

442,214

30 OCT. 1978



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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN POLIMERO CLORADO TERMOPLASTICO ESTABILIZADO", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

Inv. Cl.:	CORK//CORG
= . =	

MEMORIA DESCRIPTIVA

Conocida es la adición de estabilizadores a los termoplastos clorados (por ejemplo, al cloruro de polivinilo) para reprimir los perjuicios y/o las decoloraciones en el substrato ocasionados por el recargo térmico. Por lo general se emplean estabilizadores líquidos y sólidos, de los que los líquidos presentan las ventajas de buena capacidad de incorporación y buena distribución.

5.
10. Entre los termoestabilizadores conocidos más eficaces se cuentan, por ejemplo, los compuestos



metaloorgánicos de magnesio, calcio, estroncio, bario, zinc, cadmio, estaño, plomo y antimonio. También se conocen mezclas de algunos de estos compuestos. Los metales pesados bario, cadmio y plomo son relativamente tóxicos y en consecuencia no han faltado intentos de reemplazar estos metales por mezclas apropiadas de estabilizadores.

5.

Así, en la patente japonesa 4.840.843 se describe una combinación de maleinato organoestánnico, estearato de calcio, de zinc y de potasio e hidróxido de magnesio. Sin embargo, esta mezcla sólo es obtenible en forma de polvo. Además, los maleinatos pueden a temperaturas elevadas formar anhídrido maleico, que es conocido como materia irritante y que constituye un problema toxicológico en las industrias.

10.

15.

En la patente norteamericana 3.644.246 se describe una mezcla de carboxilatos de dialquilestano y sales sódicas, magnésicas, cálcicas o aluminicas de semiésteres de ácidos dicarboxílicos insaturados (por ejemplo, del ácido maleico). Además de la formación de anhídrido ya citada, resulta aquí desventajoso que los estabilizadores líquidos sobre esta base carecen de estabilidad en el almacenamiento cuando se combinan con fosfitos.

20.

25.

Mercaptiuros organoestánnicos que contienen suplementariamente compuestos de calcio, de



magnesio o de bario están propuestos en la patente japonesa 4.723.442, las patentes británicas 1.229.521 y 1.229.522 y la memoria alemana 2.334.833. Pero de estas combinaciones se sabe que conducen a la formación de olores durante la elaboración. Otro inconveniente es su escasa acción estabilizadora frente a la luz.

5. Misión de este invento es ofrecer un estabilizador líquido, estable en el almacenamiento, que carece de azufre, no contiene bario, cadmio ni plomo, apenas si desarrolla o no desarrolla en absoluto materias irritantes volátiles y en los termoplastos clorados imparte protección eficaz contra la degradación por el calor, al mismo tiempo que tiene buena acción estabilizadora contra la luz.

10. Objeto de este invento es una mezcla líquida de estabilizadores que contiene:

15. a) sales a base de ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados y ramificados, ácidos monocarboxílicos alifáticos insaturados y lineales o ramificados; ácidos monocarboxílicos aromáticos sustituidos alifáticamente Y/o fenoles sustituidos alifáticamente y de los cationes de zinc, cadmio y R_2Sn^{IV} - (donde R representa un grupo alquílico de 1 a 12 átomos de carbono o el radical bencílico), siendo las concentra-

30 OCT. 1975.

ciones de metal en la mezcla estabilizadora de 0,1 a 2,0 % en peso de zinc, de 0,5 a 3,0 % en peso de calcio y de 1,5 a 4,5 % en peso de estaño, y

5. b) un fosfito orgánico líquido.

Se prefieren las mezclas estabilizadoras de esta índole en las que el ácido monocarboxílico junto al átomo de C alfa está ramificado y presenta de 6 a 18 átomos de carbono. Con particular preferencia, el ácido monocarboxílico alifático insaturado contiene de 16 a 18 átomos de carbono y el ácido monocarboxílico alifático saturado de 8 a 13 átomos de carbono.

Los ácidos monocarboxílicos aromáticos, y asimismo los fenoles, están preferentemente substituídos con uno o dos grupos alifáticos, en particular con uno. El grupo alifático es de preferencia un grupo alquílico, en el caso de los ácidos carboxílicos especialmente con 1 a 12 átomos de carbono, en particular ramificados, y en el caso de los fenoles con 8 a 12 átomos de carbono. De los ácidos monocarboxílicos aromáticos se prefieren los que contienen como radical aromático un radical fenílico, pero en especial los derivados del ácido benzoico.

