

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



17 MAR. 1978

**CONCEDIDA**

**PATENTE DE INVENCION**

ES

11

NUMERO

460962

21

FECHA DE PRESENTACION

22 JUL 1977

A1

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08J	
64 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA FACILITAR EL MOLDEO EN CALIENTE DE PVC Y DE MEZ CLAS POLIMERAS A BASE DE CLORURO DE VINILO.		
71 SOLICITANTE (S)		
NEYNABER CHEMIE GmbH.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Postfach 1120, 2854 Loxstedt, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. Kurt Worschech y Peter Wedl.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO		

El objeto de la presente invención es un procedimiento para facilitar el moldeo en caliente de PVC así como de mezclas polímeras a base de PVC, en el que junto con la facilidad en la elaboración se alcance también una estabilidad de los objetos fabricados contra diferentes influjos del medio ambiente.

Es conocido estabilizar cloruro de polivinilo, fabricado por el procedimiento de polimerización en suspensión o por el procedimiento de polimerización en bloque, con compuestos de plomo básicos, como sulfato de plomo tribásico o fosfito de plomo dibásico o fosfitosulfito de plomo dibásico contra la acción destructora del calor y de la luz. La acción de estos compuestos puede ser mejorada por adición de jabones metálicos, preferentemente estearato de plomo y/o de calcio neutros o básicos. Normalmente se agregan, según la finalidad de aplicación, reblandecedores, lubricantes, pigmentos, materiales de relleno y semejantes. Estos dan buenos resultados en la fabricación de tubos, juncos, perfiles y cables (procedimientos de extrusión) así como en la fabricación de accesorios y piezas moldeadas (procedimientos de inyección). El sistema estabilizante conocido y citado muestra una buena acción térmica prolongada, no obstante debe considerarse como un gran inconveniente el hecho de que no permite la obtención en los cuerpos moldeados, fabricados con su ayuda, de coloraciones iniciales claras y estables. Por otra parte los jabones de plomo particulares empleados son muy pulverulentos y por dicho motivo dejan que desear desde el punto de vista higiénico.

El objeto de la presente invención era el de encontrar un procedimiento para moldear PVC en caliente en el que fuese posible obtener una mejora notable de las coloraciones iniciales frente a las combinaciones conocidas y además una

estabilidad buena y prolongada frente a la acción térmica.

El procedimiento según la invención comprende pues el que, en primer lugar, se mezclan las masas a moldear con, a la vez o separadamente,

5 a) 100 partes en peso de un éster parcial de pentaeritrita y/o de trimetilolpropano con un ácido graso con 8 a 22 átomos de carbono,

10 b) 15 a 1500 partes en peso de un compuesto de Pb di, tri ó te travalente o bien de una combinación de dichos compuestos de Pb,

se homogeneiza dicha mezcla y, a continuación, se extruye, inyecta por soplado o inyecta por colada en caliente y se dejan enfriar los cuerpos moldeados a temperatura ambiente.

15 Los ésteres parciales se obtienen de forma en si conocida por esterificación de la pentaeritrita o bien del trimetilolpropano con ácido graso con una longitud de cadena comprendida entre 8 y 22 átomos de carbono. Para esto pueden emplearse catalizadores usuales. La reacción se conduce de tal modo, o bien se introducen los reactantes para la esterificación en cantidades tales, que los ésteres parciales tengan un índice de OH comprendido entre 120 y 600, en particular comprendido entre 150 y 500. El producto de reacción representa una mezcla de diferentes ésteres y debe tener un índice de acidez inferior a 15 y, en particular, inferior a 8. Ácidos grasos adecuados para la obtención de los ésteres parciales son por ejemplo los ácidos caprílico, caprínico, laúrico, mirístico, palmítico, esteárico o behénico. También pueden emplearse ácidos grasos sintéticos con la longitud de cadena citada o incluso ácidos insaturados, tales como ácido oléico, ácido lino-  
25 léico o también sustituidos como ácido ricinoléico o mono o di-  
30 léico o también sustituidos como ácido ricinoléico o mono o di-

hidroxiesteárico. Por motivos prácticos se emplean mezclas de ácidos grasos, tales como las que se obtienen de grasas y aceites naturales.

5 Como ejemplos de estabilizadores de plomo entran en consideración sulfatos de plomo di, tri y tetrabásicos, fosfito de plomo dibásico así como fosfito-sulfito de plomo dibásico, eventualmente también carbonato de plomo básico y ftalato de plomo básico. Al mismo tiempo pueden agregarse naturalmente también ácidos grasos neutros- preferentemente ácido esteárico- sales de plomo y/o de calcio así como jabones de plomo 10 básicos.

