



18 ES	11	NUMERO	A1
	21		
	22	FECHA DE PRESENTACION	

444.162

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
75/00 765	10.1.75	FRANCIA
75/29 466	22.9.75	FRANCIA

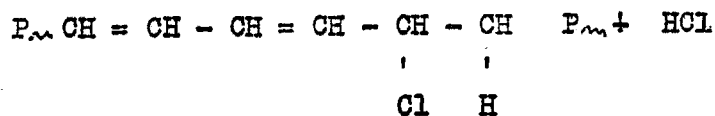
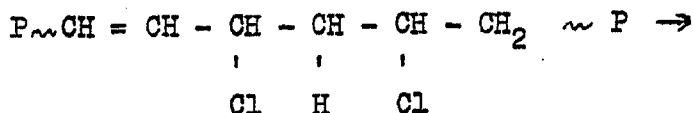
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	63 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08L, C08K	

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE (CO)POLIMEROS A BASE DE CLORURO DE VINILO ESTABILIZADOS TERMICAMENTE.

71 SOLICITANTE (S)
RHONE-POULENC INDUSTRIES
DOMICILIO DEL SOLICITANTE
22, Avenue Montaigne, 75 PARIS (8ème), Francia.
72 INVENTOR (ES)
Michel CROCHEMORE., Michel GAY
73 TITULAR (ES)
74 REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

La presente invención tiene por objeto un procedimiento para la obtención de polímeros a base de cloruro de vinilo estabilizados térmicamente.

5 Se sabe que el cloruro de polivinilo se degrada térmicamente por deshidrocloración en cadena a partir de ciertas estructuras irregulares e inestables como los átomos de cloro terciarios y sobre todo los átomos de cloro en posición alílica, según el esquema siguiente:



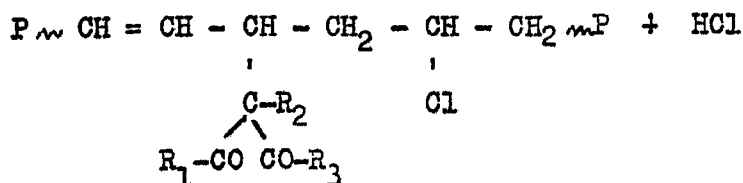
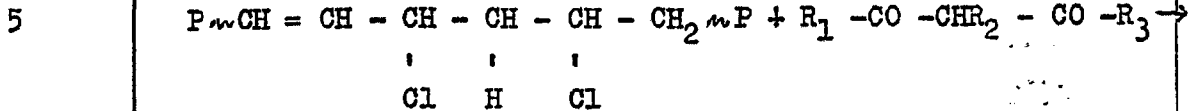
(P_n representa un encadenamiento polimérico)

15 Se encuentra en esta segunda forma una estructura idéntica a la primera y la reacción prosigue en cadena. De este modo se obtienen secuencias largas poliénicas; ahora bien estas secuencias poliénicas que están coloreadas de amarillo, colorean el polímero. Diferentes medios se han preconizado para luchar contra este amarilleado, pero estos
20 medios no son suficientes cuando el polímero debe someterse a temperaturas elevadas o servir para la fabricación de objetos claros o transparentes.

Es por esto que en la fabricación de filmes o de películas transparentes, botellas o frascos, no se puede to
25 lerar una alteración del color del polímero perjudicial a la transparencia de estos objetos.

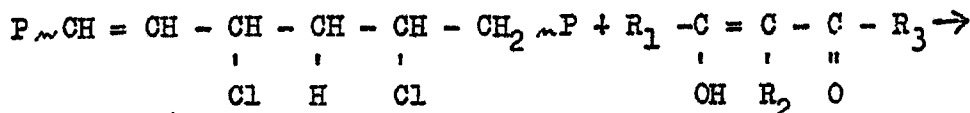
Se ha encontrado ahora que es posible prevenir esta degradación térmica por reacción con agentes estabiliza

dores, no utilizados nunca hasta hoy en el campo de las materias plásticas. Se puede detener la reacción en cadena sustituyendo el átomo de cloro labil por un grupo β -cetónico según la reacción

