



Concedido al Fideicomisario de la
Comisión de Inven-
tarios de la Oficina de
Patentes de España en
virtud de la Memoria
tenido de la Memoria de
patente.
- 6 NOV. 1978

11	NUMERO	460.176	10	A1
21				
22	FECHA DE PRESENTACION			

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	76/20181		28 de Junio de 1.976		Francia.
	77/3086		28 de Enero de 1.977		Francia.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	81	CLASIFICACION INTERNACIONAL	82	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08L		

54	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 GAY.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	Don José Miguel Gómez-Acebo y Pombo.

5 La presente invención tiene por objeto un procedimiento para la obtención de composiciones plastificadas y estabilizadas a base de poli (cloruro de vinilo) - PVC -, destinadas en particular a la obtención de objetos conformados transparentes.

Numerosos documentos mencionan composiciones a base de PVC plastificadas y estabilizadas contra las degradaciones térmicas causadas por la propia realización de la composición ó consecutivas a un empleo a temperatura elevada.

10 Es conocido, según la patente USA 2.711.401, que el empleo de una mezcla de poliol y de sales orgánicas de metales polivalentes permite retardar el amarilleo de objetos conformados sometidos al calor.

15 Se han encontrado por lo demás según las patentes USA 3.003.998, 3.003.999 y 3.004.000, estabilizantes no tóxicos que pueden utilizarse para el embalaje de productos alimenticios, a base de mezcla de sales de ácidos grasos de magnesio, cinc, calcio con un poliol. Estas mezclas no permiten sin embargo obtener la transparencia exigida para algunas aplicaciones.

20 La patente francesa 1.435.882 propone la asociación de una sal orgánica de metal alcalino y de un ester cetoacético ó del ácido dehidroacético. Sin embargo, la estabilización obtenida está lejos de ser satisfactoria.

25 La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de composiciones que no comprenden producto tóxico, que conducen a objetos conformados transparentes, sin coloración y cuyo tratamiento térmico a 180°C durante más de 1 hora no modifica sensiblemente el color inicial.

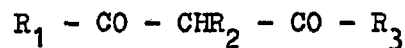
Estas composiciones se caracterizan porque comprenden para 100 partes en peso de PVC:

a) 5 a 120 partes en peso de un plastificante usual del PVC,

5 b) 0,1 a 5 partes en peso de un par de sales de ácidos orgánicos del calcio y del cinc,

c) 0,03 a 1 parte en peso de un poliol líneal que tiene al menos cuatro funciones hidróxilo, de las cuales una al menos es una función alcohol primario,

10 d) 0,05 a 5 partes en peso de un compuesto orgánico de fórmula general:



en la que R_1 y R_3 , que pueden ser idénticos ó diferentes, representan:

15 - un radical alquilo ó alqueniilo líneal ó ramificado, que tiene hasta 36 átomos de carbono,

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

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

Estos radicales pueden sustituirse ó no, por ejemplo por átomos de halógenos ó por radicales arilos ó cicloalifáticos, por radicales metilo ó etilo; pueden también modificarse

por la presencia de uno ó varios encadenamientos -O-, -C-O-, -CO-,
 "
 O

en la cadena alifática; pueden representar 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 alquenoilo,
 que tiene hasta 36 átomos de carbono y que puede comprender encadenamientos -O-, -C-O-, -CO-

"
 O

- un radical de fórmula -CO- R_4 ,

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

- un radical de fórmula -----

- R_5 - CH $\begin{matrix} \diagup \text{CO} - R_1 \\ \diagdown \text{CO} - R_3 \end{matrix}$, R_5 representa un radical alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.

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

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

20 - 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 pueden representar un átomo de hidrógeno.

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

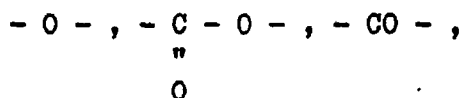
- un radical alquileno ó alquenileno, lineal ó ramificado que tiene hasta 36 átomos de carbono,

- un radical aralquileno que tiene de 7 a 36 átomos de carbono,

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

10 Estos radicales pueden estar sustituidos ó no, por ejemplo por átomos de halógeno ó, para radicales arilos ó cicloalifáticos, por radicales metilo ó etilo.

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



15 El sistema estabilizante indicado anteriormente 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. La adición de este compuesto mejora todavía la estabilidad térmica.

20 Por composiciones a base de PVC, se entienden esencialmente composiciones cuyo polímero es un homopolímero obtenido preferentemente por un procedimiento en masa ó en suspensión.

25 Sin embargo polímeros obtenidos por otros procedimientos ó que comprenden fracciones menores inferiores por ejemplo al 20% de otros monómeros etilénicamente insaturados copoli-

merizados con el cloruro de vinilo, entran en el campo de aplicación de la invención. Dichos comonomeros pueden ser por ejemplo: cloruro de vinideno, ésteres vinílicos ó maléicos ó etileno.

