

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES

11

31

22

NUMERO	452.378
FECHA DE PRESENTACION	

10

A 1

- 5 OCT. 1978

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:	52 FECHA	53 PAIS
51 NUMERO		
75/31 949	14 de octubre de 1.975	Francia

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F	

54 TITULO DE LA INVENCION
Procedimiento para la obtención de (co)polímeros de cloruro de vinilo estabilizados termicamente.

71 SOLICITANTE (S)
RHONE-POULENC INDUSTRIES

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
22, Avenue Montaigne, 75 PARIS 8ème, Francia.

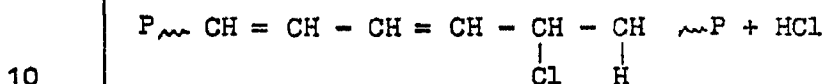
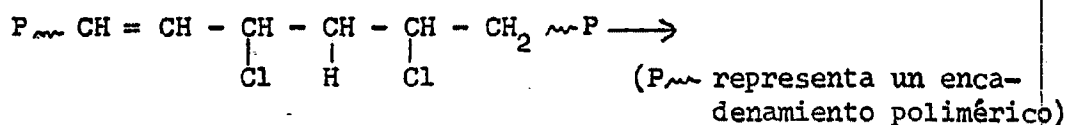
72 INVENTOR (ES)
Michel CROCHEMORE, Michel GAY.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO.

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

5 Se sabe que el cloruro de polivinilo se degrada termicamente por deshidrocloruración 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:

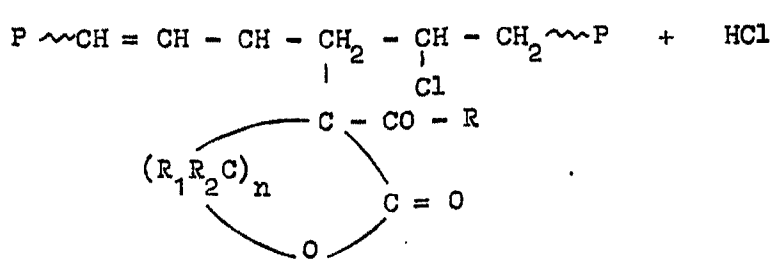
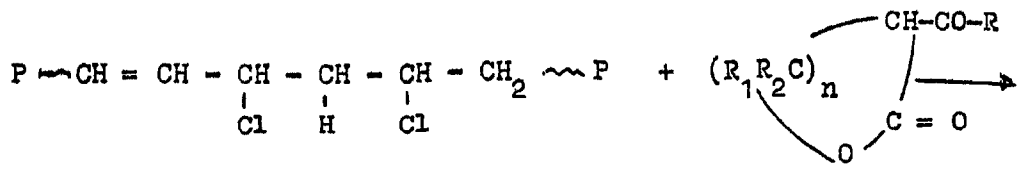


Se encuentra en esta segunda forma una estructura idéntica a la primera y la reacción se prosigue en cadena. Se obtienen de este modo largas secuencias poliénicas; ahora bien estas secuencias poliénicas que están coloreadas de amarillo, 15 colorean el polímero. Diferentes medios se han preconizado para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

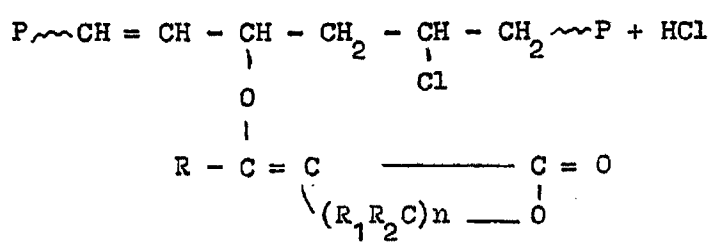
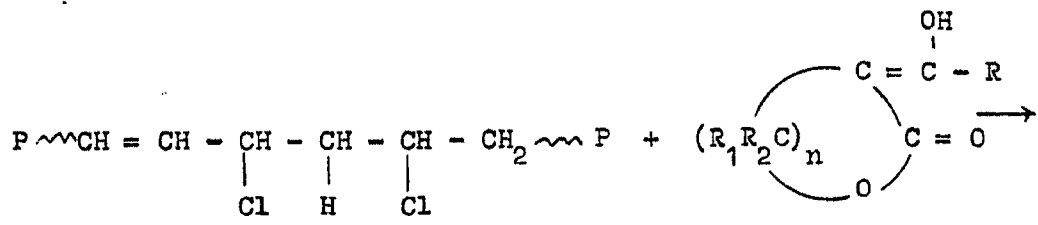
20 De este modo, en la fabricación de filmes o de películas transparentes de botellas o de frascos, no se puede tolerar una alteración del color del polímero perjudicial para la transparencia de estos objetos..