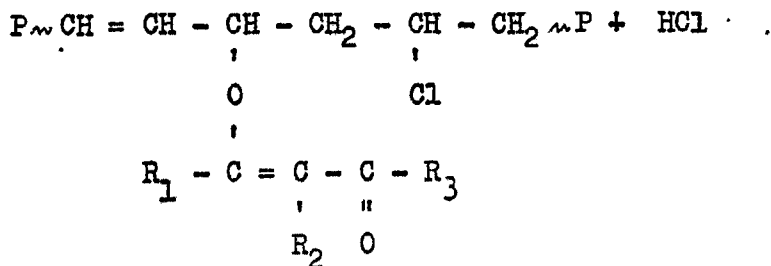


10

Si se toma el compuesto β -cetónico en su forma enólica, se obtiene la reacción siguiente:



15



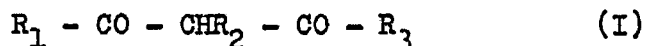
Estas dos reacciones pueden producirse conjuntamente. Los grupos sustituyentes de los átomos de cloro labil son menos liberables lo que permite impedir que la reacción en cadena prosiga.

20

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de polímeros o de copolímeros de cloruro de vinilo estabilizados térmicamente, caracterizado porque se hace reaccionar el citado polímero en presencia de 0,1 a 5% de un catalizador constituido por una o varias sales de ácidos

25

carboxílicos de metales divalentes con 0,05 a 5% de un compuesto orgánico de fórmula general:



5 - en la cual R_1 y R_3 , que pueden ser idénticos o diferentes, representan

- un radical alquilo o alqueniilo, lineal o ramificado, que posee hasta 3⁰ átomos de carbono

- un radical aralquilo que posee de 7 a 36 átomos de carbono

10 - un radical arilo o cicloalifático que posee menos de 14 átomos de carbono, pudiendo eventualmente comprender los radicales cicloalifáticos, dobles enlaces carbono-carbono.

15 Estos radicales pueden ser sustituidos o no por ejemplo por átomos de halógeno o por los radicales arilos o cicloalifáticos, por radicales metilo o etilo; pueden también ser modificados por la presencia de uno o varios de los encadenamientos -O- , -C-O- , -CO-, en la cadena alifá-

20 tica; pueden representar juntos un radical alquileno divalente de 2 a 5 átomos de carbono que comprenda eventualmente un átomo de oxígeno o de nitrógeno.

Uno de los radicales R_1 ó R_3 puede representar un átomo de hidrógeno.

25 - R_2 representa: un átomo de hidrógeno

- un radical alquilo o alqueniilo que tenga hasta 3⁰ átomos de carbono y que puedan comprender cadenas -O- , -C-O- , -CO-

"
O

- un radical de fórmula $-\text{CO}-\text{R}_4$,
representando R_4 un radical alquilo que posee de 1 a 30 átomos de carbono o un radical arilo

- un radical de fórmula $-\text{R}_5-\text{CH}$ $\begin{matrix} \nearrow \text{CO}-\text{R}_1 \\ \searrow \text{CO}-\text{R}_3 \end{matrix}$

5 - representando R_5 un radical alquilenos que posee de 1 a 6 átomos de carbono.

Debe indicarse que la reacción también es realiz-
ble con las composiciones a base de cloruro de polivinilo
que contienen diversos adyuvantes comunmente utilizados para
10 facilitar la realización o para aportar propiedades particu-
lares al objeto conformado.

Puede valer cualquier tipo de homopolímero de
cloruro de vinilo sea cual fuere su forma de preparación;
polimerización en masa, en suspensión, en dispersión o de
15 cualquier otro tipo.

Numerosos copolímeros de cloruro de vinilo pueden
ser estabilizados contra los efectos del calor por medios
idénticos a los utilizados para los homopolímeros. Compre-
den por ejemplo productos resultantes de la copolimeriza-
20 ción del cloruro de vinilo con otros monómeros que presen-
tan un enlace etilénico polimerizable, tales como etileno,
ésteres acrílicos, estireno, ésteres vinílicos, ácido o
anhídrico maléico, ésteres maléicos.