Los ácidos monocarboxílicos y los fenoles son compuestos conocidos. A título de ejemplo merecen mención:



1. Acidos monocarboxílicos alifáticos ramificados:
el ácido isobutírico, el ácido beta-fenilbutírico,
el ácido isovaleriánico, el ácido metiletilacético,
el ácido trimetilacético, el ácido isoactánico,
5. el ácido isononánico, el ácido isodecánico, el
ácido isotridecánico, el ácido 2-propilundecánico,
el ácido isopalmitico, el ácido isoesteárico, el
ácido 10-metilesteárico y asimismo las mezclas
10. de ácidos monocarboxílicos ramificados conocidas
como "acidos Versatic" o "neoácidos" (fabricantes:
Shell y Esso, respectivamente).
2. Acidos monocarboxílicos insaturados:
el ácido crotónico, el ácido 2-etil-crotónico,
el ácido oleico, el ácido linólico.
15. Los ácidos monocarboxílicos saturados y los insa-
turados son preferentemente ramificados de cadena
corta, es decir, sus cadenas laterales pueden con-
tener de 1 a 4 átomos de carbono.
3. Acidos monocarboxílicos aromáticos substituídos:
20. el ácido p-metilbenzoico, el ácido o-etilbenzoico,
el ácido 3-tercibutil-5-metilbenzoico, el ácido
p-tercibutilbenzoico, el ácido isoocilbenzoico,
el ácido terciocilbenzoico, el ácido p-dodecil-
benzoico, el ácido p-octadecilbenzoico, el ácido
25. p-(tercibutilfenil)-acético y el ácido beta-(3,5-
-dimetilfenil)-propiónico. Se prefiere especialmente
el ácido p-tercibutilbenzoico.



4. Fenoles substituídos:

cresol, 4-etilfenol, p-tercibutilfenol, timol,
4-metil-2-(n-hexil)-fenol, p-isooctilfenol,
nonilfenol, dodecilfenol, metildecilfenol,
didodecilfenol y p-terciocetilfenol.

5.

También pueden estar contenidas con ventaja en la mezcla estabilizadora mezclas de los ácidos monocarboxílicos saturados, insaturados o aromáticos y/o los fenoles.

10.

Los radicales alquílicos de los grupos R_2Sn contienen preferentemente de 1 a 8, y en particular de 1 a 4, átomos de carbono y además R es de preferencia en este grupo un radical bencílico. Las concentraciones de metal en la mezcla estabilizadora importan particularmente de 0,1 a 1,2 % en peso de zinc, de 0,5 a 2,5 % en peso de Ca y de 2,0 a 4,0 % en peso de estaño.

15.

De los fosfitos líquidos que sirven de estabilizador frente a la luz y de disolvente se prefieren los fosfitos de alquilarilo, y en especial los fosfitos de alquilfenilo, de los que resultan sumamente valiosos en particular los de 8 a 14 átomos de carbono en el grupo alquílico. El fosfito se halla aquí por lo general en cantidades de 10 a 60 % en peso, y particularmente de 15 a 40 % en peso, respecto al total de la mezcla. El fenilo puede estar substituído prefe-

20.

25.



rentemente por 1 a 2 radicales alquílicos con 1 a 22, y en particular 1 a 18, átomos de carbono.

5. A título de ejemplos cabe señalar: el fosfito de trilaurilo, el fosfito de trioctadecilo, el fosfito de difenilhexilo, el fosfito de difenildodecilo, el fosfito de difeniltetradecilo, el fosfito de dioctilfenilo, el fosfito de didecilfenilo, el fosfito de didodecilfenilo, el fosfito de dinonilfeniltetradecilo, el fosfito de ditetradecilfenilo, 10. el fosfito de tri-(nonilfenilo) y el fosfito de iso-octildifenilo.

15. La mezcla estabilizadora de este invento puede de preferencia contener suplementariamente, además del fosfito líquido, otro disolvente más. Disolventes preferidos son los éteres glicólicos (como, por ejemplo, los de etilenglicol, de dietilenglicol, de propilglicol o de butilglicol, o como el éter monometílico de butilenglicol) y en particular los 20. disolventes aromáticos (como, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno, etilbenceno o isopropilbenceno). Por lo general puede añadirse hasta el 30 % en peso, y en particular de 5 a 30 % en peso, de disolvente respecto al total de la mezcla.

25. La mezcla estabilizadora de este invento puede contener además suplementariamente antioxidantes, incluso junto a un disolvente. Se prefieren los alquil-



fenoles estéricamente impedidos, especialmente aquellos cuyos grupos alquílicos están contiguos al grupo hidroxílico.

