



ESPAÑA

⑩ ES	⑪ NUMERO	⑩ A1
	21	
	⑫ FECHA DE PRESENTACION	
		26-6-1976

PATENTE DE INVENCION

P.- 63.423  
M & T Case  
No. 1134

⑬ PRIORIDADES:	⑭ FECHA	⑮ PAIS
⑯ NUMERO		
591.109	27-6-75	E.U.A.

⑰ FECHA DE PUBLICIDAD	⑱ CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑲ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F, C08K	

⑳ TITULO DE LA INVENCION

"UN METODO PARA ESTABILIZAR LA VISCOSIDAD EN FUSION DE COMPOSITIVOS POLIMERAS DE CLORURO DE VINILO"

㉑ SOLICITANTE (ES)

M & T CHEMICALS INC.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

American Lane, Greenwich, Connecticut, Estados Unidos de América

㉒ INVENTOR (ES)

William Albert Larkin

㉓ TITULAR (ES)

㉔ REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

Esta invención se refiere a la estabilización de la viscosidad de polímeros de cloruro de vinilo fundidos. Esta invención se refiere, además, a un medio para prolongar el tiempo útil de elaboración de los polímeros de cloruro de vinilo fundidos.

5 El policloruro de vinilo y la mayor parte de los copolímeros de cloruro de vinilo, son materiales termoplásticos que funden y fluyen en las condiciones apropiadas de calor y de presión, que, de este modo, pueden ser conformados en artículos útiles. Las técnicas de configuración convencionales incluyen el calandrado, el moldeo por inyección y por compresión, y la extrusión. Las temperaturas empleadas para configurar los polímeros de cloruro de vinilo utilizando estas técnicas, son convencionalmente de 200°C y superiores. El mantenimiento de una viscosidad en fusión substancialmente constante a lo largo de toda la operación de conformación, es esencial si los artículos producidos han de mostrar un tamaño, peso y otras características físicas uniformes, para elevadas velocidades de salida o producción. Las variaciones de la viscosidad en fusión en el moldeo por soplado de botellas por ejemplo, dará como resultado botellas de un espesor de pared con variaciones. En la extrusión de tubos, se obtienen como resultado variaciones del espesor de pared, con un debilitamiento de los tubos. Si disminuye la viscosidad, decrecerán las velocidades de extrusión, dando como resultado un incremento de costes; si la viscosidad aumenta, será necesaria más energía para hacer funcionar el equipo. Con algunos polímeros, tales como los basados en cloruro de vinilo, el incremento de viscosidad conducirá a un calor de fricción incrementado y a una consiguiente degradación del polímero. Esta degradación puede ponerse en evidencia en forma de cambios de color, fragilidad y, en casos extremos, el polímero cesará de salir del equipo, aumentará la contrapresión y el equipo puede ser dañado. Un objeto de esta invención es proporcionar aditivos para el polímero, que regulen la viscosidad en fu-

10

15

20

25

30

sión de los materiales termoplásticos durante la elaboración. Estos aditivos pueden también mejorar otras propiedades, tales como el color. Además, las propiedades físicas de los artículos acabados pueden ser más uniformes.

5 Se ha encontrado ahora que ciertos polisulfuros inorgánicos y orgánicos, que contienen cadenas lineales de 3 ó más átomos de azufre, son eficaces agentes reguladores de la viscosidad en fusión para polímeros de cloruro de vinilo. Diversos elementos o radicales orgánicos se enlazan a los dos átomos de azufre terminales de la cadena. Es  
10 tos átomos o grupos adicionales pueden comunicar otras propiedades deseables al polímero de cloruro de vinilo.

#### RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención proporciona un método para estabilizar la viscosidad en fusión de las composiciones de polímeros de cloruro de vinilo, consistiendo el método esencialmente en incorporar a dicha composición, entre 0,1 y 10%, con relación al peso de dicho polímero, de un polisulfuro lineal de la fórmula general  $A_x(S_2)_y$ , en la que cada A se selecciona individualmente del grupo que consiste en:  
15

1) elementos que muestran un peso atómico comprendido entre  
20 6,9 y 209, inclusive, y una valencia v, siendo seleccionados a su vez los elementos de entre los grupos I-A, I-B, II-A, II-B, III-A, IV-B, V-A, VI-B, VII-B y VIII de la Tabla Periódica, estaño y plomo.