Los copolímeros contienen habitualmente al menos
25 50% en peso de cloruro de vinilo. Sin embargo el procedi-
miento según el invento se aplica particularmente bién a
los copolímeros que contienen al menos 80% en peso de clo-
ruro y cuyo otro monómero es acetato de vinilo, el cloru-
ro de vinilideno. Estos copolímeros pueden emplearse solos

o en mezcla con otros polímeros, en particular con cloruros de polivinilo.

5 Pueden estabilizarse también composiciones a base de cloruros de polivinilos surclorados cuyo contenido en cloro puede alcanzar 65-70% y que son muy sensibles a la degradación térmica cuando se les comete a temperaturas elevadas.

10 Los estabilizadores que son sales de ácidos carboxílicos de metales divalentes son con preferencia las sales de calcio, de bario, de zinc, de plomo o de cadmio con ácidos alifáticos saturados o no saturados, o ácidos aromáticos. Entre estas sales pueden citarse los acetatos, diacetatos, etil-hexanoatos, octoatos, estearatos, oleatos, lauratos, palmitatos, miristatos, ricinoleatos, benzoatos, ftalatos. Se les emplea generalmente en forma de mezclas de dos de entre ellos, por ejemplo las sales de calcio y de zinc. Conviene hacer observar que para la fabricación de envases alimentarios o botellas son particularmente convenientes las sales de ácidos grasos de largas cadenas con metales alcali-
20 notérreos, en razón de su no toxicidad y de su acción lubricante. Los estearatos, lauratos, etil-2 hexanoatos de calcio y de zinc son indicados. Cantidades del orden de 0,1 a 5% con relación al peso del polímero son límites compatibles con la acción de estos productos.

25 Los compuestos dicarbonilados según la invención son β -dicetonas que responden a la fórmula general I; estos compuestos pueden ser también aldehidos β -cetónicos que responden a la fórmula I cuando uno de los radicales R_1 o R_3 representa un átomo de hidrógeno.

30 Las β -dicetonas son productos conocidos, que se

preparan por procedimientos de síntesis y que pueden encontrarse por ejemplo en "Organic Reactions" de R. ADAMS, ed. 1954, VIII, p. 59 y siguientes. Ciertas síntesis más específicas se describen en "Rec. Trav. Chem. Pays-Bas" por M. J. KRAMERS 16 (1987) p. 116 o en "J. Chem. Soc." por G.T. MORGAN et HOLMES 127 (1925) p. 28981 o en "J. Chem. Soc." por R. ROBINSON et E. SEIJO (1941) p. 582 o en "Chemische Berichte" por CLAISEN 20 (1887) p. 2188.

5

Los aldehidos β -acetónicos se preparan según procedimientos clásicos de síntesis tales como los que pueden encontrarse en "Organic Reactions" de R. ADAMS et al. 8 p. 59 y siguientes (1954).

10

Estos compuestos orgánicos se utilizan en proporciones comprendidas entre 0,05 y 5%, con preferencia entre 0,1 y 1% en peso con relación al peso del polímero.

15

Entre estos compuestos pueden citarse las β -dicetonas alifáticas como heptano diona-2,4, decano diona-2,4, nonano diona-2,4 caboxilato de etilo, metil-8 noneno-7 diona-2,4, aciloxiacetonas como acetilacetona, diacetil-1,1 acetona o triacetilmetano, setearilacetona, estearilalcanonas. Pueden citarse también las β -dicetonas aromáticas o aromáticas alifáticas por ejemplo; bencilacetona, tri-bencilmetano, diacetilacetobencenos, stearilacetofenona, palmitilacetofenona. Las dicetonas en las cuales se encuentran un radical graso de cadena larga como estearilacetona, palmitilacetona, laurilacetona o incluso estearilacetofenona, palmitilacetofenona, laurilacetofenona son particularmente convenientes para una actividad estabilizante prolongada.