5 Por plastificantes usuales del PVC se entiende todos los plastificantes que son habitualmente utilizados para plastificar el PVC. Dichos plastificantes se describen en "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", volumen 14, páginas 396 a 400, editor: Interscience Publishers de 1.964. Son esencialmente ftalatos, fosfatos, ésteres de diácidos alifáticos
10 ó, eventualmente poliésteres.

Cuatro pares de sales orgánicas de metales son particularmente interesantes por su efecto estabilizante: las sales de calcio ó de bario utilizadas conjuntamente con las sales de calcio ó de cinc; el par bario-cadmio se considera como el
15 más eficaz. Sin embargo se ha encontrado que se obtiene resultados al menos equivalentes sustituyendo en las composiciones según la invención, el par calcio-cinc al par bario-cadmio. Además, la ausencia de toxicidad de las sales de calcio y de cinc hace preferir este último par de metales.

20 Los aniones de estas sales se eligen preferentemente entre los ácidos orgánicos alifáticos y aromáticos ó los ácidos grasos, saturados ó no, sustituidos ó no. Entre las sales corrientemente utilizadas se puede citar: los acetatos, diacetatos, estearatos, oleatos, laureatos, palmitatos, benzoatos, hidroxistearatos ó etil-2 hexanoatos.
25

Numerosos polioles han sido propuestos para aumentar la estabilización del PVC y particularmente los polioles que tienen más de dos y menos de nueve grupos hidróxilos y que tienen un punto de ebullición superior a 120°C, tales como glicol, glicerol, sorbitol, pentaeritritol (patente USA 2.711.401).
30

La Patente Francesa 1.435.882 pone de manifiesto, especialmente según el cuadro 6 resultados, que el empleo conjunto de un estabilizante orgánico tal como un éster cetoacético y de un poliol tal como manitol, sorbitol, pentaeritritol, depentaeritritol ó tripentaeritritol, conduce a una mala estabilización térmica del PVC.

Ahora bién se ha encontrado que se obtenía un aumento muy importante de la estabilización térmica añadiendo al sistema estabilizante: par de sales metálicas - compuestos β -dicetonicos, de 0,03 a 1, y preferentemente de 0,1 a 0,25 partes por 100 partes en peso de PVC, de uno de los tres polioles siguientes: D-Xilitol, D-Sorbitol, D-Manitol. La elección de la cantidad de poliol es crucial y depende de la cantidad de compuesto β -dicetónico y el par calcio-cinc utilizados.

La adición de estos polioles no colorea los objetos conformados obtenidos y prolonga considerablemente la estabilización térmica impidiendo el amarilleo. Además, estos polioles no son tóxicos.

Todos los compuestos β -dicetónicos que responden a la definición anterior pueden convenir aunque se utilicen solos ó en mezcla. Entre los compuestos que presentan un interés más particular, se puede citar: benzoil acetona, lauroil benzoil metano, miristoil benzoil metano, palmitoil benzoilmetano, estearoilbenzoilmetano, behenoil benzoilmetano, dilauroilmetano, dimiristoilmetano, dipalmitoilmetano, diestearoilmetano, dibehenoilmetano, lauroilmiristoilmetano, lauroilpalmitoil metano, lauroilestearoilmetano, lauroilbehenoilmetano, miristoilpalmitoilmetano, miristoilestearoilmetano, miristoilbehenoilmetano, palmitoilestearoilmetano, palmitoilbehenoilmetano, estearoilbehenoilmetano, fenil-1 triacontanediona-1-3, acetiltetralona, palmitoiltetralona,

esteariltetralona, palmitoilciclohexanona, estearoilciclohexanona, (parametoxibenzoil) estearoilmetano.

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

Diversos adyuvantes pueden añadirse en las composiciones como por ejemplo antioxidantes, estabilizantes "luz" ó OV, aditivos que facilitan la realización como los lubricantes. Hay que tener una gran atención en la elección de estos adyuvantes para no correr el riesgo de perjudicar la estabilidad térmica. Así pues se ha comprobado que los lubricantes que comprenden radicales hidróxilos libres no presentarán efecto nefasto frente a la estabilidad térmica: se preferirá compuestos del tipo monoestearato de glicerol ó de propilenoglicol.

La preparación de las composiciones según la invención puede hacerse por cualquier procedimiento conocido. Los diferentes estabilizantes pueden mezclarse al plastificante ya sea individualmente ó bien después de haberse mezclado entre sí, y después incorporados en el polímero. Todos los métodos usuales conocidos en este campo pueden resultar convenientes para realizar el mezclado de los ingredientes. Sin embargo la homogenización de la composición puede ser hecha ventajosamente por medio de un mezclador de rodillos y se puede operar a una temperatura tal que la masa sea fluída, lo que facilita el mezclado.