2) radicales monovalentes de las fórmulas

25 
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RC}-, \text{ROOCR}'-, (\text{RCOO})_v\text{-M-} \text{ y } \text{R}_2\text{N-} \end{array}$$

en las que x es 1 cuando v es un número par y x es 2 cuando v es un número impar, y es 1 cuando v es 1 ó 2, y es 1 cuando v es 4, e y es igual a v cuando v es 3 ó 5, z es un entero comprendido entre 3 y 8 inclusive, M representa un elemento polivalente seleccionado de los  
30 grupos I-B, II-A, II-B, III-A, IV-A, IV-B, V-A, VI-B, VII-B y VIII de

la Tabla Periódica, y que tiene una valencia de un valor absoluto  $v'$ , R está seleccionado del grupo que consiste en radicales alcohilo que contienen entre 1 y 12 átomos de carbono inclusive, radicales alqueni-  
 lo y alquinilo que contienen entre 2 y 12 átomos de carbono inclusi-  
 5 ve, radicales cicloalcohilo, arilo, alcohilarilo, y aralcohilo, y R' representa un radical alcohileno que contiene entre 1 y 12 átomos de carbono inclusive.

#### DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

La técnica anterior considera que los presentes polisulfu-  
 10 ros son sales de sulfanos,  $(HS_zH)$ , en la que z representa un entero - comprendido entre 3 y 8. Los dos átomos de hidrógeno del sulfano es- tán reemplazados por el radical A anteriormente mencionado, el cual - representa elementos especificados de la Tabla Periódica, como se han definido en lo que antecede, o el resto de un ácido carboxílico

15  $\begin{matrix} R \\ | \\ (R-C- ) \end{matrix}$  ,  $\begin{matrix} R \\ | \\ (ROOCR'-) \end{matrix}$  o amina. En una realización alternativa, A representa el residuo de una semisal o una sal parcial de un ácido carboxílico y una base de Lewis metálica polivalente, tal como calcio o aluminio. Para estos elementos metálicos (M) con una valencia de 3  
 20 ó superior, se entenderá que las restantes valencias no representadas específicamente en la fórmula general



serán satisfechas por enlaces con una cadena de polisulfuro o con un  
 25 resto de ácido carboxílico, dependiendo de la estequiometría de los - reaccionantes (anhidrido de ácido y polisulfuro) empleados para prepa- rar el producto.

En la bibliografía química se han caracterizado, y se ha in-  
 formado sobre ellos, los polisulfuros de los metales alcalinos y alca-  
 30 lino térreos, en particular sodio y calcio. Estos compuestos se prepa-

ran convenientemente, por calentamiento de un medio acuoso que contiene una sal, óxido o hidróxido adecuados, del metal, y una forma de azufre elemental finamente dividida. El polisulfuro cálcico de que se trata puede representarse por la fórmula  $CaS_m$ , en la que m es 4 ó 5.

5 El número de átomos de azufre de la fórmula precedente, representa -- aparentemente un valor medio, ya que se creó que en solución acuosa, existe un equilibrio que implica un intercambio intermolecular de átomos de azufre y la formación de iones tiosulfato. Aunque las fórmulas  
10 precedentes pueden no representar exactamente las especies que realmente existen en los polisulfuros presentes, esto no altera el hecho de que estos compuestos, cuando se preparan como se ha descrito en la memoria y ejemplos que se acompañan, sean eficaces estabilizadores de la viscosidad para polímeros de cloruro de vinilo.

Los presentes polisulfuros inorgánicos se preparan, convenientemente, por calentamiento a una temperatura comprendida entre --  
15 40°C y el punto de ebullición, de una mezcla acuosa que contiene azufre finamente dividido y el óxido, hidróxido, u otra sal fácilmente -- asequible del elemento deseado. Las sales adecuadas incluyen, pero no están limitadas a ellas, los halogenuros, sulfato, sulfuro y nitrato.  
20 Debido a que muchos de los polisulfuros son inestables en medios ácidos, no deben emplearse sales que se hidrolicen dando una solución -- ácida, para preparar el polisulfuro.

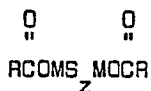
La reacción entre la sal metálica y el azufre es relativamente lenta y puede necesitar entre 2 y 3 horas ó más, para alcanzar  
25 un grado substancialmente completo. Algunos de los polisulfuros, en particular los de los metales alcalinos y los de calcio, pueden no -- ser estables en estado seco. Estos compuestos y los otros polisulfuros pueden añadirse a los polímeros de cloruro de vinilo en forma de una solución acuosa.