20

25

Entre los aldehidos α -acetónicos pueden citarse

30

los aciloxi-2 acetaldehidos, los aciloxi-2 propionaldehidos, etc.; por lo tanto pueden emplearse el bencilacetaldehido o el acetil-2 metil-2 acetaldehido.

5 Los homopolímeros y los copolímeros utilizados pueden ser rígidos o flexibles. Cuando se utilizan polí-
meros rígidos pueden agregarse agentes que modifiquen su resistencia al choque como por ejemplo los copolímeros
10 butadieno/estireno o terpolímeros butadieno/estireno/acri-
lonitrilo corrientemente utilizados para mejorar las propie-
dades mecánicas de los polímeros. También pueden agregarse a las composiciones de la invención diversos coadyuvantes
tales como plastificantes, pigmentos, cargas, antioxidan-
tes, agentes estabilizantes a la luz, etc:

15 El sistema catalítico puede ser modificado ventajosamente por adición a las sales metálicas de un compues-
to epoxidado tal como el aceite de soja epoxidado.

20 Los catalizadores y los compuestos β -dicetónicos pueden mezclarse entre sí o pueden incorporarse en el polí-
mero solos o en mezcla con un polímero y adyuvantes. Los métodos conocidos en este campo pueden ser convenientes
para realizar la mezcla de los ingredientes. No obstante la homogeneización puede hacerse ventajosamente en mezclador.
La reacción entre el polímero y el compuesto β -dicetónico toma lugar desde el momento en que se calienta por
25 encima de 140°C.

A partir de los polímeros o copolímeros y de los diferentes compuestos que han reaccionado con estos polímeros, se obtienen composiciones que pueden utilizarse según todas las técnicas habitualmente utilizadas para tra-

bajar las composiciones de cloruro de polivinilo o sus copolímeros, por ejemplo: inyección, extrusión, extrusión-soplado, calandrado, moldeo por rotación, etc...

Los ejemplos que siguen ilustran la invención.

5

EJEMPLOS 1 a 5

Se prepara una composición A que pueden utilizarse en particular para la fabricación de botellas por extrusión-insuflación.

Se prepara en un triturador de bolas cilíndrico:

10

- 1000 g de un PVC en polvo, caracterizada por un índice de viscosidad igual a 80 (norma NF T 51 013), obtenido por polimerización en suspensión y que se expende bajo la denominación comercial Lucovyl RS 8000.

15

- 100 g de un agente reforzador de choque que es un copolímero de butadieno, de estireno y metacrilato de metilo.

- 10 g de un lubricante que es una cera a base de éster de celofan y que se vende comercialmente bajo la marca Cire E.

20

- 10 g de estearato de calcio.

- 7 g de estearato de zinc.

- 30 g de aceite de soja epoxidado.

- 3 g de un fosfito tri-nonil fenilo.

Se deja girar sobre mezclador de rodillos durante 15 horas.

5 En 5 polveros de 250 cm³ que contienen algunas bolas de porcelana se cargan 56 g de esta composición A y respectivamente B/ 0,12 g de heptano diona-2,4 que posee un punto de ebullición de 180°C bajo una presión de 760 mm de mercurio, C/ 0, 16 g de decano diona-2,4 D/ 0,2 de nona-
10 nodiona-2,4 carboxilato de etilo que posee un punto de ebullición de 130°C bajo una presión de 0,5 mm de mercurio, E/ 0,21 g de benzoil-1 octanona-2 y F/ 0,15 g de metil-2 decaneno-2 diona-6,8 que posee un punto de ebullición de 234°C bajo una presión de 760 mm de mercurio.

15 Se deja girar sobre rodillos durante 15 horas y se obtienen así las composiciones homogéneas B, C, D, E, F.

A partir de estas composiciones se prepara, por medio de una calandria caldeada a 175°C, placas de 2,5 mm de espesor.

20 Se recortan de estas placas muestras rectangulares de 10 x 20 mm que se colocan en estufa ventilada a 180°C durante tiempos variables.

Se calcula a continuación la coloración de las muestras según la escala Gardner, con ayuda de un disco comparador Lovibond.