Después de que los polímeros y el resto de los aditivos y materiales auxiliares se han mezclado entre sí, donde la mezcla también puede ser granulada, se produce el moldeo por 15 calentamiento o bien por sobrecalentamiento por ejemplo por extrusión a temperaturas comprendidas entre 160° y 240°C, preferentemente no obstante entre 50 y 600 Kp/cm<sup>2</sup>. En la boquilla de la extrusora puede ascender la presión también momentáneamente hasta 4000 Kp/cm<sup>2</sup>. En el moldeo por inyección por colada 20 o por inyección por soplado está comprendida la correspondiente presión de inyección entre 50 y 2500 Kp/cm<sup>2</sup>, en particular entre 500 y 800 Kp/cm<sup>2</sup>. Las temperaturas de trabajo corresponden sensiblemente con las del procedimiento de extrusión.

25 Según una forma de trabajo adecuada pueden considerarse como medios auxiliares adicionales además ácidos grasos libres con aproximadamente 12 a 22 átomos de carbono, parafinas con un margen de reblandecimiento comprendido entre 50 y 110°C aproximadamente, y/o polietilenos de bajo peso molecular con un punto de reblandecimiento inferior a 140°C así como ce- 30 ras sintéticas o naturales. Naturalmente pueden agregarse a

las mezclas polímeras también reblandecedores usuales, tales como ftalato de dioctilo, adipato de dioctilo y semejantes, así como pigmentos, colorantes y materiales de relleno (tiza, ácido silícico, kiselgur y semejantes).

5           Por aplicación del procedimiento según la invención se obtienen productos semielaborados de policloruro de vinilo bien estabilizados o también aquellos de cloruro de polivinilo clorados ulteriormente o mezclas de polímeros del cloruro de vinilo con un contenido preponderante de cloruro de vinilo. El  
10           valor K de los polímeros a tratar puede estar comprendido entre 35 y 80.

          En general es suficiente, para desarrollar una buena acción, elaborar de 0,5 a 10 por ciento en peso, en particular de 1 a 4 por ciento en peso de la mezcla según la invención es  
15           tabilizador-medio lubricante, con respecto al cloruro de polivinilo o bien de la citada mezcla polímera.

          El procedimiento de la invención es adecuado en principio para la fabricación de tuberías, perfiles, planchas, cables y demás productos semielaborados en procedimiento de extrusión, así como para la fabricación de accesorios y piezas  
20           moldeadas, botellas y recipientes por inyección por colada o por inyección por soplado.

          Debe considerarse como sorprendente el hecho de que ésteres parciales de ácidos grasos de la pentaeritrita y del  
25           trimetilolpropano conduzcan a una mejora notable de la termoeestabilidad. El efecto sobrepasa con mucho la acción de ésteres parciales de la glicerina, sin que aparezcan los conocidos inconvenientes como el agrisamiento por la acción de la luz. El procedimiento según la invención hace posible, conseguir  
30           con recetas idénticas por lo demás coloraciones iniciales nota

blemente mejores y un comportamiento al envejecimiento notablemente mejor del sistema de estabilización,

En el procedimiento de la invención no son necesarios estearatos de plomo tóxicos y pulverulentos, en caso de que se añada la cantidad necesaria de ácido graso para la formación del estearato con vistas a su reacción, con el estabilizador primario básico de la receta, es decir, en caso de que se efectúe la reacción del ácido graso con el óxido de plomo (II) en el agregado de mezcla o bien en la máquina de preparación.

#### EJEMPLOS

La acción de las combinaciones estabilizadoras fué ensayada en películas laminadas, determinándose para ello la llamada termoestabilidad estadística. Para ello se preparó la probeta en una laminadora de laboratorio de 450 x 220 mm (Fa. Berstorff) a una temperatura de laminación de 170°C y una velocidad de laminación de 12,5 r.p.m. en marcha homogénea. Después se observó la variación de color en un armario secador (Heraeus FT 420R) con 6 bandas de aluminio rotativas y a una temperatura de 180°C. Cada 15 minutos se tomaron pruebas y se calificaron.

En las tablas siguientes 1 a 7 se dan, en dependencia con el éster parcial empleado, en primer lugar la coloración inicial y después el tiempo tras el cual se observó una clara variación de la coloración inicial. Finalmente se da el momento en el que se suspendió el ensayo debido a una fuerte coloración.

Se emplearon los siguientes ésteres parciales:

I estearato de pentaeritrita	índice OH 302
II oleato de pentaeritrita	índice OH 156

	III oleato de pentaeritrita	índice OH 198
	IV caprilcaprinato de pentaeritrita	índice OH 238
	V hidroxiestearato de pentaeritrita	índice OH 394
5	VI monohidroxiestearato de trimetilol- propano	índice OH 470
	VII estearato de pentaeritrita	índice OH 425

EJEMPLO 1

Se ensayó la siguiente mezcla:

- 100 partes en peso PVC de suspensión (valor K 60),  
 10 3 partes en peso de sulfato de plomo tribásico,  
 0,3 partes en peso de estearato de calcio,  
 2 partes en peso de éster parcial.