30 La preparación de polisulfuros a partir de algunos tiofeno-

latos de metales pesados, notablemente los de plomo, cinc, cadmio, --  
 mercurio, cobre, arsénico, antimonio y bismuto, por reacción de estos  
 compuestos con azufre, se describe en la bibliografía química. Estos  
 polisulfuros pueden obtenerse, también, utilizando los métodos descri-  
 5 tos en los ejemplos que se acompañan.

Los polisulfuros orgánicos se pueden preparar por reacción  
 de azufre o de un cloruro de azufre con sales de ácidos tiocarboxíli-  
 cos, por ejemplo, tiobenzoato potásico o sales de mercaptoésteres. Al-  
 ternativamente, se pueden emplear los anhídridos de ácidos monocarbo-  
 10 xílicos o dicarboxílicos. Los anhídridos solubles en agua, tales como  
 los anhídridos acético y propiónico, no deben hacerse reaccionar en  
 medios acuosos, sino que más bien se deben emplear líquidos orgánicos  
 anhidros, tales como hidrocarburos y éteres o mezclas de los mismos.

Un tipo preferido de polisulfuro contiene radicales, tanto  
 15 orgánicos como inorgánicos, unidos a los dos átomos de azufre termina-  
 les, y se prepara por reacción de un polisulfuro inorgánico, tal como  
 sulfuro cálcico, con un anhídrido de ácido carboxílico. El número de  
 moles de anhídrido que han reaccionado es preferiblemente igual al nú-  
 mero de moles de calcio o de otro metal presente, de tal modo que la  
 20 mitad del número total de enlaces metal-azufre presentes en el poli-  
 sulfuro original sean reemplazados por enlaces de metal-oxígeno. Cuan-  
 do el metal (M) es divalente, se cree que el producto tiene la estruc-  
 tura



25 De acuerdo con esta invención, se emplean las clases prece-  
 dentes de polisulfuro para estabilizar la viscosidad en fusión de los  
 polímeros de cloruro de vinilo. Tal como se utiliza aquí, el término  
 "polímeros de cloruro de vinilo" abarca los homopolímeros de cloruro  
 de vinilo, además de los copolímeros en los que por lo menos el 50% de  
 30 las unidades que se repiten, derivan del cloruro de vinilo. Las unida-

des remanentes que se repiten, derivan de compuestos etilénicamente -  
insaturados, que se copolimerizarán con cloruro de vinilo. Los comonó-  
meros adecuados incluyen hidrocarburos insaturados, tales como etile-  
no, propileno y estireno, ácidos insaturados, tales como ácido acríli-  
co y maleico, y ésteres derivados de estos ácidos, ésteres vinílicos,  
5 incluidos el acetato de vinilo y otros compuestos etilénicamente insa-  
turados, tales como acrilonitrilo y 1-vinilpiridina.

Dependiendo del grado de estabilización de la viscosidad --  
deseado, y de la temperatura a la cual se elaborará el polímero fundi-  
do, la concentración de polisulfuro en la formulación de polímero es-  
tará comprendida entre 0,1 y aproximadamente 10%, con relación al pe-  
so del polímero.  
10

El polisulfuro se añade convenientemente al polímero de clo-  
ruro de vinilo, junto con otros aditivos, incluidos lubricantes, pigmen-  
tos y antioxidantes. La formulación resultante se calienta, seguida-  
mente, hasta que se obtiene una masa fundida homogénea, en cuyo momen-  
to se configura hasta la forma deseada por extrusión, moldeo, calan-  
drado u otra técnica adecuada.  
15

Por razones de mayor conveniencia en la manipulación y mez-  
clado de soluciones acuosas de polisulfuros, las soluciones pueden es-  
tar absorbidas en partículas de tierra de diatomeas o de otro material  
sólido altamente poroso, que se incorpora subsiguientemente en una --  
formulación de polímero.  
20

Los siguientes ejemplos demuestran realizaciones preferidas  
de la presente invención y no deben ser interpretadas como limitado-  
res del alcance de la misma, a excepción de como se defina en las rei-  
vindicações que se acompañan. Todas las partes y porcentajes son en  
peso, a menos que se indique de otro modo.  
25

EJEMPLO 1 - Preparación de polisulfuro de calcio.