5. Por motivos económicos se da especial preferencia al 3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-tolueno (BHT), barato y de preparación cómoda. A la mezcla estabilizadora puede añadirse así hasta el 20 % en peso, y preferentemente de 2 a 10 % en peso, de anti-oxidantes.

10. Como ejemplos de antioxidantes fenólicos cabe reseñar:

1.1. 2,6-dialquilfenoles, como
2-tercibutil-4,6-dimetilfenol, 2,6-di-tercibutil-4-metoximetilfenol, 2,6-dioctadecil-4-metilfenol.

15.

1.2. Derivados de hidroquinonas alquiladas, como
2,5-di-tercibutil-hidroquinona, 2,5-di-terciamil-hidroquinona, 2,6-di-tercibutil-hidroquinona, 2,5-di-tercibutil-4-hidroxi-anisol, 3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-anisol, tris-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-fosfito, 3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil-estearato, bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-adipato.

20.

1.3. Alquiliden-bisfenoles, como
2,2'-metilenbis-(6-tercibutil-4-metilfenol),
2,2'-metilenbis-(6-tercibutil-4-etilfenol),

25.



- 4,4'-metilenbis-(6-tercibutil-2-metilfenol),
4,4'-metilenbis-(2,6-di-tercibutilfenol),
2,6-di-(3-tercibutil-5-metil-2-hidroxibencil)-
-4-metilfenol,
5. 2,2'-metilenbis- $\sqrt[4]{4}$ -metil-6-(alfa-metilciclo-
hexil)-fenol $\sqrt{7}$,
1,1-bis-(3,5-dimetil-2-hidroxifenil)-butano,
1,1-bis-(5-tercibutil-4-hidroxi-2-metilfenil)-
-butano,
10. 2,2-bis-(5-tercibutil-4-hidroxi-2-metilfenil)-
-butano,
2,2-bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-
-propano,
1,1,3-tris-(5-tercibutil-4-hidroxi-2-metilfenil)-
-butano,
15. 2,2-bis-(5-tercibutil-4-hidroxi-2-metilfenil)-
-butano,
1,1,5,5-tetra-(5-tercibutil-4-hidroxi-2-metil-
fenil)-pentano y
20. etilenglicol-bis- $\sqrt[3]{3}$,3-bis-(3'-tercibutil-4'-
-hidroxifenil)-butirato $\sqrt{7}$.
- 1.4. Compuestos de O- y N-bencilo, como
éter 3,5,3',5'-tetra-tercibutil-4,4'-dihidroxi-
dibencílico y
25. tris-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-amina.



- 1.5. Esteres malónicos hidroxibencilados, como
éster dioctadecílico de ácido 2,2-bis-(3,5-di-
-tercibutil-2-hidroxibencil)-malónico,
éster dioctadecílico de ácido 2-(3-tercibutil-
5. -4-hidroxi-5-metilbencil)-malónico y
éster di- $\overline{4}$ -(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenílico $\overline{7}$
de ácido 2,2-bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-
bencil)-malónico.
- 1.6. Aromáticos de hidroxibencilo, como
10. 1,3,5-tri-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-
-2,4,6-trimetilbenceno,
1,4-di-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-
-2,3,5,6-tetrametilbenceno y
15. 2,4,6-tri-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-
-fenol.
- 1.7. Compuestos de s-triacina, como
2,4-bis-octoxi-6-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-
anilino)-s-triacina,
2-octoxi-4,6-bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-
20. -anilino)-s-triacina,
2-octoxi-4,6-bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-
-fenoxi)-s-triacina,
2,4,6-tris-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenoxi)-
-s-triacina,
25. 2,4,6-tris-(3,5-di-tercibutil-4-hidro xifeniletíl)-
-s-triacina y



1,3,5-tris-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil-
-isocianurato.

5. 1.8. Amidas del ácido beta-(3,5-di-tercibutil-4-
-hidroxifenil)-propiónico, como
1,3,5-tris-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil-
-propionil)-hexahidro-s-triacina y
N,N'-di-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil-pro-
pionil)-hexametilendiamina.
10. 1.9. Esteres del ácido beta-(3,5-di-tercibutil-4-
-hidroxifenil)-propiónico con alcoholes mono-
valentes o polivalentes, como, por ejemplo, con
metanol, etanol, octadecanol, 1,6-hexandiol,
1,9-nonandiol, etilenglicol, 1,2-propandiol,
dietilenglicol, neopentilglicol, pentaeritrita,
15. trimetilhexandiol, trimetiloletano, trimetilol-
propano, tris-hidroxietil-isocianurato, 4-hidrox-
metil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]-octano.
20. 1.10. Esteres del ácido beta-(5-tercibutil-4-hidrox-3-
-metilfenil)-propiónico con alcoholes monovalentes
o polivalentes, como, por ejemplo, con
metanol, etanol, octadecanol, 1,6-hexandiol,
1,9-nonandiol, etilenglicol, 1,2-propandiol,
dietilenglicol, neopentilglicol, pentaeritrita,
trimetilhexandiol, trimetiloletano, trimetilol-
25. propano, tris-hidroxietil-isocianurato, 4-hidrox-
metil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]-octano.