25 Se obtienen los resultados siguientes:

5.

10.

Duración en minutos	0	7	14	21
Grados Gardner				
Composición A.....	8	9	10	11
Composición B	2	3	3,5	5
Composición C	1	1	2	3
Composición D	2	4	5	6
Composición E	1	2	4	5
Composición F	1	1	1	2,5

15.

Se comprueba que las muestras que contienen el estabilizante orgánico con frecuencia se colorean menos en el curso de su preparación y poseen una estabilidad térmica más importante que la muestra A que no contiene compuesto cetónico.

EJEMPLOS 6 a 12

20.

Se preparan composiciones G, H, I, J, K, L, M operando como en el ejemplo I con 56 g de composición A preparada según el ejemplo 1 pero con otro lote de resina vinílica que la del ejemplo 1 y respectivamente G/ 0,17 g de dibencilmetano que posee un punto de fusión de 79°C, H/ 0,18 g de metileno-2,2'bis (ciclohexano diona-1,3) que posee un punto de fusión de 134°C, I/ 0,15 g de bencilacetona que posee un punto de fusión de 56°C, J/ 0,25 g de tribencilmetano que posee un punto de fusión de 248°C, K/ 0,15 g de triacetilmetano que posee un punto de ebullición de 95°C bajo una presión de 0,1 mm de mercurio, L/ 0,2 g de diacetilaceto-1,4 benceno que posee un punto

30.

de fusión de 184°C y M/ 0,2 g de difenil-1,4. butano diona-1,3.
Se deja girar sobre rodillos durante 15 horas.

5.

A partir de estas composiciones se prepara, por medio de una calandria caldeada a 180°C, placas de 2,5 mm de espesor.

Se recortan en estas placas muestras rectangulares de 10 x 20 mm que se colocan en estufa ventilada a 180°C durante tiempos variables.

10.

Se calcula a continuación la colocación de las muestras según la escala Gardner con ayuda de un disco comparador Lovilond.

Se obtienen los resultados siguientes:

15.

20.

Duración en minutos	0	7	14	21
Composición A'.....	8	8	8	9
Composición G.....	1	1	1,5	3,5
Composición H.....	1	2	2	3
Composición I.....	1	1	1	1,5
Composición J.....	1	1,5	2	2
Composición K.....	1,5	2,5	3	4
Composición L.....	3	3	4	4
Composición M.....	1	1	1,5	3

25.

EJEMPLO 13

Se prepara una composición plastificada Z.

Se carga en un triturador de bolas:

- 1000 g de un PVC en polvo, caracterizado por un índice de viscosidad igual a 120 (norma NF T 51 013) y un K Wert de 69 obtenido por polimerización en suspensión y

30.

que se expende bajo la denominación comercial LUCOVIL GS 1200.

5.

- 500 g de ftalato de dioctilo
- 5 g de un fosfito trinonilfenilo
- 5,6 g de estearato de zinc
- 9 g de estearato de bario

Se deja girar sobre rodillos durante 15 horas.

10.

En un polvo de 250 cm³ que contiene algunas bolas de porcelana se carga 56 g de la composición Z y 0,15 g de bencilacetona. Se deja girar sobre rodillos durante 15 horas y se obtiene una composición homogénea P. Se preparan con las composiciones P y Z pruebas como se indica en el ejemplo 1 pero la temperatura de calandraje es de 140°C.

15.

Se coloca en estufa ventilada a 180°C durante tiempos variables y se calcula la colocación de las muestras según la escala Gardner, con ayuda de un disco comparador Lovibond.

20.

Duración en minutos	0	7	14	21
Composición Z	0	2	2	2
Composición P	0	0	0	1

25.

Se observa que las muestras preparadas a partir de composiciones plastificadas de PVC son mucho menos sensibles al amarilleo que las muestras no plastificadas. Además, la incorporación de un estabilizador orgánico permite también disminuir muy sensiblemente el amarilleo en el curso de un tratamiento térmico que corresponde a la utilización de tales composiciones.

30.