30 Se calentaron, agitando, óxido cálcico (28 g), 64 g de azu-

fre de calidad U.S.P. y 500 cm<sup>3</sup> de agua. El color de la suspensión vi  
ró del amarillo al verde, cuando la temperatura alcanzó los 85°C. A  
medida que se aumentó la temperatura hasta 98°C, la suspensión se vol  
vió parda. Cuando la temperatura alcanzó los 130°C, se disolvió la fa  
se sólida, proporcionando una solución de color pardo oscuro anaranja  
do. Seguidamente, se dejó enfriar la solución, agitando, hasta la tem  
peratura ambiente. Se añadió una porción de 75 cm<sup>3</sup> de agua para reem  
plazar la pérdida por volatilización, y el líquido resultante se fil  
tró, proporcionando 500 g de una solución de color vino. Se encontró  
que la solución contenía 9,69% de azufre y 3,14% de calcio. La propor  
ción en peso de calcio a azufre fue de 0,324. La proporción calculada  
de CaS<sub>4</sub> es de 0,313, lo cual es indicativo de un elevado porcentaje de  
esta entidad en la solución.

EJEMPLO 2 - Preparación de polisulfuro de bario.

Una porción de 38,3 g de óxido de bario se añadió a agua --  
destilada que había sido calentada hasta una temperatura de 96 a 98°C.  
Cuando la temperatura del agua volvió a ser de 96-98°C, se añadieron  
32 g de azufre. Se mantuvo la mezcla a esta temperatura durante una  
hora con agitación, tiempo durante el cual varió el color de la solu  
ción desde el amarillo al pardo anaranjado. Se dejó enfriar la mezcla  
de reacción hasta la temperatura ambiente, y se aisló la fase sólida.  
El sólido seco pesaba 22,37 g.

EJEMPLO 3 - Preparación de polisulfuro de magnesio.

A 250 cm<sup>3</sup> de agua destilada, a una temperatura de 95 a 96°C,  
se añadieron 10 g de óxido magnésico. Al cabo de 15 minutos se añadie  
ron 32 g de azufre. Se continuaron el calentamiento y la agitación du  
rante una hora, tiempo durante el cual se formó un precipitado amari  
llo. Se aisló el precipitado cuando la mezcla de reacción se hubo en  
friado hasta la temperatura ambiente.

EJEMPLO 4 - Preparación de polisulfuro de aluminio.

Se añadió una porción de 32 g de azufre finamente dividido, a una suspensión acuosa que contenía 250 cm<sup>3</sup> de agua y 19,5 g de hidróxido de aluminio. Se calentó la suspensión a una temperatura comprendida entre 96-98°C, antes de la adición de azufre. La mezcla resultante se calentó durante una hora adicional, tiempo durante el cual se formó un precipitado blanco. Se aisló el precipitado y, subsiguientemente, se valoró como estabilizador de viscosidad. El precipitado pesó 50,7 g.

EJEMPLO 5 - Preparación de polisulfuro de plomo.

Una porción de 32 g de azufre se añadió a una suspensión acuosa agitada, que contenía 250 cm<sup>3</sup> de agua y 55,8 g de óxido de plomo (PbO). Se mantuvo la suspensión a una temperatura comprendida entre 94 y 95°C, antes de la adición de azufre, y, después, durante una hora. Seguidamente, se aisló la fase sólida y, subsiguientemente, se valoró como estabilizadora de la viscosidad. El material sólido pesaba 87,35 g.

EJEMPLO 6 - Preparación de polisulfuro de antimonio.

Se añadió una porción de 32 g de azufre a una suspensión agitada que contenía 250 cm<sup>3</sup> de agua y 132,9 g de trisulfato de antimonio. La suspensión se mantuvo a una temperatura de 94-95°C, antes de la adición de azufre, y, después, durante 1,5 horas. Se ajustó el pH de la solución resultante hasta un valor comprendido entre 9 y 10, utilizando hidróxido amónico acuoso. La fase sólida insoluble en agua se aisló y se desechó. Por evaporación del agua, se obtuvo una cantidad adicional de 76,2 g de un sólido. El sólido soluble en agua fue valorado subsiguientemente como estabilizador de la viscosidad.

EJEMPLO 7 - Preparación de polisulfuro de dibenzóilo.