5. 1.11. Esteres del ácido 3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenilacético con alcoholes monovalentes o polivalentes, como, por ejemplo, con metanol, etanol, octadecanol, 1,6-hexandiol, 1,9-nonandiol, etilenglicol, 1,2-propandiol, dietilenglicol, neopentilglicol, pentaeritrita, trimetilhexandiol, trimetiloletano, trimetilolpropano, tris-hidroxietyl-isocianurato, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]-octano.
10. 1.12. Acilaminofenoles, como, por ejemplo, N-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-estearinamida y N,N'-di-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)bisacetamida.
15. 1.13. Fosfonatos de bencilo, como éster dimetílico de ácido 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil-fosfónico, éster dietílico de ácido 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil-fosfónico,
20. éster dioctadecílico de ácido 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil-fosfónico y éster dioctadecílico de ácido 5-tercibutil-4-hidroxi-3-metilbencil-fosfónico.

25. La mezcla estabilizadora a que se refiere este invento puede prepararse por mixturación de los

30 OCT. 1975



- componentes individuales, eventualmente con calentamiento simultáneo. Los componentes individuales son corrientes en el comercio o preparables por procedimientos conocidos. Por ejemplo, las sales de los ácidos monocarboxílicos, y asimismo los fenoles, se obtienen mediante reacción de óxidos o hidróxidos de los metales zinc y calcio y de óxidos de dialquil- o respectivamente dibencil-estaño con los ácidos monocarboxílicos o los fenoles respectivos en un disolvente apropiado, con exclusión del agua que se origina. Los óxidos de dialquil- o respectivamente dibencil-estaño, obtenidos por ejemplo por la reacción directa de estaño con haluros de alquilo o respectivamente cloruro de bencilo mediante elaboración hidrolítica, pueden aquí contener todavía pequeñas cantidades de óxidos monoorganoestánnicos (ácidos estánnicos). Oxidos organoestánnicos especialmente preferidos son los óxidos de dimetil-, di-n-butyl-, di-n-octil- y dibencil-estaño.
5. En una modalidad especialmente preferida de realización, las sales se preparan en un disolvente que puede estar contenido suplementariamente en la mezcla estabilizadora, y luego pueden disolverse un fosfito líquido y eventualmente un antioxidante. De esta manera se obtienen las mezclas especialmente preferidas a base de las sales respectivas, un fosfito, un disolvente y un antioxidante.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

30 OCT. 1978



La mezcla estabilizadora de este invento es apta para estabilizar termoplastos clorados contra una degradación inducida por el calor o la luz.

5. Otro objeto de este invento es pues una mezcla estabilizada que contiene un polímero termo-plástico clorado y 0,5 a 10 % en peso, y en particular 1 a 5 % en peso (respecto al total de la mezcla, de una mezcla estabilizadora según este invento.

10. Se prefieren los termoplastos hechos de cloruro de vinilo (en particular, cloruro de polivinilo) o a base de cloruro de vinilo, sobre todo los que se preparan mediante polimerización en masa o en suspensión. Se prefiere además que el termoplasto clorado contenga un plastificante. Especial preferencia merece el cloruro de polivinilo con plastificante.
- 15.

Comonómeros apropiados para el cloruro de vinilo son, por ejemplo, el etileno, el propileno, el 1,2-buteno, el cloruro de vinilideno, el acrilonitrilo, los ésteres de ácido acrílico o el estireno.

20. La mezcla estabilizadora según este invento presenta respecto a los estabilizadores de calcio-zinc conocidos mayor acción termoestabilizante, especialmente mejor estabilidad a largo plazo. Es ventajosa su toxicidad relativamente escasa, motivada por la elección de los metales, y la circunstancia de que no
- 25.