EJEMPLOS 14 a 15

5. Se prepara una composición de la misma formulación que la composición A del ejemplo 1. Se tratan, de la misma forma que en este ejemplo, muestras de esta composición (56 g) a las cuales se agrega respectivamente Q/ 0,15 g de bencilacetona y S/ 0,15 g de bencilacetona y 0,15 g de pentaeritrita.

Se realiza una muestra de referencia en presencia de pentaeritrita solamente (0,60 g).

10. Los resultados de medida de estabilidad térmica por medida Gardner son los siguientes:

Duración en minutos	0	7	14	21
15. Composición A	6	7	8	8
Composición Q	1	1	2	3
Composición S	1	1	1,5	1,5
Composición R	3,5	4,5	6	6,5

20.

Se observa según estos resultados que la pentaeritrita sola incluso en cantidades importantes no es suficiente para asegurar una estabilidad tan buena como la obtenida con un compuesto di-cetónico.

25. EJEMPLO 16 y 19

Se efectúa según el ejemplo 1, una mezcla constituida por:

- 800 g de cloruro de polivinilo

- 200 g de un copolímero de cloruro de vinilo/acetato de vinilo que contiene un porcentaje de acetato de 15%.

30.

- 100 g de un copolímero de butadieno/estireno/metacrilato de metilo

- 30 g de aceite de soja epoxidado

- 5 g de Cire E

5. - 2,5 g de estearato de zinc.

Se carga en un polvero 57 g de esta mezcla a la cual se agrega el agente estabilizante estudiado y se preparan placas como en el ejemplo 1.

10. Se mide la estabilidad al calor sobre muestras expuestas en una estufa a 170°C por calorimetría Gardner. Se tienen los resultados siguientes:

Duración en minutos	0	7	14	21
15. - Muestra de referencia sin lactona - Grado Gardner	1	4	5	6
- Bencil-acetona 0,10 g	0	0	1	3
- Estearil-acetona 0,10 g	0	0	1	3
- Estearil-acetofenona 0,15 g	0	0	1,5	3
20. - Metil-8 noneno-7 diona-2,4 0,10 g	0	0	1,5	3

EJEMPLO 20-21

25. Este ejemplo ilustra la estabilización al calor de un cloruro de polivinilo surclorado, que posee un contenido de 65% en cloro. Se prepara una mezcla de:

- 1000 g de este polímero

- 10 g de cera E

- 15 g de estearato de calcio

30. - 1,5 g de estearato de zinc.

A 57 g de esta mezcla se agrega el estabilizante y se preparan entonces plaquillas de 2 mm de espesor sobre calandria a 190°C.

El estudio de estabilidad en estufa a 180°C da los resultados siguientes:

5.

Duración en minutos	0	7	14
-Grado Gardner - muestra de referencia	11	13	18
-Estearil-acetona 0,50 g	6	10	11
-Bencil-acetona 0,30 g	5	9	11

10.

15.

EJEMPLOS 22-26

Operando según el ejemplo 1 se toman fracciones de 56 g de la composición A a la cual se agrega respectivamente 0,2 g de estearil-acetofenona, 0,3 g de estearil-1 octanona-2, y 0,3 g de p-metoxi-estearil-acetofenona. La medida de estabilidad térmica da los resultados siguientes:

20.

Duración en minutos	1	7	4	21
-Grado Gardner - muestra referencia	8	9	10	11
-Estearil-acetofenona	1	1	1	1,5
-Palmitoil-acetofenona	1	1	1	1,5
-Estearil-octanona	1	1	1,5	2
-p-metoxi-estearil-acetofenona	1	1	1	1,5

25.

EJEMPLO 27

Operando según el ejemplo 1 se prepara una mezcla constituida por:

- 5. - 1000 g de cloruro de polivinilo
- 100 g de copolímero butadieno/estireno/metacrilato de metilo
- 10 g de cera E
- 2,5 g de estearato de zinc
- 5 g de estearato de calcio
- 10. - 30 g de aceite de soja epoxidado
- 3 g de fosfito tri-nonilfenilo.

