

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



ESPAÑA

18	ES	11	NUMERO	460.175	19	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION			

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	76/20180		28 de Junio de 1.976		Francia.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	52	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			P08 K;C08F		

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

71	SOLICITANTE (S)
	RHONE-POULENC INDUSTRIES.

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

72	INVENTOR (ES)
	Michel GAY.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	Don José Miguel Gómez-Acebo y Pombo.

La presente invención tiene por objeto un procedimiento para la obtención de composiciones a base de polímero de cloruro de vinilo estabilizadas al calor.

5. El empleo de diversos compuestos orgánicos conjuntamente con sales orgánicas de metales para estabilizar composiciones a base de polímero de cloruro de vinilo es conocido.

10. Se ha encontrado que se puede completar la prevención de la degradación térmica con agentes estabilizantes todavía no conocidos, mejorando al mismo tiempo la estabilización térmica, lo que se traduce por el alargamiento de la duración del tratamiento térmico antes de que aparezcan coloraciones amarillas u oscuras importantes. Estas mejoras consisten en el empleo de composiciones a base de polímeros de cloruro de vinilo que se caracterizan porque contienen con respecto al peso del polímero.

15. a) de 0,1 a 5 % en peso de uno de los cuatro pares de sales orgánicas de metales siguientes: Ca-Zn, Ca-Cd, Ba-Zn ó Ba-Cd,

b) de 0,05 a 1 % en peso de un poliol,

20. c) de 0,05 a 5 partes en peso de un compuesto orgánico de fórmula general:



25. en la que R_1 y R_3 , que pueden ser idénticas o diferentes, representan:

- un radical alquilo o alquenilo lineal o ramificado, que tiene hasta 36 átomos de carbono,

30. - un radical aralquilo que tiene de 7 a 36 átomos de carbono,

- un radical arilo ó cicloalifático que tiene menos de 14 átomos de carbono, pudiendo eventualmente comprender los radicales cicloalifáticos uniones dobles carbono-carbono.

5 Estos radicales pueden ser sustituido o nó, por ejemplo por átomos de halógeno ó por los radicales arilos o cicloalifáticos, por radicales metilo ó etilo; pueden también ser modificados por la presencia de uno o varios encadenamientos -O-, $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-$, -CO-, en la cadena alifática; pueden representar en conjunto un radical alquileno divalente de 2 a 5 átomos de carbono, que comprende eventualmente un átomo de oxígeno o de nitrógeno.

15 R_2 representa: - un átomo de hidrógeno
- un radical alquilo o alquenilo, que tiene hasta 36 átomos de carbono y que pueden comprender encadenamientos -O-, $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-$, -CO-
- un radical de fórmula $-\text{CO}-R_4$,
 R_4 que representa un radical alquilo que tiene de 1 a 36 átomos de carbono ó un radical arilo,

20 - un radical de fórmula $-\text{CH}(\text{CO}-R_1)(\text{CO}-R_3)$,
 $-\text{R}_5$ $-\text{CH}(\text{CO}-R_1)(\text{CO}-R_3)$, R_5 representa un radical alquilo que tiene de 1 a 36 átomos de carbono.

Los radicales representados por los símbolos R_1 , R_2 y R_3 son además tales, que:

25 - para R_1 y R_3 el átomo de carbono ligado al grupo carbonilo esté exento de insaturación etilénica ó carbonilo,

- para R_1 ó R_3 el átomo de carbono ligado al grupo carbonilo esté exento de insaturación aromática.

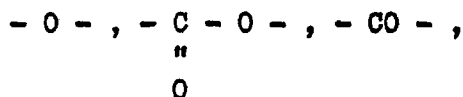
Uno de los radicales R_1 ó R_3 puede representar un átomo de hidrógeno.

R_1 y R_2 representan en conjunto un radical bivalente elegido entre los radicales siguientes:

- 5 - un radical alquileo ó alquilenilo, lineal ó ramificado que tiene hasta 36 átomos de carbono,
- un radical aralquileo que tiene de 7 a 36 átomos de carbono,
- 10 - un radical arileno ó cicloalifático que tiene menos de 14 átomos de carbono, pudiendo eventualmente comprender los radicales cicloalifáticos uniones dobles carbono-carbono.

15 Estos radicales pueden ser sustituidos ó no, por ejemplo por átomos de halógeno ó, para radicales arilos ó cicloalifáticos, por radicales metilos ó etilo.