30 OCT 1977



- forme durante la elaboración anhídridos volátiles y que actúen como materias irritantes, como, por ejemplo, los semiésteres de ácido diorganoestannomaleico. Además, su acción termoestabilizante es mayor, sobre todo en el aspecto de la estabilidad inicial, que en los maleinatos de organoestaño últimamente citados. Su acción actinoestabilizante es muy buena y mejor, por ejemplo, que la de los mercaptiuros diorganoestánnicos, los cuales tienden además a desprender olor de mercaptiuro. Otra ventaja radica en la gran estabilidad de almacenamiento, sin que por ello se pierda la buena actividad, circunstancia sorprendente por cuanto en el almacenamiento de semiésteres de ácido diorganoestannomaleico con fosfitos se reduce la acción termoestabilizante.
- 5.
- 10.
- 15.

- Sabido es que los carboxilatos de calcio-zinc en combinación con fosfitos imparten una estabilidad inicial relativamente buena, pero para un tiempo de elaboración más largo proporcionan una estabilidad a largo plazo demasiado escasa.
- 20.

- Los carboxilatos diorganoestánnicos de ácidos monocarboxílicos estabilizan insuficientemente, como es generalmente sabido, en el aspecto de la estabilidad inicial y de la estabilidad a largo plazo. Sorprendentemente, la combinación según este invento de ambos estabilizadores conduce también a mejor estabilidad a largo plazo, además de la mejora ya señalada
- 25.



de la estabilidad inicial.

Los ejemplos que siguen ilustran el invento con más detalle. Los porcentajes que en ellos se indican son porcentajes en peso, y las "partes", partes en peso.

5.

EJEMPLOS DE PREPARACION

Ejemplo A

10. En un matraz de tres cuellos y 2 litros de capacidad de calientan a 80° 205,7 g de ácido ϕ -tercibutilbenzoico, 137,4 g de ácido isoesteárico y 160,0 g de butilglicol. Agitando, se añaden 63,0 g de óxido de dibutil-estaño, 12,4 g de ZnO y 29,4 g de Ca(OH)₂, se hace reaccionar a 130° con separación del agua de reacción y se disuelven 362,9 g de fosfito de ditetradecilfenilo y 50,0 g de 3,5-di-tercibutil-p-hidroxitolueno. La solución filtrada constituye un líquido límpido, estable en el almacenamiento. Concentración de metal: 1,6 % en peso de Ca, 1,0 % en peso de Zn y 3,0 % en peso de Sn.

15.

Ejemplo B

20. Mediante una reacción análoga a la del Ejemplo A de 399,9 g de ácido isoesteárico con 46,9 g de óxido de dibutil-estaño, 9,9 g de ZnO y 24,7 g de Ca(OH)₂ empleando 150,0 g de butilglicol, 350,0 g de fosfito de ditetradecilfenilo y 50,0 g de 3,5-di-tercibutil-p-hidroxitolueno, se obtiene un estabilizador líquido de la composición siguiente:

25.

- 16,5 % de diisoestearato de dibutil-estaño
- 7,7 % de isoestearato de Zn
- 20,8 % de isoestearato de Ca
- 35,0 % de fosfito de ditetradecilfenilo



5,0 % de 3,5-di-tercibutil-p-hidroxitolueno y
15,0 % de butilglicol.

Concentración de metal: Ca 1,3 % en peso
Zn 0,8 % en peso
Sn 2,1 % en peso.

5.

Ejemplo C

Se mezclan y se hacen reaccionar según el
procedimiento que a continuación se expone los compo-
nentes 1 a 10 siguientes:

10. (1) 43,0 g de ácido monocarboxílico de C₈
metil-ramificado (designación
comercial: Cekanoic 8)
- (2) 91,0 g de ácido bencénico
- (3) 71,4 g de ácido oleico
15. (4) 41,1 g de butilglicol
- (5) 164,5 g de hidrocarburo cicloalifático
de punto de ebullición 180-210° C
(designación comercial: ESSO Varsol
180/210 E)
20. (6) 62,9 g de dióxido de dibutilo
- (7) 55,6 g de (2-etilhexoato) de zinc
- (8) 29,5 g de hidróxido cálcico
- (9) 40,0 g de BHT y
- (10) 420,0 g de fosfito de difenilmiristilo.



Se mezclan (1), (2), (3), (4) y (5) y se calienta la mezcla a 80° C. Luego se añade (6) y se hace reaccionar a 110° C durante 30 minutos (refrigerador de reflujo, separador de agua). A continuación se agrega (8) a 80° C, se hace reaccionar a temperatura de 120 a 130° C y se excluye el agua en vacío débil. Después de mezclar a 80° C con (7) y (9), se filtra en Celite.

5.

Contenido de calcio: 1,6 %

10.

Contenido de zinc: 1,0 %

Contenido de estaño: 3,0 %.

EJEMPLOS DE EMPLEO
=====

Ejemplo 1

15.