Las composiciones pueden ser puestas en práctica según todas las técnicas habitualmente utilizadas para trabajar las composiciones de PVC plastificadas, por ejemplo por extrusión, por inyección, por calandrado, por moldeo, por rotación, por impregnado ó por depósito sobre un soporte antiadherente ó no.

La asociación del par estabilizante calcio-cinc, de un compuesto β -cetónico y de sorbitol, manitol ó silitol presenta una actividad estabilizante muy importante, lo que permite disminuir las cantidades puestas en juego de estos diversos productos. Se limitan así los riesgos de coloración inicial ó de fenómenos que perjudican la transparencia. Además se puede trabajar en ausencia de adyuvantes corrientemente utilizados en las formulaciones plastificadas de PVC como por ejemplo los fosfitos ó las mezclas epoxidadas de ésteres de ácidos grasos (aceite de soja epoxidado). Es así posible, por una elección juiciosa de los productos utilizados, obtener composiciones muy estabilizadas y que pueden obtener el consentimiento alimenticio.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención.

EJEMPLOS 1 a 6

=====

Se mezcla en un triturador de bolas:

- 2.000 g de PVC en polvo que tiene un índice de viscosidad de 95 (normas NPT 51 013) obtenido por polimerización en masa y vendido bajo la denominación comercial LUCOVYL GB 9 550.
- 780 g de ftalato de dioctil
- 10 g de estearato de calcio,
- 5 g de estearato de cinc.

Se deja girar en rodillos durante 15 horas.

En 6 contenedores de 250 cm³, que contienen algunas bolas de porcelana, se cargan:

- 70 g de la mezcla obtenida anteriormente
- 0,25 g de estearoilbenzoilmetano.

- y respectivamente 0,07 - 0,10 - 0,15 y 0,20 g de xilitol, 0,10 g de D-Sorbitol 0,1 g de D-Manitol.

5 Se deja girar en el mezclador de rodillos durante 15 horas y se obtienen así las composiciones homogéneas B, C, D, E, F, G.

10 A partir de estas composiciones así como de la composición A, se prepara por medio de una calandria calentada a 160°C (tiempo de contacto a esta temperatura: 3 minutos) placas de 2,5 mm. de espesor.

Se cortan en estas placas probetas rectangulares de dimensiones 10 x 20 mm que se colocan en estufa ventilada a 180°C durante espacios de tiempo variables.

15 Se determina la coloración de las diferentes muestras según la escala Gardner con ayuda de un disco Lovibond.

Se obtienen los resultados siguientes:

Composiciones	Índice de coloración al cabo de X mm							
	0	7	15	25	35	45	55	65
A	0	3	8	negro				
20 B	0	0	0	1	1	2	6	10
C	0	0	0	1	1	2	2	3
D	0	0	1	2	3	4	4	5
E	0	0	1	2	3	4	4	4
F	0	0	0	1	1	1	1	2
25 G	0	0	0	0	1	1	2	2

5 Se comprueba que la adición de 0,5% de estearoilbenzoilmetano y de 0,2% de uno de los tres polioles reivindicados permite multiplicar por 10 aproximadamente el tiempo de tratamiento térmico a 180°C para obtener muestras que no están más que débilmente coloreadas en amarillo.

Si se aumenta la cantidad de poliol (composiciones C y D), ó si la cantidad de poliol es demasiado débil (composición B), se desarrolla una coloración después de 30 minutos de tratamiento térmico.

10 EJEMPLO 7
=====

Se prepara una composición habitualmente utilizada para la obtención de perfilados semi-rígidos destinados a la decoración.

En un mezclador rápido se introducen:

- 15
- 11,245 Kg de PVC en polvo que tiene un índice de viscosidad de 80 (norma NF T5 1013)
 - 0,104 Kg de estearato de calcio
 - 0,039 Kg de estearato de cinc
 - 0,026 Kg de estearoil benzoil metano
 - 20 - 0,026 Kg de sorbitol.

Se hace girar durante 5 minutos a 500 r.p.m.

25 Después se introducen 0,949 Kg de ftalato de dioctilo en 3 minutos. Se deja girar todavía 5 minutos a 500 r.p.m. Después se aumenta la velocidad de agitación a 1.000 r.p.m. y se deja girar a esta velocidad el tiempo necesario para que la temperatura de la mezcla ascienda a 115-12°C, es decir aproxima-

5 damente 15 minutos. Se obtiene un polvo seco con el que se alimenta una extrusora monotornillo giratorio a 50 r.p.m. que tiene un diámetro de tornillo de 40 mm y una longitud de 80 mm. La temperatura es regulada de modo a tener las temperaturas siguientes: 150°C a la entrada, 155°C en el centro del tornillo, 160°C al final del tornillo y 165°C en la cabeza de la extrusora que está equipada de una hilera y un sistema que permite el corte de los bastones que salen de la hilera en granulados.