Los radicales anteriormente enumerados pueden también ser modificados por la presencia en la cadena alifática de uno ó varios encadenamientos:



20 El sistema estabilizante indicado más arriba puede además contener un compuesto epoxidado como por ejemplo aceite de soja epoxidado en una proporción comprendida entre 0 y 8% con respecto al polímero.

25 La adición de este compuesto mejora todavía la estabilización térmica.

5 Por composición a base de cloruro de polivinilo, se entiende composiciones que contienen un homopolímero ó un copolímero de cloruro de vinilo y diversos adyuvantes corrientemente utilizados para facilitar la realización ó para aportar propiedades particulares al objeto moldeado ó trabajado.

10 Todo tipo de homopolímero de cloruro de vinilo puede resultar conveniente cualquiera que sea su forma de preparación: polimerización en masa, en suspensión, en dispersión ó de cualquier otra forma, y cualquiera que sea su viscosidad intrínseca.

15 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 una anión etilénica polimerizable, por ejemplo cloruro de vinilideno, etileno, ésteres acrílicos, estireno, ésteres vinílicos, ácido ó anhídrido maléico, ésteres maléicos.

20 Los copolímeros contienen habitualmente al menos el 50% en peso de cloruro de vinilo. Sin embargo el procedimiento según la invención se aplica particularmente bién a los copolímeros que contienen al menos el 80% en peso de cloruro de vinilo y cuyo otro monómero es acetato de vinilo, cloruro de vinilideno.

25 Las composiciones destinadas a la obtención de objetos conformados rígidos comprenden generalmente modificadores de resistencia al choque, y eventualmente pigmentos, cargas, lubricantes etc., además del polímero y de los estabilizantes.

Antioxidantes, estabilizantes "luz" ó UV pueden también ser añadidos en las composiciones.

5 Los estabilizantes constituidos de sales orgánicas de metales utilizados en las formulaciones según la invención son esencialmente sales de calcio, bario, cinc ó cadmio de ácidos orgánicos alifáticos ó de ácidos grasos, saturados ó no, sustituidos ó no. Pero se prefieren las asociaciones de sales de calcio y de cinc por su no toxicidad. Entre las sales corrientemente utilizadas se puede citar los acetatos, 10 diacetatos, estearatos, oleatos, lauratos, palmitatos, benzoatos, hidroxietearatos, etil-2 hexanoatos.

Se les emplea en forma de pares tales como: calcio/cinc, bario/cadmio, calcio/cadmio ó bario/cinc, en proporciones comprendidas entre 0,1 y 5% en peso con respecto al 15 polímero.

Estos pares de sales metálicas pueden estar eventualmente asociados a un mercáptido de orgánostaño.

20 Todos los polioles pueden resultar convenientes. Sin embargo se preferirá compuestos alifáticos que tienen al menos 2, y preferentemente 4, grupos hidróxilos. Los compuestos ciclánicos que comprenden como sustituyente al menos dos funciones alcohol primario pueden también resultar convenientes.

25 Se obtienen resultados particularmente interesantes con los polioles siguientes: D-Xilitol - D-Sorbitol - D-Manitol - diglicerol - (r-hidroxi 3,3,5,5-tetrahidroximetil-tetrahidropirano) - isocianurato de trihidroxietilo - alcohol polivinílico - trimetilolpropano - trimetiloletano - tetrame

tilolciclohexanol - ácido quínico - adonitol - α -metilglucosido - glicerina.

5 Todos los compuestos β dicétonicos que responden a la definición anterior pueden resultar convenientes aunque sean utilizados solos ó en mezcla.

Entre los compuestos que presentan un interés más particular, se puede citar: benzoil acetona, lauroil benzoil metano, miristoil benzoil metano, palmitol benzoil metano, estearoil benzoil metano, behenoil benzoil metano, dilauroil metano, dimiristoil metano, dipalmitoil metano, distearoilmetano, dibehenoil metano, lauroilmiristoil metano, lauroilparmitoil metano, lauroilparmitoil metano, lauroilestearoil metano, lauroilbenoil metano, miristoilpalmitoil metano, miristoilestearoil metano, miristoilbehenoil metano, palmitoilestearoil metano, palmitoilbehenoil metano, estearoilbehenoil metano, fenil-1 triacontano diona-1-3, acetiltetralona, palmitoiltetralona, estearoiltetralona, palmitoilciclohexanona, estearoilciclohexanona, (parametoxibenzoil) estearoil metano.