Se compara, en una prueba de laminación prolongada apropiada como método de ensayo para la elaboración en calandria, la acción estabilizante de los estabilizadores de este invento preparados según los Ejemplos A y B con la de un estabilizador de Ba/Cd/Zn corriente en el comercio y acreditado para la elaboración

20.

en calandria, que tiene un contenido metálico aproximado de 5,3 % de bario, 3,2 % de cadmio y 0,5 % de zinc (Irgastab BC 231). Para ello se mixturán en una mezcladora rápida 100 g de cloruro de polivinilo de suspensión (KW 70) con 50 g de ftalato de dioctilo

25.

30 OCT. 1952



- (DOP), 0,5 g de cera de parafina y 2,0 g de estabilizador y se somete la mezcla a ensayo térmico en una laminadora de laboratorio calentada a 190°. De la cutícula de laminación formada se toma a distancia de 5 minutos una muestra, de la que se determina el grado de decoloración por determinación del índice de amarilleo. Los resultados están compendiados en la Tabla 1.
- 5.

Tabla 1

Estabilizador	Cutícula laminada	5'	10'	15'	20'	25'	30'	35'	40'	45'	50'
Estabilizador de Ba/Cd Zn	5,6	9,6	11,7	14,0	15,9	15,2	15,2	31,1	pardo		
Ejemplo A	2,2	3,6	5,1	5,9	6,6	7,1	23,9 pardo				
Ejemplo B	8,7	11,8	14,5	16,2	15,9	15,8	16,0	18,4	27,7	47,5	pardo

- Según la Tabla 1, respecto a la claridad de la lámina preparada el estabilizador formado según el Ejemplo A es superior al estabilizador de comparación en las fases practicamente importantes de la prueba de laminación prolongada, mientras que el estabilizador descrito en el Ejemplo B, junto a un grado de decoloración algo más alto que el del estabilizador de comparación, produce una estabilidad a largo plazo manifiestamente mayor.
- 10.
- 15.



Ejemplo 2

Para averiguar la utilidad de los estabilizadores de este invento en la estabilización de pastas de cloruro de polivinilo se forma una pasta removiendo 100 g de cloruro de polivinilo de índice K 68 a 72, apto para la elaboración de pastas, con 65 g de DOP y 2 g de estabilizador, se extiende la pasta en película del mismo espesor (0,5 mm) sobre una superficie plana de vidrio y se la somete a ensayo térmico en una estufa con temperatura constante de 170°. A intervalos de 15 minutos se toman de la estufa muestras en las que se mide la decoloración (índice de amarilleo). Como estabilizador de comparación se utiliza un estabilizador de Ca/Zn líquido, apto para la elaboración de pastas, con un 2,6 % de calcio y un 2,4 % de zinc (Irgastab CZ 57). Los resultados se exponen en la Tabla 2.

Tabla 2

Estabilizador	15 min.	30 min.	45 min.	60 min.	75 min.
Estabilizador líquido de Ca/Zn	3,8	5,2	94,2	pardo	
Estabilizador del Ejemplo A	2,0	3,3	3,9	5,4	pardo



De la Tabla 2 se desprende la superioridad del estabilizador según este invento.

EJEMPLO 3

5. En dos tipos de cloruro de polivinilo para pastas (tipo para pastas I, de KW 68-72, y tipo para pastas II, de KW 70) se efectúa igualmente en ensayo térmico como el del Ejemplo 2 una comparación de un estabilizador comparativo estructurado a base de éster dibutílico de ácido dibutilestannomaleico (18,6 % de Sn) con
10. un estabilizador según este invento, preparado como en el Ejemplo A, pero reemplazando el fosfito de ditetradecilfenilo por fosfito de didecilfenilo. La cantidad utilizada de semiéster de ácido dibutilestannomaleico es de 1 %, y la del estabilizador de este invento, de
15. 2 %. Los resultados están expuestos en la Tabla 3.

Tabla 3

Estabilizador		15 min.	30 min.	45 min.	60 min.	75 min.
20. Ester dibutílico de ácido dibutilestannomaleico	tipo para pastas I	4,7	9,1	12,3	21,6	30,5
	tipo para pastas II	4,2	7,9	13,8	23,7	27,8
25. Estabilizador según el Ejemplo 3	tipo para pastas I	3,0	5,2	8,8	14,1	33,7
	tipo para pastas II	2,8	3,8	3,8	4,0	12,7



En la Tabla 3 se reconoce que la estabilidad inicial, importante para la fabricación de artículos acabados claros, puede lograrse fácilmente por medio de los tipos de estabilizador de este invento.