25 Se ha encontrado ahora que es posible prevenir esta degradación térmica por reacción con agentes estabilizantes, aun no utilizados 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 alfa-acil lactona según la reacción:



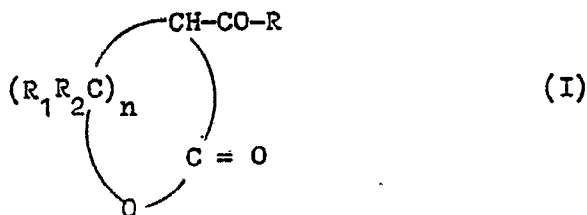
5 Si se toma el compuesto alfa-acil lactona en su forma enólica, se obtiene la reacción siguiente:



10 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.

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de polímeros o de copolímeros de cloruro

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



en la que R representa un radical alifático de 2 a 30' átomos de carbono, o un radical aromático, n representa un número entero de 2 a 6, R₁ y R₂, idénticos o diferentes, pueden representar átomos de hidrógeno, un radical alquilo, arilo o una cadena hidrocarbonada que puede contener heteroátomos y/o agrupamientos funcionales, los radicales R₁ y R₂ de dos átomos de carbono vecinales pueden formar en conjunto un radical alquileo divalente, saturado o insaturado para formar un ciclo unido al ciclo lactónico.

10

15

La invención se refiere más particularmente a un procedimiento a base de polímero de cloruro de vinilo en el que el compuesto orgánico comprende al menos una función alfa-acil butirolactona, es decir un compuesto que responde a la fórmula (I) en la que n es igual a 2.

20

25

Los compuestos orgánicos utilizados conjuntamente con estas sales metálicas pueden ser monolactonas o polilactonas cuyo ciclo tiene de 5 a 9 miembros y que porta en alfa de la función lactona un radical acilo. También se pueden utilizar alfa-acil butirolactonas, alfa-acil valerolactonas, alfa-acil caprolactonas o incluso alfa-acil benzofuranonas o

alfa-acil dihidrocumaronas. Entre las monolactonas se pueden citar las alfa-aceto-butirolactonas, alfa-propionil-butirolactonas, alfa-bencil butirolactonas, alfa-aceto-gamma-valerolactonas, alfa-aceto-delta-valerolactonas, alfa-aceto-gamma-fenil-butirolactonas, las acil-3 bencilhidrofuranonas-2, las alfa-acil dihidrocumarinas como la acetil-3 dehidro-3,4 cumarina o la bencil-3 dihidro-3,4 cumarina. También se pueden utilizar compuestos que presentan dos o varios agrupamientos alfa-acil lactonas unidos entre sí por una cadena hidrocarbonada, alifática o aromática que comprenda heteroátomos u otros agrupamientos funcionales.

Las lactonas utilizadas pueden prepararse por vías diferentes según la dimensión del ciclo lactónico buscado. Se pueden obtener por acilación de lactomas ya formadas haciendo reaccionar éstas con un halogenuro de ácido o con un éster según el procedimiento de REPPE, *Annalen der Chemie* 596 183-185 (1955). También se puede, cuando se trata de preparar alfa-acil butirolactonas, hacer reaccionar un compuesto epoxidado con un éster acil-acético como los acetil acetatos o los bencil acetatos de metilo o de etilo, en las condiciones descritas por ADAMS, *Journal American Chemical Society* 72, 4 368 (1950). Por medio de este segundo procedimiento se puede obtener de una manera muy accesible a partir de diepóxidos o de poli epóxidos, compuestos que presentan dos o varios encadenamientos alfa-acil butirolactonas. En particular se pueden preparar ventajosamente dilactonas y polilactonas a partir de éteres glicídicos de dioles o de polioles, de fenoles, de difenoles o de polifenoles que son comercializados en el campo de las resinas epoxi y que se prestan notablemente bien a una transformación en alfa-acetobutirolactonas en las condiciones del procedimiento ADAMS loc. cit.