15
20 Estos compuestos son utilizados en proporciones comprendidas entre 0,05 y 5% en peso con respecto al PVC preferentemente entre 0,1 y 1%.

25 La preparación de las composiciones según la invención, puede ser hecha por cualquier procedimiento conocido. Los diferentes estabilizantes pueden mezclarse al plastificante ya sea individualmente ó bién después de haberse mezclado entre sí y después incorporados en el polímero. Todos los métodos usuales conocidos en este campo pueden convenir para realizar la mezcla de los ingredientes. Sin embargo la homogenización de la composición puede ser hecha ventajosamente por me-

dio de un mezclador de rodillos y se puede operar a una temperatura tal que la masa sea fluida, lo que facilita el mezclado. Esta temperatura puede ser por ejemplo del órde de 100°C.

5 Las composiciones pueden ser realizadas según todas las técnicas habitualmente utilizadas para trabajar las composiciones de PVC, por ejemplo por extrusión, por inyección, por calandrado, por moldeo, por rotación, por impregnado ó por depósito sobre un soporte antiadherente ó no, por extrusión-insuflación.

10 La asociación de un estabilizante β -dicetónico, de pares estabilizantes metálicos y de poliol permite retardar la aparición del amarilleo durante todo el espacio de tiempo de la realización, y en particular en caso de estacionamiento de la materia en el aparato de realización.

15 El interés de las asociaciones de estabilizantes según la invención es particularmente acentuado cuando el par de sales metálicas elegidas es el par calcio/zinc, tanto desde el punto de vista de eficacia como estabilizante al calor como desde el punto de vista de no toxicidad.

20 Los ejemplos siguientes ilustran la invención.

EJEMPLOS 1 A 20

=====

Se prepara una composición A que puede ser utilizada en particular para la extrusión-insuflado de botellas.

Se mezclan un triturador de bolas:

25 - 2.000 g de PVC en polvo, que tienen un índice de viscosidad igual a 80 (norma NF t 51 013), obtenido por po-

polimerización de cloruro de vinilo en suspensión en agua, y vendido bajo la denominación comercial LUCOVYL RS 8.000,

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

- 20 g de un lubricante que es una cera a base de éster de colofano y que es comercializado bajo la marca Cire E.,

- 10 g de esterato de calcio

- 14 g de estearato de cinc,

- 60 g de aceite de soja epoxidado,

- 6 g de un fosfito de trinonilfinilo.

Se deja girar sobre rodillos durante 15 horas,

En 20 contenedores de 250 cm³ que contienen algunas bolas de porcelana se cargan 56 g de esta composición y respectivamente:

1	Testigo : Composición A tal cual
2	sorbitol : 0,15 g
3	manitol : 0,15 g
20	4 benzoilacétona : 0,15 g
5	" " + D-Sorbitol : 0,15 g
6	" " + D-Manitol : 0,15 g
7	" " + glicerina : 0,30 g
8	" " + diglicerol : 0,40 g
25	9 " " + trimetilolpropano : 0,45 g
10	" " + trimetiloletano : 0,40 g
11	" " + tetrametilolciclohexanol : 0,45 g
12	" " + ácido quínico : 0,15 g
13	" " + 2,92 g solución al 25% en metanol de alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado.

	14	estéaroilacetofenona : 0,30 g
	15	" + D-Sorbitol : 0,15 g
	16	" + D-Manitol: 0,15 g
	17	" + diglicerol: 0,40 g
5	18	estearoilacetona : 0,25 g
	19	" + D-Sorbitol : 0,15 g
	20	" + diglicerol : 0,40 g
	<p>Se deja girar en el mezclador de rodillos durante 15 horas, y se obtiene así composiciones homogéneas.</p>	
10	<p>A partir de estas composiciones, se preparan, por medio de una calandria calentada a 180°C, placas de 2,5 mm de espesor (el tiempo de conformado a 180°C es de 3 minutos aproximadamente).</p>	
15	<p>Se cortan en estas placas probetas rectangulares de 10 X 20 mm que se colocan en una estufa ventilada a 180°C durante espacios de tiempo variables.</p>	
	<p>A continuación, se determina la coloración de las muestras según la escala Gardner, con ayuda de un disco Lovibond.</p>	
20	<p>Se obtiene los resultados siguientes:</p>	