5.

Ejemplo 4

Se ensayan a 180° C, en una prueba térmica como la del Ejemplo 1, los estabilizadores indicados en la Tabla 4. La formulación consiste en 100 partes de cloruro de polivinilo (KW 70) y 50 partes de ftalato de dioctilo, añadiendo siempre 2 partes de estabilizador. Para comparación, se indica al mismo tiempo el resultado con un estabilizador líquido de Ba/Cd/Zn (Irgastab BC 231).

10.

15.

Como disolvente se emplea butilglicol (B); como fosfito, fosfito de dimiristilo (D); y como antioxidante, 3,5-di-tercibutil-p-4-hidroxitolueno (BHT). Las cantidades de estos ingredientes (en % de peso) están igualmente indicadas en la Tabla 4 (B : D : BHT). En calidad de grupo organoestánnico está contenido grupo de dibutil-estaño.

20.

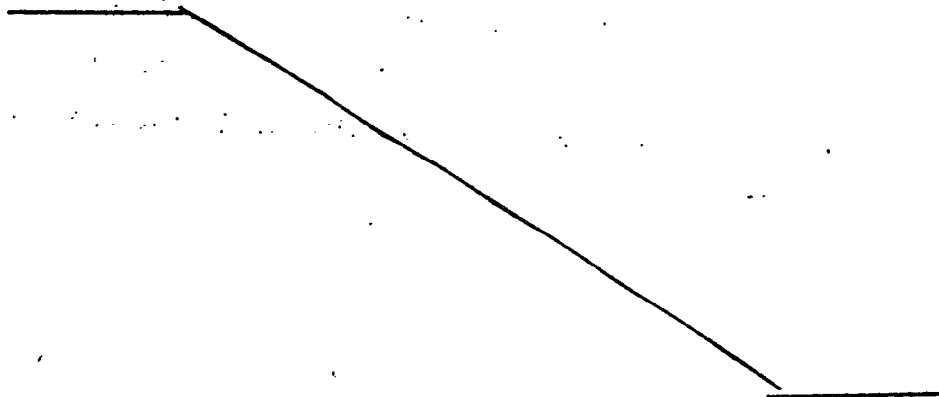


Tabla 4

Cantidad	Concentraciones de metal (% en peso)			Aniones (relación)				Resultado de la prueba térmica (tiempo en minutos/índice de amarilleo)	60'							
	BHT	Ca	Zn	Sn	A47	A26	A10			A911	A196	IS	IPS	Cuticula laminada	15'	34'
Estabilizador líquido de Ba/Cd/Zn (Ejemplo de comparación)																
17: 38 : 8	1,6	1,0	3,1									2,2	9,5	12,1	19,9	parado
20 : 38 : 8	1,5	1,2	2,8									0,7	2,3	3,6	6,6	"
16 : 38 : 8	1,5	1,2	2,8									3,1	9,6	9,3	14,2	"
16: 38 : 8	1,0	0,8	2,1									3,2	7,7	8,6	21,1	"
14 : 38 : 8	1,9	1,0	3,0									2,4	9,7	9,6	14,3	"
16 : 38: 5	1,6	0,8	3,0									1,2	4,6	7,4	12,2	"
16 : 38 : 5	1,6	1,0	3,0									0,7	3,4	6,5	14,5	"
16 : 36 : 5	1,6	1,0	3,0									0,2	2,6	4,6	9,2	"
18 : 36: 5	1,7	1,1	3,1									4,0	7,3	9,2	11,5	"
20 : 40 : 4	2,0	1,5	Ej. de comparación									0,2	2,6	4,6	9,2	"
16 : 35 : 5	1,6	1,0	3,0									1,0	2,1	5,1	parado	"
												1,5	4,6	6,3	10,9	"

* Fosfito de difenilmiristilo
 A47 Acido p-tercibutilbenzoico
 A26 Acido 2-etilhexánico
 A10 Shell Versatic 10

A911 Shell Versatic 911
 A196 Acido oleico
 IS Acido isosteárico
 IPS Acido isopalmitico



30 OCT. 1975



IS
IP

Ejemplo 5

5. En una formulación a base de 100 partes de cloruro de polivinilo (KW 70), 50 partes de ftalato de dioctilo y 2 partes de las mezclas estabilizadoras que se describen más detalladamente en la Tabla 5 se determina el grado en que la acción del estabilizador depende del grupo organoestánnico. Se efectúa como en el Ejemplo 1 una prueba térmica a 180° C y se establece el índice de amarilleo cada 15 minutos. Los resultados figuran en la Tabla 5. Se indica también la cantidad, % en peso, de disolvente (B) de fosfito (D) y de antioxidante (BHT).