Por procedimiento de obtención de polímeros de cloruro de vinilo estabilizados, se entiende un procedimiento que utiliza composiciones que contienen un homopolímero o un copolímero de cloruro de vinilo y diversos adyuvantes corrientemente utilizados para facilitar la utilización o para aportar propiedades particulares al objeto confeccionado.

Debe indicarse que la reacción también es realizable con las composiciones a base de cloruro de polivinilo que contienen diversos adyuvantes corrientemente utilizados para facilitar la utilización o para aportar propiedades particulares al objeto confeccionado.

Cualquier tipo de homopolímero de cloruro de vinilo puede convenir cualquiera que sea su modo de preparación: polimerización en masa, en suspensión, en dispersión o de cualquier otro tipo y cualquiera que sea su viscosidad intrínseca.

Numerosos copolímeros de cloruro de vinilo pueden ser igualmente estabilizados contra los efectos del calor por medios idénticos a los utilizados para los homopolímeros. Comprenden por ejemplo copolímeros obtenidos por copolimerización del cloruro de vinilo con otros monómeros que presentan un enlace etilénico polimerizable, por ejemplo el etileno, el estireno, los ésteres vinílicos, los ésteres acrílicos, el ácido o el anhídrido maléico, los ésteres maléicos.

Los copolímeros contienen habitualmente al menos 50% en peso de cloruro de vinilo. No obstante el procedimiento según la invención se aplica particularmente bien a los copolímeros que contengan al menos 80% en peso de cloruro de vinilo y cuyo otro monómero es el acetato de vinilo, el cloruro de vinilo. Estos copolímeros pueden emplearse solos o en mez-

cla con otros polímeros, principalmente con cloruros de polivinilo.

También se pueden estabilizar composiciones a base de cloruros de polivinilo sobreclorados cuyo contenido en cloro puede alcanzar 65-70% y que son muy sensibles a la degradación térmica cuando se les somete a temperaturas elevadas.

Los catalizadores que son sales de ácidos carbónicos de metales divalentes son preferentemente: las sales de calcio, de bario, de zinc, de plomo o de cadmio con ácidos alifáticos saturados o insaturados, o de ácidos aromáticos. Entre estas sales se pueden citar los acetatos, los diacetatos, los etil-hexanoatos, los octoatos, los estearatos, los oleatos, los lauratos, los palmitatos, los miristatos, los ricinoleatos, los benzoatos, los ftalatos. Se les emplea generalmente en forma de mezclas de dos de ellos, por ejemplo las sales de calcio y de zinc. Debe hacerse notar que para la fabricación de embalajes para alimentos o de botellas las sales de ácidos grasos de cadena larga con metales alcalinotérreos convienen particularmente bien en razón de su no toxicidad y de su acción lubricante. Los estearatos, los lauratos, los 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.

Los homopolímeros y los copolímeros utilizados pueden ser rígidos o flexibles. Cuando se utilizan polímeros rígidos se les pueden agregar agentes que modifiquen su resistencia al choque como por ejemplo los copolímeros butadieno/estireno o terpolímeros butadieno/estireno/acrilonitrilo corrientemente utilizados para mejorar propiedades mecánicas de los

polímeros. También se pueden agregar a las composiciones de la invención diversos adyuvantes tales como plastificantes, pigmentos, cargas, antioxidantes, agentes estabilizantes a la luz, etc.

5 El sistema catalítico puede ser modificado ventajosamente por adición a las sales metálicas de un compuesto epoxidado tal como el aceite de soja epoxidado.

10 El catalizador y los compuestos alfa-acil lactónicos pueden mezclarse entre sí o pueden incorporarse al polímero solo o en la mezcla de un polímero y adyuvantes. Los métodos conocidos en este campo pueden convenir para realizar la mezcla de los ingredientes. No obstante la homogeneización puede hacerse ventajosamente en un mezclador.

15 La reacción entre el polímero y el compuesto alfa-acil lactónico toma lugar a partir del momento en que se calienta por encima de 140°C.

20 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 cualquier técnica habitualmente utilizada para trabajar las composiciones de cloruro de polivinilo o de sus copolímeros, por ejemplo: inyección, extrusión, extrusión-soplado, calandrado, moldeado por rotación, etc...

