindol con respecto al polímero de cloruro de vinilo.

20 6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque se incorpora en el polímero de 0,1 a 0,6% en peso de alfa-fenilindol con respecto al polímero del cloruro de vinilo.

25 7ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la operación de mezcla íntimo se efectúa en un mezclador rápido que gira

a unas 500 - 2000 revoluciones por minuto y porque se detiene la operación de mezcla cuando la composición ha alcanzado una temperatura de 100 a 130°C.

5

8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 7ª, caracterizado porque se detiene la operación de mezcla cuando la composición ha alcanzado una temperatura de 110 a 120°C.

9ª.- Un procedimiento para mejorar la fotodegradabilidad de composiciones a base de polímeros de cloruro de vinilo.

10

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

Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

24 MAR. 1975

P.A. Fernando de Elzaburu