Tabla 5

Cantidad			Concentración de metal (% en peso)			Grupo organoestánnico	Aniones relación		Prueba térmica (decoloración en min.)				
B	D	BHT	Ca	Zn	Sn		A47	IS	Cuticu nada	la lami	15'	30'	45'
16	35	5	1,6	1,0	3,0	(n-octilo) ₂ Sn	1,5	: 1	0,9	3,0	5,5	44,0	par do
18	36	5	1,6	1,0	3,0	metilo ₂ Sn	1,5	: 1	0,8	3,1	4,3	13,3	"
20	55 ^M	5	0,8	0,5	1,8	(n-butilo) ₂ Sn	3	: 1	0,9	2,9	6,1	21,8	"
20	39	5	2,2	0,7	3,5	"	3	: 1	0,8	3,5	6,6	11,2	"

B° = butilglicol

15. D = fosfito de dimiristilfenilo

M = fosfito de didecilfenilo

BHT = 3,5-di-tercibutil-4-hidroxitolueno

30 OCT



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 14593/74 del 31 de Octubre de 1974.

5. 1. Procedimiento para la preparación de un polímero clorado termoplástico, estabilizado, caracterizado por combinarse el polímero con sales a base de ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados y ramificados, ácidos monocarboxílicos alifáticos insaturados y
10. lineales o ramificados, ácidos monocarboxílicos aromáticos substituidos alifáticamente y/o fenoles substituidos alifáticamente y de los cationes de zinc, cadmio y R_2Sn^{IV} (donde R representa un grupo alquílico de 1 a 12 átomos de carbono o el radical bencílico), siendo las concentraciones de metal en la mezcla estabilizadora de 0,1 a 2,0 % en
15. peso de zinc, de 0,5 a 3,0 % en peso de calcio y de 1,5 a 4,5 % en peso de estaño, y con un fosfito orgánico líquido.

20. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el ácido monocarboxílico alifático está ramificado junto al átomo de carbono alfa.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el ácido monocarboxílico alifático contiene de 6 a 18 átomos de carbono.



4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el ácido monocarboxílico alifático insaturado contiene de 16 a 18 átomos de carbono.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el ácido monocarboxílico alifático está saturado y contiene de 8 a 13 átomos de carbono.
6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que los ácidos monocarboxílicos aromáticos y los fenoles están monosustituídos o disustituídos.
10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el ácido carboxílico aromático está sustituido con 1 ó 2 grupos alquílicos.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado en que los grupos alquílicos contienen de 1 a 12 átomos de carbono.
15. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado en que el grupo alquílico está ramificado.
9. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por comprender el ácido p-tercibutil-benzoico.
20. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el fenol está sustituido con 1 ó 2 grupos alquílicos.

pg



12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado en que el radical alquílico contiene de 8 a 12 átomos de carbono.
5. 13. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que R representa un grupo alquílico con 1 a 8 átomos de carbono el grupo bencílico.
10. 14. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el contenido de metal es de 0,1 a 1,1 % en peso de zinc, de 0,5 a 2,5 % en peso de Ca y de 2,0 a 4,0 % en peso de estaño.
15. 15. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse como componente fosfito orgánico un fosfito de alquilarilo.
16. Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado por comprender un fosfito de dialquilfenilo.
17. Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado en que el grupo alquílico contiene de 8 a 14 átomos de carbono.
20. 18. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que los componentes de ácidos monocarboxílicos y fosfito orgánico se combinan disueltos en un disolvente.
19. Procedimiento según las reivindicaciones

Handwritten signature or initials.



1 ó 18, caracterizado porque la combinación comprende suplementariamente un antioxidante.

5. 20. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse en calidad de polímero un polímero hecho de cloruro de vinilo o a base de cloruro de vinilo.

21. Procedimiento según la reivindicación 20 caracterizado en que el polímero contiene suplementariamente un plastificante.

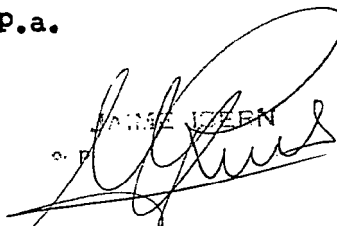
10. 22. Procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado en que el polímero es cloruro de polivinilo de suspensión o de masa.

23. Procedimiento para la preparación de un polímero clorado termoplástico estabilizado.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 28 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 30 de Octubre 1975

P.a.


Firmado: JOSE L. LOPEZ

Firmado: JOSE L. LOPEZ