Composiciones	Indice de coloración al cabo de X mn											
	0	7	14	21	28	35	42	56	70	84	98	
1	8	9	10	11	11	11	negro					
2	10	13	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
3	10	13	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
4	1	1	1,5	3	5	negro						
5	1	2	2	3	4	4	4	6	10	13	15	
6	1	1,5	2	3	4	4	4	5	9	13	15	
7	1	1	1,5	1,5	3	5	9	negro				
8	1	1	1,5	1,5	2	3	4,5	6	8	12	14	
9	1	1	1	1,5	2	3	4,5					
10	1	1	1	1,5	2	3	5					
11	1	1,5	2	2	3	4	5	6	8	11	12	
12	1,5	1,5	2	3	3	4	5	7				
13	1	1	1	1,5	2	4	6	10	11	13	14	
14	1	1	1	1,5	3	5						
15	1	2	3	3	4	4	4	4	10	13	15	
16	1	1,5	3	3	4	4	4	4	9	13	15	
17	1	1	1,5	2	3	3,5	5	6	8	12	14	
18	1	1	1	1,5	2	3						
19	1	2	3	3	4	4	4	5	10	13	14	
20	1	1	1,5	2	4	4	7	8	12	14	14	

EJEMPLOS 21 a 24

=====

Se prepara una composición B de la misma manera que la composición A descrita en el ejemplo a y con los mismos componentes. Los estabilizantes son:

- Estearato de calcio : 8 g
- Estearato de cinc : 4 g
- Aceite de soja epoxidado: 60 g
- Fosfato de trinonilfenilo: 6 g

En cuatro contenedores 250 cm³ que contienen algunas bolas de porcelana se cargan 56 g de esta composición B y, respectivamente:

21 testigo : composición B tal cual

22 benzoinacetona : 0,15 g

23 " " + 15 g de D-Xilitol

24 " " + 0,6 g de solución al 25% en alcohol metílico de alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado.

El ensayo de resistencia térmica es efectuado como anteriormente pero a 185°C.

Se obtiene los resultados siguientes:

Composiciones	Índice de coloración al cabo de X mn									
	0	10	15	20	30	35	45	55	65	70
21	9	10	11	12	15	negro				
22	1	3	5	9	oscuro negro					
23	1	2	3	3	6	12	13	13	14	negro
24	1	3	5	9	13	15	15	negro		

EJEMPLOS 25 a 42
=====

Se prepara una composición C de la misma manera que la composición A descrita en el ejemplo 1 con los componentes siguientes:

- 2.000 g de PVC obtenido por polimerización en masa que tiene un índice de viscosidad de 95, vendido bajo la marca LUCOVYL GB 9 550,

- 780 g de ftalato de dioctilo,
- 10 g de estéarato de calcio,
- 5 g de estearato de cinc.

5 En 18 contenedores de 250 cm³ que contienen algunas bolas de vidrio, se cargan 70 g de la composición C y respectivamente:

25	testigo :	composición C tal cual
26	xilitol :	0,1 g
27	sorbitol :	0,1 g
10 28	manitol :	0,1 g
29	estearoilacetofenona :	0,25 g
30	"	" + D-Xilitol : 0,03 g
31	"	" + D-Xilitol : 0,07 g
32	"	" + D-Xilitol : 0,10 g
15 33	"	" + D-Xilitol : 0,15 g
34	"	" + D-Xilitol : 0,20 g
35	"	" + D-Xilitol : 0,30 g
36	"	" + D-Sorbitol : 0,10 g
37	"	" + D-Manitol : 0,1 g
20 38	"	" + D-diglicerol : 0,15 g
39	"	" + Adonitol : 0,10 g
40	"	" + 0,97 g solución al 25% en metanol de alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado
41	"	" + 4-hidroxi 3,3,5,5-tetrahidroximetil tetrahidropirano : 0,2 g
25 42	"	" + -metilglucosido : 0,1 g

Se obtiene una lámina por calandrado a 160°C (tiempo de trabajo a esta temperatura: 3 minutos aproximadamente).