25 De este modo se retarda la aparición de un amarilleamiento y se obtienen productos terminados transparentes, homogéneos y que no presentan exudación.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención.

EJEMPLOS 1 a 5

30 En un triturador cilíndrico de bolas se cargan los compuestos siguientes:

- 1.000 g de cloruro de polivinilo en polvo de índice de viscosidad igual a 80 (norma NF T 51 013), vendido bajo la denominación comercial LUCOVYL RS 8.000.

5 - 100 g de un copolímero de butadieno, de estireno y de metacrilato de metilo.

- 10 g de una cera lubricante a base de éster de colofano y comercializado bajo el nombre de CIRE E.

- 30 g de aceite de soja epoxidado.

10 - 3 g de un fosfito tri-nonilfenilo.

- 10 g de estearato de calcio.

- 7 g de estearato de zinc.

El triturador gira durante 15 horas sobre un mezclador de rodillos, la mezcla A que contiene se utiliza para los ensayos siguientes:

15 En recipientes de 250 cm³ que contienen algunas bolas de porcelana se cargan 57 g de la mezcla A y la cantidad del estabilizante estudiada. Se dejan girar los recipientes sobre mezclador de rodillos durante 15 horas, y a continuación se somete la mezcla obtenida a un calandrado entre cilindros
20 calentados a 180°C durante 3 minutos. La reacción entre el polímero y el compuesto alfa-acil lactónico se produce. Se obtienen así placas de las que se cortan probetas rectangulares de 10 x 20 mm que se colocan en estufa ventilada, cuya temperatura es de 180°C.

25 A continuación se cifra la coloración de las probetas mantenidas en la estufa durante duraciones más o menos largas. Se determina la coloración de las muestras según la escala Gardner por medio de un disco LOVIBOND que permite comparar estas coloraciones con las de las muestras tipo.

Duración en minutos - Temperatura 180°C	0	7	14	21
A - testigo sin lactona	7	8	8	8
1 - alfa-bencil butirolactona - 0,17 g (a)	0	0	0	1
2 - gamma-fenil-alfa-acetil butirolactona - 5 0,16 g (b)	0	0	0	1
3 - alfa-estearoil butirolactona - 0,15 g (c)	0	0	0	0,5
4 - alfa-bencil butirolactona - 0,10 g	0	0	0,5	1
5 - alfa-acetil butirolactona - 0,10 g	0	0	0	1

10 - (a) se ha preparado a partir de butirolactona y de benzoato de etilo según las condiciones de REPPE loc. cit.

- (b) se ha preparado a partir de óxido de estireno y de aceto acetato de etilo según las condiciones de ADAMS loc. cit.

15 - (c) se ha preparado a partir de butirolactona y de estearato de metilo según las condiciones de REPPE.

20 Se comprueba que las muestras que han reaccionado están mucho menos coloreadas en el transcurso de su preparación y tienen una estabilidad térmica mayor que la muestra A que no contiene compuesto lactónico.

EJEMPLOS 6 Y 7

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

- 800 g de cloruro de polivinilo.
- 25 - 200 g de un copolímero cloruro de vinilo/acetato de vinilo que contiene un grado de acetato de 15 %.
- 100 g de un copolímero de butadieno/estireno/
/metacrilato de metilo.
- 30 g de aceite de soja epoxidado.

- 5 g de CIRE E.
- 5 g de estearato de calcio.
- 2,5 g de estearato de zinc.

5 Se cargan en un recipiente 57 g de esta mezcla a la cual se añade el agente estabilizante estudiado y se preparan placas como en el ejemplo 1.

La reacción entre el polímero y los compuestos+ alfa-acil lactónicos se produce.

10 La estabilidad al calor medida en una estufa a 170°C da los resultados siguientes:

Duración en minutos - Temperatura 170°C	0	7	14	21
- testigo sin lactona	1	4	5	6
- acetil-2 butirolactona-0,10 g	0	0	1	3
- bencil-2 butirolactona- 0,20 g	0	0	1	2

15 EJEMPLO 8

Este ejemplo ilustra la estabilización al calor de un cloruro de polivinilo sobreclorado que tiene un grado del 65 % de cloro. Se prepara una mezcla de

- 1.000 g de este polímero
- 20 - 10 g de CIRE E
- 15 g de estearato de calcio
- 1,5 g de estearato de zinc

25 A 57 g de ésta mezcla se añaden 0,40 g de bencil butirolactona y se preparan entonces plaquetas de 2 mm de espesor sobre calandra a 190°C.