A una solución que contenía 18 g (0,056 moles) de tiobenzato potásico y 200 g de cloroformo a la temperatura ambiente, se añá-

dieron 7,7 g (0,056 moles) de monocloruro de azufre. La adición se --  
realizó gota a gota y dió como resultado la formación de un precipita  
do rojo. El precipitado, que pesaba 10,7 g, se aisló por filtración y  
se utilizó sin purificación adicional.

5

EJEMPLO 8 - Preparación de polisulfuro de manganeso.

Una solución que contenía 42,2 g de sulfato de manganeso mo  
nohidratado, y 250 cm<sup>3</sup> de agua a una temperatura de 94°C, se combinó  
con 32 g de azufre. La mezcla resultante se mantuvo a 94°C y se agitó  
durante una hora, momento en el cual se añadió suficiente cantidad de  
10 hidróxido sódico sólido para alcanzar un pH comprendido entre 9 y 10.  
Seguidamente, la mezcla se volvió de un color amarillo parduzco. Se --  
continuaron el calentamiento y la agitación durante una hora adicio-  
nal, tras lo cual se aislaron por filtración 36,1 g de un material só  
lido. Se obtuvo una cantidad adicional de 47 g de material, después --  
15 de evaporación del agua.

EJEMPLO 9 - Preparación de polisulfuro de dibutilestaño.

Se añadió una porción de 32 g de azufre a una suspensión --  
acuosa que contenía 250 cm<sup>3</sup> de agua y 61,2 g de óxido de dibutilesta-  
ño, a una temperatura de 94 a 96°C. La mezcla resultante se mantuvo a  
20 esta temperatura con agitación durante 2 horas, después de lo cual --  
se aisló la fase sólida por filtración. Este sólido pesaba 105,9 g.

Se obtuvieron, de suministradores comerciales de estos mate  
riales, tetrasulfuro sódico (en forma de una solución acuosa al 40% --  
en peso) y tetratiobis (acetato de isoctilo), -----  
25 iso-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>OOCCH<sub>2</sub>SSSSCH<sub>2</sub>COO-iso-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>.

EJEMPLO 10 - Valoración de polisulfuros inorgánicos y orgá-  
nicos, como agentes reguladores de la viscosidad.

Se determinó la eficacia de los polisulfuros descritos en --  
los ejemplos precedentes como agentes reguladores de la viscosidad pa  
30 ra el policloruro de vinilo, utilizando un reómetro de par de torsión.

que es capaz de simular las condiciones de calor y presión que se encuentran en los extrusores, moldeadores por inyección, calandras y -- otros tipos de equipos comúnmente empleados para elaborar polímeros -- termoplásticos fundidos. El reómetro de par de torsión consiste en una

5 cámara mezcladora que contiene un par de paletas de forma helicoidal, situadas a lo largo de ejes paralelos. Las paletas giran en direcciones opuestas, a una velocidad constante y previamente determinada. -- Una formulación de polímero, usualmente en forma de un polvo finamente dividido, se introduce en la cámara mezcladora calentada. La masa

10 fundida resultante se calienta o se enfría, según se requiera para -- mantenerla a la temperatura deseada. Las paletas giratorias se conectan a través de un enlace común a un dinamómetro, que mide y registra el par de torsión requerido para mantener la velocidad predeterminada. Esta velocidad estaba comprendida entre 40 y 80 revoluciones por minu

15 to durante la serie de valoraciones que se resumen en las tablas siguientes. El par de torsión se mide en metro gramos y es directamente proporcional a la viscosidad en fusión de la formulación de polímero. De la manera más deseable, el par de torsión debe permanecer relativa

20 mente constante durante todo el período durante el cual el polímero -- está en estado fundido. Los compuestos de polisulfuro de los ejemplos 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 9 se emplearon en forma sólida. Se añadió polisulfuro cálcico a la formulación de polímero, en forma de una solución -- acuosa. Todas las formulaciones de polímero, a excepción de dos, contenían silicato cálcico hidratado sintético, el cual absorbía la solu

25 ción de polisulfuro y la hacía más fácil de incorporar a la formulación de polímero. Se emplearon entre 0,75 y 1,25 g de silicato cálcico por cada gramo de solución de polisulfuro.

Se emplearon las siguientes formulaciones para las valoraciones resumidas en la tabla que se acompaña.