5 El ensayo de resistencia térmica es efectuado como anteriormente a 180°C.

Se obtiene los resultados siguientes:

Composiciones	Indice de coloración al cabo de X mm									
	0	7	15	25	35	45	55	65	75	80
25	0	3	8	negro						
10 26	0	7	9	10	10	11	14	14	16	18
27	0	5	9	9	9	9	9	10	14	18
28	0	5	9	9	9	9	10	11	15	18
29	0	0	0	0	negro					
31	0	0	0	1	1	2	6	10	13	oscuro
15 32	0	0	0	1	1	2	2	3	9	16
33	0	0	1	2	3	4	4	5	6	7
34	0	0	1	2	3	4	4	4	4	5
35	0	2	3	3	3	5	5	9	12	16
36	0	0	0	1	1	1	1	2	9	16
20 37	0	0	0	0	1	1	2	2	10	18
38	0	0	0	1	2	5	12	12	16	oscuro
39	0	0	0	1	1	4	oscuro			
40	0	0	0	2	5	12	16	oscuro	negro	
41	0	0	0	1	2	4	15	oscuro	negro	
25 42	0	0	1	4	oscuro	negro				

EJEMPLOS 43 a 45

Se prepara una composición D como para la composición C pero sustituyendo peso por peso, el estearato de calcio por el estearato de bario, y se opera como anteriormente.

5

Se obtiene las composiciones siguientes:

43	testio : composición D tal cual
44	estearoilacetofenona : 0,2 g
45	estearoilacetofenona : 0,2 g + D-Xilitol : 0,1 g

Se obtienen los resultados siguientes:

10

Composiciones	Indice de coloración al cabo de X mm									
	0	7	15	25	35	45	55	65	75	80
43	0	6	8	negro						
44	0	0	0	man- chas negro negras						
45	0	0	0	0	1	1	2	2	8	14

15

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

5. 1.- Procedimiento para la obtención de (co)polímeros a base de cloruro de vinilo, estabilizados térmicamente por reacción de dicho polímero con 0,1 a 5 % en peso, de uno de los cuatro pares de sales orgánicas de los metales siguientes: Ca-Zn, Ca-Cd, Ba-Zn ó Ba-Cd, y con 0,05 a 5 partes en peso, de un compuesto orgánico de fórmula general:



10. en la que R_1 y R_3 , que pueden ser idénticos o diferentes, representan:

- un radical alquilo o alquenilo lineal o ramificado, que tiene hasta 36 átomos de carbono,

15. - un radical aralquilo que tiene de 7 a 36 átomos de carbono,

20. - un radical arilo o cicloalifático que tiene menos de 14 átomos de carbono, pudiendo comprender eventualmente los radicales cicloalifáticos uniones dobles carbono-carbono; estos radicales pueden estar sustituidos o no, por ejemplo por átomos de halógeno o por radicales arilos o cicloalifáticos, por radicales metilo o etilo; pueden también ser modificados por la presencia de uno o varios encadenamientos -O-, $\overset{\text{O}}{\parallel}$ -C-O-, -CO-, en la cadena alifática; pueden representar

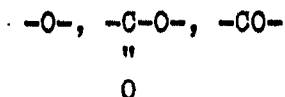
25. en conjunto un radical alqueno divalente de 2 a 5 átomos de carbono, que comprende eventualmente un átomo de oxígeno o de nitrógeno.

- R_2 representa: - un átomo de hidrógeno

30. - un radical alquilo o alquenilo, que tiene hasta 36 átomos de carbono y que puede comprender

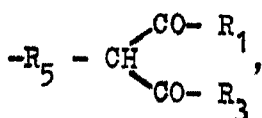
modificados por la presencia de uno ó varios encadenamientos
 -O- , -C-O- , -CO- , en la cadena alifática; pueden representar
 "
 0
 en conjunto un radical alquileo divalente de 2 a 5 átomos de
 carbono, que comprende eventualmente un átomo de oxígeno ó
 de nitrógeno.

5
 - R_2 representa: - un átomo de hidrógeno
 - un radical alquilo ó al-
 quenilo, que tiene hasta 36 átomos de carbono y que puede com-
 prender encadenamientos:



- un radical de fórmula
 -CO-R_4 , R_4 que representa un radical alquilo que tiene de 1 a
 36 átomos de carbono ó un radical arilo,

- un radical de fórmula -----



- R_5 representa un radical
 alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; los radicales
 representados por los símbolos R_1 , R_2 y R_3 son además tales
 que:

20
 - para R_1 y R_3 , el átomo de
 carbono ligado al grupo carbonilo esté exento de insaturación
 etilénica ó carbonilo,

- para R_1 ó R_3 , el átomo de
 carbono ligado al grupo carbonilo esté exento de insaturación
 aromática,

25
 - uno de los radicales R_1
 ó R_3 puede representar un átomo de hidrógeno,

- R_1 y R_2 representan en
 conjunto un radical bivalente elegido entre los siguientes