La reacción se produce.

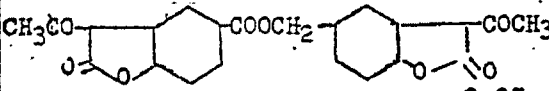
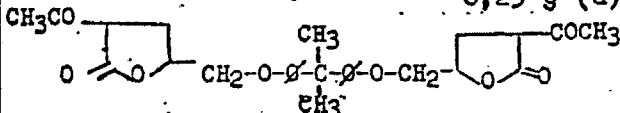
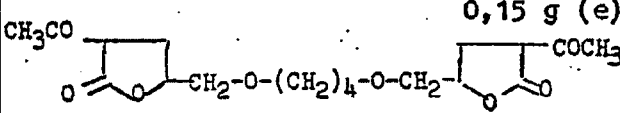
El estudio de la estabilidad en estufa a 180°C, da los resultados siguientes:

Duración en minutos	0	7	14
grado Gardner - testigo	11	13	18
grado Gardner - estabilizado	9	10	11

5 Se ve que en el caso del polímero sobreclorado, la acción del estabilizante se manifiesta durante más tiempo.

EJEMPLOS 9 A 11.

Estos ejemplos ilustran la reactividad estabilizante de dilactona sobre una composición a base de cloruro de polivinilo idéntica a la del ejemplo 1. La medida de esta actividad por la escala calorimétrica Gardner sobre muestras preparadas según éste ejemplo ha dado los resultados siguientes:

Duración en minutos	0	7	14	21
Testigo	7	8	8	8
 <p>0,25 g (d)</p>	0	0	0	1
 <p>0,15 g (e)</p>	0	0	0	1
 <p>0,15 g (f)</p>	0	0	0	1

20 d) se ha preparado por reacción de acetil acetato de etilo con el epoxi-3,4-ciclohexano carboxilato de epoxi-3,4 ciclohexil-metilo según las condiciones de ADAMS loc.cit.

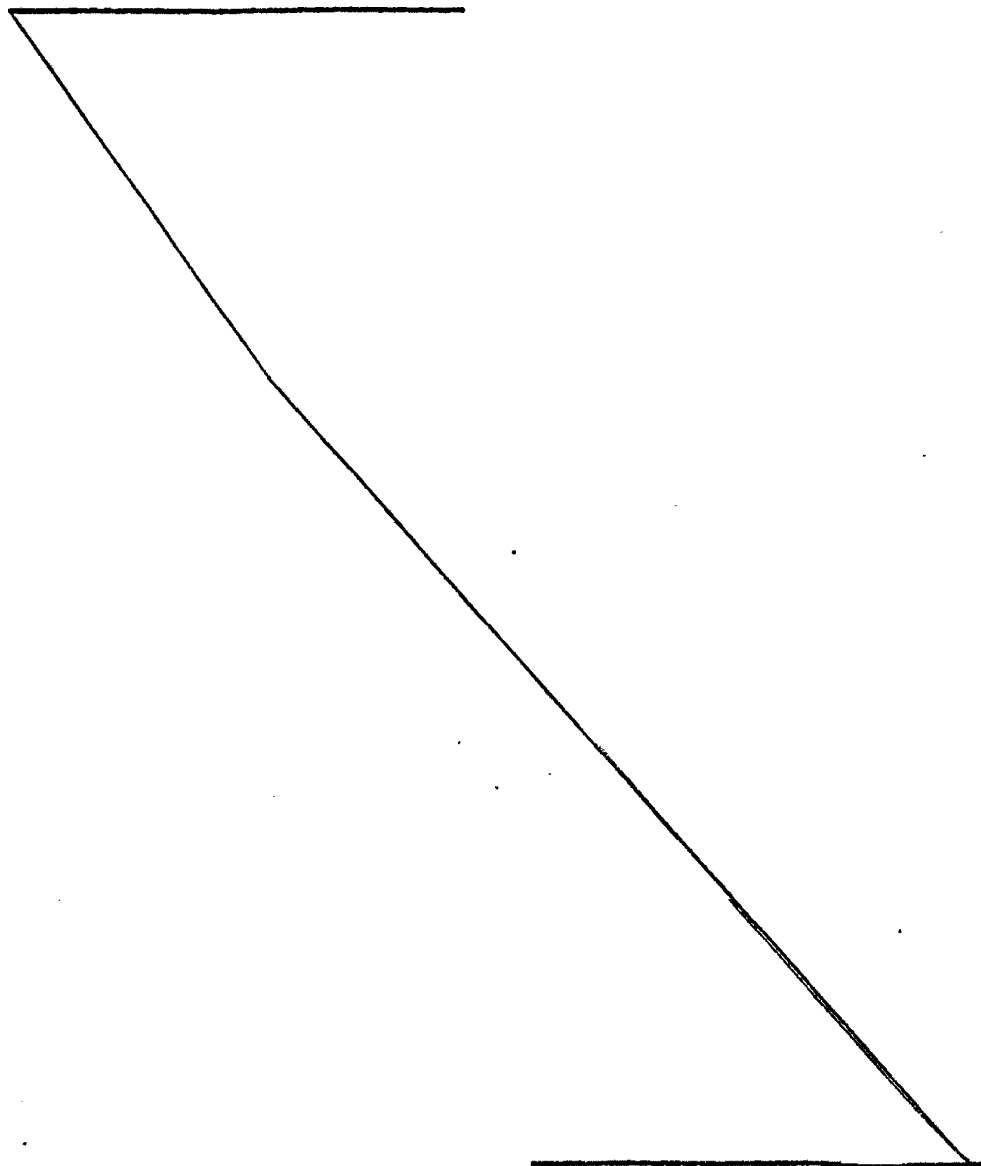
e) se ha preparado según ADAMS, a partir de acetil acetato de etilo y del éter diglicídico del bis(hidroxi-4 fenil)-2,2 propano.