30

	A	
	Peso molecular medio	
	Policloruro de vinilo	100 partes
	Cera de parafina	1 parte
	B	
5	Peso molecular medio	
	Policloruro de vinilo (PCV)	100 partes
	Cera hidrocarbonada (XL-165 S)	1 parte
	Estearato cálcico	1 parte
	Carbonato cálcico tratado superficialemente (Omyalite <sup>®</sup> 90T)	3 partes
	Dióxido de titanio	2 partes
10	C	
	PCV de alto peso molecular	100 partes
	Silicato cálcico	2,3 partes
	D	
	PCV de peso molecular medio	100 partes
	Silicato cálcico	2,3 partes
15	E	
	PCV de bajo peso molecular	100 partes
	Silicato cálcico	2,3 partes
	F	
	Homopolímero de cloruro de vinilo modificado con polipropileno	100 partes
20	Silicato cálcico	2,3 partes
	G	
	Copolímero de cloruro de vinilo/acetato de vinilo (90/10)	100 partes
	Estearato cálcico	1 parte
	Silicato cálcico	2,3 partes
25		

Todos los polisulfuros descritos en los ejemplos precedentes 1 a 9, a excepción de uno de ellos, se valoraron en una ó más de las formulaciones anteriormente mencionadas A a G. El tiempo necesario para fundir completamente la mezcla en la cámara mezcladora del reómetro de par de torsión, junto con el par de torsión inicial y el

espacio de tiempo comprendido entre la fusión y el principio de la degradación, como se pone en evidencia por un brusco aumento del valor del par de torsión, se exponen en la siguiente tabla.

5 A menos que se indique de otro modo, se emplearon los polisulfuros en la forma final descrita en el ejemplo correspondiente. El polisulfuro de calcio empleado en la formulación B, se combinó con -- aproximadamente 2,2 partes de silicato cálcico, antes de ser combinado con los otros componentes de la formulación.

10



Estabilizador del Ejemplo (partes).	Formulación	Tiempo de fusión (minutos)	Par de torsión de la masa fundida (metro gramos)	Periodo de viscosidad estable (minutos)
5	Ninguno (testigo) 2 (2) 3 (1) 4 (2) 5 (2) 6 (2) 9 (2)	1,4 2,0 1,7 3,0 1,2 2,0 1,5	2300 2350 2350 2350 2750 2600	6,5 19,6 17,0 14,3 20,0 10,0 14,1
10	Ninguno (testigo) 1 (0,5) Polisulfuro sodico (0,4) 7 (2,0) TTBI <sup>2</sup> (2,0)	4,7 2,0 3,0 5,0 3,5	1800 2230 1800 2400 2050	3,7 19,3 17,0 19,6 18,0
15	Ninguno 1 (0,5)	1,3 2,2	2900 2900	4,8 7,0
20	Ninguno 1 (0,5) Polisulfuro sodico (0,7)	1,4 0,7 0,4	2800 2500 2350	6,5 8,0 8,0
25	Ninguno 1 (0,5)	0,2 0,3	1650 1700	10,8 23,2
30	Ninguno 1 (0,5)	0,5 0,5	2100 1800	11,6 50,0
	Ninguno 1 (0,5)	0,5 0,4	2300 2300	6,0 19,2

Notas: 1 - Representa el valor medio observado después de la fusión y antes de iniciarse la degradación.

2 - Tetratiobis (acetato de isooctilo).

3 - Contiene dos partes de silicato cálcico.

4 - Contiene 0,8 partes de silicato cálcico.

	Estabilizador del Ejemplo (partes).	Formulación	Tiempo de fusión (minutos)
5	Ninguno (testigo)	A	1,4
	2 (2)	A	2,0
	3 (1)	A	1,7
	4 (2)	A	3,0
	5 (2)	A	1,2
	6 (2)	A	2,0
	9 (2)	A	1,5
10	Ninguno (testigo)	B	4,7
	1 (0,5)	B <sup>3</sup>	2,0
	Polisulfuro sódico (0,4)	B <sup>4</sup>	3,0
	7 (2,0)	B	5,0
	TTBI <sup>2</sup> (2,0)	B	3,5
15	Ninguno	C	1,3
	1 (0,5)	C	2,2
20	Ninguno	D	1,4
	1 (0,5)	D	0,7
	Polisulfuro sódico (0,7)	D	0,4
25	Ninguno	E	0,2
	1 (0,5)	E	0,3
25	Ninguno	F	0,5
	1 (0,5)	F	0,5
30	Ninguno	G	0,5
	1 (0,5)	G	0,4
30	Notas: 1 - Representa el valor medio observado después de la fusión y antes de iniciarse la degradación.		
	2 - Tetratiobis (acetato de isooctilo).		
	3 - Contiene dos partes de silicato cálcico.		
	4 - Contiene 0,8 partes de silicato cálcico.		