10 A partir de estos granulados, se realiza por laminado entre cilindros calentados a 180°C, una lámina de algunos milímetros de espesor en la que se corta pastillas que se colocan en estufa ventilada calentada a 185°C durante tiempos variables.

Se marca el tiempo al cabo del cual la pastilla se vuelve negra: son precisos 75 minutos.

15 Se efectúa, por lo demás, el ensayo al rojo Congo según la norma ISO R 182 que permite determinar en condiciones normalizadas el tiempo empleado por un papel impregnado de rojo Congo para virar de color rojo la acción del ácido clorhídrico desprendido durante la degradación a 180°C de la muestra. Se tiene un tiempo de: 81 minutos.

EJEMPLO 8

Se realiza una composición destinada a la obtención de calzados. Se opera como se indica en el ejemplo 1 con los siguientes productos:

- 25
- 3,9 Kg de PVC en polvo que tiene un índice de viscosidad de 140.
 - 1,95 Kg de PVC en polvo que tiene un índice de

viscosidad de 79.

- 0,078 Kg de estearato de calcio.
- 0,039 Kg de estearato de cinc.
- 0,039 Kg de estearoil benzoil metano.
- 0,026 Kg de sorbitol.
- 2,000 Kg de ftalato de dioctilo.

5

No se deja subir la temperatura en el mezclador rápido por encima de 105°C y las temperaturas de la extrusora son de 125°C, 130°C, 135°C y 140°C.

10

Se obtiene en el ensayo al rojo Congo un tiempo de: 157 minutos.

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

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 partes en peso de un par de sales de ácidos orgánicos de calcio y de cinc, en presencia de 5 a 120 partes en peso de un plastificante usual de policloruro de vinilo, y con 0,05 a 5 partes en peso de un compuesto orgánico de fórmula general:

5.

10.



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

15.

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

- 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,

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

25.

- pudiendo estar estos radicales sustituidos o no por ejemplo por átomos de halógeno o por los radicales arilos o cicloalifáticos, por radicales metilo o etilo; pueden también modificarse por la presencia de uno o varios encadenamientos -O-, -C-O-, -CO-, en la cadena alifática; pueden repre-

30.

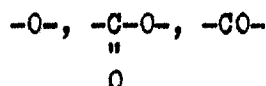
sentar en conjunto un radical alquilenno divalente de 2 a 5 átomos de carbono, que comprende eventualmente un átomo de

oxígeno o de nitrógeno,

- R₂ representa: - un átomo de hidrógeno
- un radical alquilo alqueniilo,

que tiene hasta 36 átomos de carbono y que puede comprender encadenamientos:

5.



- un radical de fórmula -CO-R₄, R₄ que representa un radical alquilo que tiene de 1 a 36 átomos de carbono o un radical arilo,

10.

- un radical de fórmula $-R_5 - \text{CH} \begin{array}{l} \text{CO-R}_1 \\ \text{CO-R}_3 \end{array}$,
- R₅ representa un radical alquilo

que tiene de 1 a 6 átomos de carbono,

siendo los radicales representados por los símbolos R₁, R₂ y R₃ tales que:

15.

- para R₁ y R₃, el átomo de carbono ligado al grupo carbonilo esté exento de insaturación etilénica o carbonilo

- para R₁ ó R₃, el átomo de carbono ligado al grupo carbonilo esté exento de insaturación aromática,

20.

- uno de los radicales R₁ o R₃ puede representar un átomo de hidrógeno,

- R₁ y R₂ representan en conjunto un radical bivalente elegido entre los siguientes radicales:

- un radical aralquileno que tiene de 7 a 36 átomos de carbono,

25.

- un radical arileno o cicloalquileno que tiene menos de 14 átomos de carbono, pudiendo comprender eventualmente los radicales cicloalifáticos uniones dobles carbono-carbono,

30.

- estos radicales pueden ser sustituidos o no, por

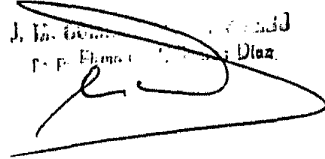
Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

5.

Madrid, - 6 JUL 1978

RHONE-POULENC INDUSTRIES.

J. M. Gómez
r. p. Elmer Díaz

A large, stylized handwritten signature in black ink, written over the typed name 'J. M. Gómez' and partially over the typed name 'r. p. Elmer Díaz'.