25 f) se ha preparado a partir de acetato de etilo y del éter diglicídico del buteno diol-1,4.

Los productos que sirven para la preparación de estos compuestos son comercializados en el campo de las resinas epoxi.

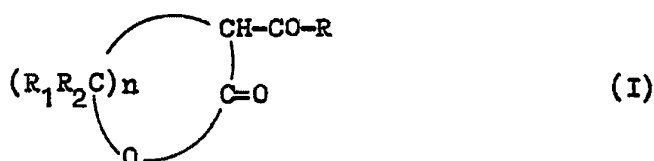
5

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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)polí-
meros de cloruro de vinilo estabilizados termicamente, carac-
terizado porque se hace reaccionar el citado polímero en pre-
5 sencia de 0,1 a 5 % de un catalizador constituido por una o
varias sales de ácidos carboxílicos de metales disolventes con
0,05 a 5 % de un compuesto orgánico de fórmula general:



10 en la que R representa un radical alifático de 2 a 30 átomos
de carbono o un radical aromático, n representa un número en-
tero de 2 a 6, R₁ y R₂, idénticos o diferentes, pueden repre-
sentar átomos de hidrógeno, un radical alquilo, arilo o una
cadena hidrocarbonada que puede comprender heteroátomos y/o
agrupamientos funcionales, los radicales R₁ y R₂ de dos átomos
15 de carbono vecinales pueden formar en conjunto un radical al-
quileno divalente, saturado o insaturado para formar un ciclo
pegado al ciclo lactónico.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque el polímero es un homopolímero de clo-
20 ruro de vinilo o un copolímero obtenido por copolimerización
de cloruro de vinilo con uno o varios monómeros con insatu-
ración etilénica, siendo la proporción de cloruro de vinilo
en el copolímero igual o superior al 50 % en peso.

3.-Procedimiento según la reivindicación 1,
25 caracterizado porque el polímero es un copolímero cuya pro-
porción en peso de cloruro de vinilo copolimerizado es supe-
rior al 80 % en peso.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1,

caracterizado porque el catalizador es uno de los pares de sales de ácidos orgánicos de calcio y de zinc o de bario y de cadmio.

5 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto lactónico responde a la fórmula general (I) en la que $n = 2$.

6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el compuesto lactónico comprende uno o dos agrupamientos alfa-acil butirolactona.

10 7.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el compuesto lactónico posee uno o dos grupos alfa-acetil butirolactona o alfa-bencil butirolactona.

15 8.- Procedimiento para la obtención de (co)polímeros de cloruro de vinilo estabilizados termicamente, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14-10-76

RHONE-POULENC INDUSTRIES

J M GOMEZ ACEDO

Y. P.