Tiempo de fusión (minutos)	Par de torsión de la masa fundida (metro gramos)	Período de viscosidad estable (minutos)
1,4	2800	6,5
2,0	2650	19,6
1,7	2650	17,0
3,0	2650	14,3
1,2	2650	20,0
2,0	2750	10,0
1,5	2600	14,1

4,7	1800	3,7
2,0	2230	19,3
3,0	1800	17,0
5,0	2400	19,6
3,5	2050	18,0

1,3	2900	4,8
2,2	2900	7,0

1,4	2800	6,5
0,7	2500	8,0
0,4	2350	8,0

0,2	1650	10,8
0,3	1700	23,2

0,5	2100	11,6
0,5	1800	50,0

0,5	2300	6,0
0,4	2300	19,2

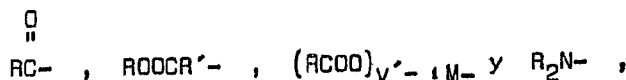
ado después de la fusión y

o).  
cálcico.  
cálcico.

- 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:

1ª.- Un método para estabilizar la viscosidad en fusión de composiciones polímeras de cloruro de vinilo, consistiendo dicho método, esencialmente, en incorporar en dicha composición entre 0,1 y 10% con relación al peso del polímero de cloruro de vinilo, de un polisulfuro lineal de la fórmula general  $A_x(S_z)$  y, en la que cada A está seleccionada individualmente del grupo consistente en: (1) elementos que muestran un peso atómico comprendido entre 6,9 y 209, inclusive, y una valencia v, estando los elementos seleccionados a su vez de los grupos I-A, I-B, II-A, II-B, III-A, IV-B, V-A, VI-B, VII-B y VIII de la tabla periódica, estaño y plomo, (2) radicales monovalentes de la fórmula



en las que x es 1 cuando v es par y x es 2 cuando v es impar, y es 1 cuando v es 1 ó 2, y es 2 cuando v es 4, e y es igual a v cuando v es 3 ó 5, z es un entero entre 3 y 8 inclusive, M representa un elemento polivalente seleccionado de los grupos I-B, II-A, II-B, III-A, IV-A, IV-B, V-A, VI-B, VII-B y VIII de la tabla periódica y que tiene una valencia de un valor absoluto v', R está seleccionado del grupo consistente en radicales alcohilo que contienen entre 1 y 12 átomos de carbono inclusive, radicales alquenilo y alquinilo que contienen entre 2 y 12 átomos de carbono inclusive, radicales cicloalcohilo, arilo, alcohilarilo y aralcohilo, y R' representa un radical alcohileno que contiene entre 1 y 12 átomos de carbono inclusive.

2ª.- El método de la reivindicación 1ª, en el que cada A representa el elemento calcio, sodio, bario, magnesio, aluminio, plomo, antimonio o manganeso.

5 3ª.- El método de la reivindicación 1ª, en el que cada A representa el radical  $\begin{matrix} \text{O} \\ | \\ \text{R}-\text{C}- \end{matrix}$ , en el que R representa un radical alcohilo que contine entre 1 y 12 átomos de carbono inclusive, o un radical fenilo.

10 4ª.- El método de la reivindicación 1ª, en el que cada A representa el radical  $\text{ROOCH}_2-$ , en el que R es un radical alcohilo que contiene entre 1 y 12 átomos de carbono inclusive.

5ª.- El método de la reivindicación 1ª, en el que el polímero de cloruro de vinilo es un homopolímero o un copolímero de cloruro de vinilo con propileno, etileno o acetato de vinilo.

15 6ª.- "UN METODO PARA ESTABILIZAR LA VISCOSIDAD EN FUSION DE COMPOSICIONES POLIMERAS DE CLORURO DE VINILO".

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

20 Esta Memoria consta de dieciséis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 07. AGO. 1976

P.A.

Alberio de ~~Alberio de~~  
Por Poder. 