A dos fracciones de 56 g de la mezcla se agrega estearil-acetona a razón de 0,08 g (prueba 1) y 0,15 g (prueba 2) y 0,25 g (prueba 3). Los resultados de medida de estabilidad al calor son:

15.

Duración en minutos	0	7	14	21	28	35
Muestra de referencia	7	9	9	9	10	10
Ejemplo 1	0	1	1,5	2	3	5
Ejemplo 2	0	0	0,5	2	2	4
Ejemplo 3	0	0	0	1	2	4

20.

EJEMPLO 28

25.

Se prepara una mezcla (a) compuesta por:

- 100 g de cloruro de polivinilo
- 10 g de copolímero choque ABS
- 1 g de cera E
- 3 g de aceite de soja epoxidado
- 30. - 0,7 g de estearato de zinc

- 1,1 g de estearato de calcio

- 0,64 g de decano diona-2,4.

Por otra parte se prepara una mezcla (b) diferente de la anterior por el hecho de que se sustituyen los dos últimos componentes (sal de calcio y diona) por 0,71 g del quelato de calcio de la decano diona-2,4. Estas mezclas son trabajadas como anteriormente; los resultados de medida calorimétrica son los siguientes:

5.

10.

Duración en minutos	0	7	14	21
Grado Gardner - muestra referencia	8	8	8	8
Composición (a)	0	0	0	2,5
Composición (b)	1,5	2	8	marrón negro

15.

Se hace observar que las dos mezclas en las cuales las cantidades molares en β -dicetonas y en calcio son sensiblemente las mismas, poseen una estabilidad térmica menor si se emplean en forma de quelatos.

20.

Se obtienen resultados del mismo orden si se reemplaza el estearato de zinc y la decano-diona por el quelato de zinc correspondiente.

EJEMPLOS 29-30

25.

Con ayuda de la composición del ejemplo 1 y procediendo como en este ejemplo se preparan dos mezclas que contienen 56 g de esta composición y respectivamente 0,15 g de bencilacetaldehído y 0,15 g de metil-2 acetil-2 acetaldehído; con ayuda de estas composiciones se fabrican muestras de las cuales se mide el grado Gardner tras permanecer

30.

en una estufa ventilada. Se obtienen los resultados siguientes:

5

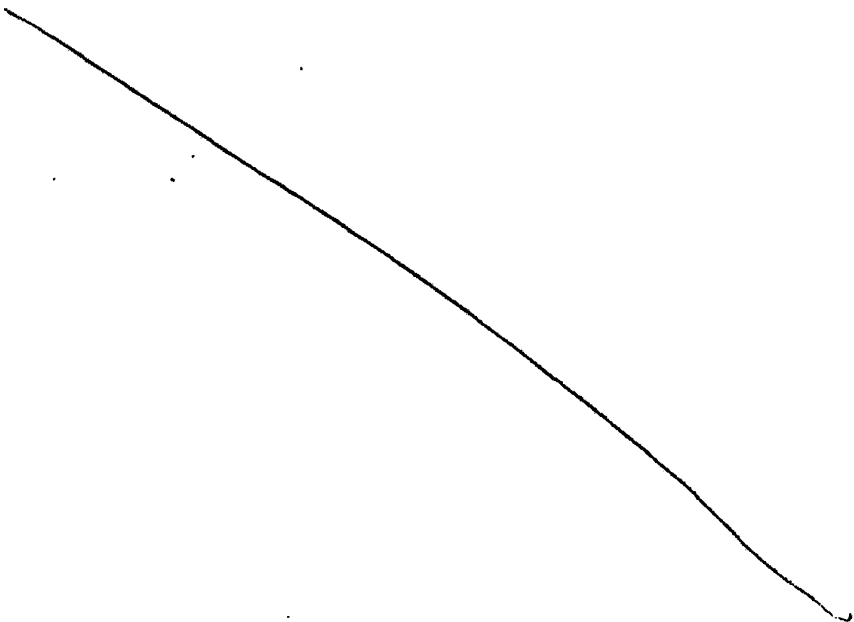
Duración en minutos	0	7	14	21
Composición de referencia - grado Gardner	6	8	8	8
Bencilacetaldehido	2	3	3,5	4
Metal-2 acetil-2 acetaldehido	3	5	5	5

10

Se observa que las muestras que contienen el estabilizante orgánico se colorean mucho menos en el curso de su preparación y poseen una estabilidad térmica más importante.

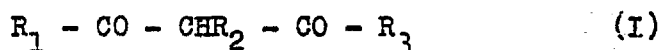
15

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.



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de (co)polímeros a base de cloruro de vinilo estabilizados térmicamente caracterizado porque se hace reaccionar el citado polímero en presencia de 0,1 a 5% de un estabilizador constituido por una o varias sales de ácidos carboxílicos de metales divalentes con 0,05 a 5% de un compuesto orgánico de fórmula general:



en la cual R_1 y R_3 , que pueden ser idénticos o diferentes, representan: un radical alquilo o alqueno lineal o ramificado, que posee hasta 30 átomos de carbono, un radical aralquilo que posee de 7 a 36 átomos de carbono, un radical arilo o cicloalifático que posee menos de 14 átomos de carbono, pudiendo eventualmente comprender los radicales cicloalifáticos enlaces dobles carbono-carbono; pudiendo estos radicales pueden estar sustituidos o no, tal como por átomos de halógenos o por radicales arilos o cicloalifáticos, por radicales metilo o etilo; pudiendo también estar modificados por la presencia de unos o varios encadenamientos $-O-$, $-C-\overset{O}{\underset{||}{O}}$, $-CO-$, en la cadena alifática; y pudiendo representar juntos un radical alquilenos divalente de 2 a 5 átomos de carbono, que comprenda eventualmente un átomo de oxígeno o de nitrógeno; uno de los radicales R_1 ó R_3 puede representar un átomo de hidrógeno; R_2 representa: un átomo de hidrógeno; un radical alquilo o alqueno, que posee hasta 30 átomos de carbono y que puede comprender encadenamientos $-C-$, $-C-\overset{O}{\underset{||}{O}}$, $-CO-$, un radical de fórmula $-CO-\overset{O}{\underset{||}{R_4}}$, representando R_4 un radical alquilo que posee de 1 a 30 átomos de carbono o un radical arilo; un

radical de fórmula $-R_5 - CH$ $\begin{matrix} \diagup & CO - R_1 \\ \diagdown & CO - R_3 \end{matrix}$, en el que R_5 repre

senta un radical alquileo que posee de 1 a 6 átomos de carbono.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero es un homopolímero de cloruro de vinilo o un copolímero obtenido por copolimerización de cloruro de vinilo con uno o varios otros monómeros de insaturación etilénica, siendo la proporción de cloruro de vinilo en el
10 copolímero igual o superior a 50% en peso.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero es un copolímero cuya proporción en peso de cloruro de vinilo copolimerizado es superior a
15 80% en peso.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto a es uno de los pares de sales de ácidos orgánicos de calcio y de zinc o de bario y de cadmio.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de fórmula I es una β -dicetona.

20 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de fórmula (I) comprende un en-cadenamiento alifático saturado o no saturado de 14 a 30 átomos de carbono.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de fórmula (I) es una estearil-acetona o una estearil-benzofenona.

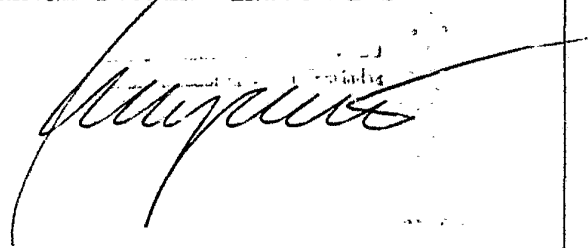
25 8.- Procedimiento para la obtención de (co)polímeros a base de cloruro de vinilo estabilizados térmicamente, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente

memoria.

Esta memoria consta de 21 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 MAYO 1977

RHONE-POULENC INDUSTRIES

A large, stylized handwritten signature in dark ink, written over the typed name of the company.A small, handwritten mark or signature in the bottom left corner of the page.