T A B L A 1

15	Ester parcial	Coloración inicial	Variación no table de la coloración inicial	Pérdida de la es- tabili- dad
	Sin adición	amarillento claro	60'	180'
	I	muy amarillento claro	120'	270'
20	II	"	120'	240'
	III	"	120'	270'
	IV	"	120'	240-270'
	V	"	120'	270'
25	VII	"	90'	270'

EJEMPLO 2

30 Se fabricó una mezcla respectivamente con 100 partes  
 en peso de PVC de suspensión (valor K 60) y 3 partes en peso de  
 sulfato de plomo tribásico y cantidades variables del éster  
 parcial I.

Para comparación se agregó un medio lubricante de acción reológica parecida (éster de cera técnico, longitud de cadena media C-31).

Los resultados están dados en la tabla 2 siguiente.

5

T A B L A 2

10

15

Partes en peso del éster parcial	Coloración inicial	Variación notable de la coloración inicial	Pérdida de la estabilidad
sin adición	amarillento claro	30'	165'
2 partes en peso	muy amarillento claro	135'	235'
1,5 partes en peso	casi blanco	120'	210'
1,0 partes en peso	casi blanco	60'	195'
2 partes en peso en éster de cera técnico	casi blanco	45'	180'

EJEMPLO 3

20

Se preparó una mezcla a partir de  
 100 partes en peso de PVC de suspensión (valor X 60),  
 2 partes en peso de sulfato de plomo tribásico,  
 0,3 partes en peso de estearato de calcio, y  
 diferentes partes en peso del éster parcial I.

25

Para comparación se agregó un medio lubricante de acción reológica semejante (éster de cera técnico, longitud de cadena media C-31).

En la tabla 3 siguiente están dados los resultados encontrados.

T A B L A 3

	Ester parcial	Coloración inicial	Variación notable de la coloración inicial	Pérdida de la estabilidad
5	sin adición	amarillento claro	60'	135'
	1,0 partes en peso	muy amarillento claro	90'	165'
	2,0 partes en peso	casi blanco	135'	180'
10	2,0 partes en peso de éster de cera técnico	muy amarillento claro	75'	165'

EJEMPLO 4

Se preparó una mezcla a partir de  
 100 partes en peso de PVC de suspensión (valor K 60)  
 1 parte en peso de sulfato de plomo tribásico.

A esta mezcla se agregaron diversas partes en peso del éster parcial I.

Para comparación se agregó un medio lubricante de acción reológica semejante (éster de cera técnico, longitud de cadena media C-31).

Los resultados encontrados están indicados en la tabla 4 siguiente.

T A B L A 4

	Peso de éster parcial	Coloración inicial	Variación notable de la coloración inicial	Pérdida de la estabilidad
25	sin adición	muy amarillento claro	15'	75'
30	2 partes en peso	muy amarillento claro	30'	120'

TABLA 4 (Continuación)

Peso de éster parcial	Coloración inicial	Variación notable de la coloración inicial	Pérdida de la estabilidad
1,5 partes en peso	muy amarillento claro	30'	105'
2 partes en peso de éster de cera técnico	"	15'	75'

EJEMPLO 5

Se prepararon diferentes mezclas a partir de 100 partes en peso de PVC de suspensión (valor K 60)  
 1 parte en peso de sulfato de plomo tribásico  
 0,5 partes en peso de estearato de plomo dibásico  
 2,0 partes en peso de éster parcial.

En la tabla 5 siguiente están dados los resultados obtenidos en dependencia con los diferentes ésteres parciales. Todas las películas ensayadas tenían una coloración inicial ligeramente amarillenta.

T A B L A 5

Partes en peso del éster parcial	Variación notable de la coloración inicial	Pérdida de la estabilidad
sin adición	60'	120'
2 partes en peso de I	105'	135'
2 partes en peso de II	90'	135'
2 partes en peso de III	90'	135'

TABLA 5 (Continuación).

	Partes en peso del éster parcial	Variación notable de la coloración inicial	Pérdida de la estabilidad
5	2 partes en peso de IV	90'	135'
	2 partes en peso de V	90'	150'
	2 partes en peso de VII	90'	135'

EJEMPLO 6

10 Se prepararon mezclas a partir de  
 100 partes en peso de PVC de suspensión (valor K 70)  
 30 partes en peso de ftalato de dioctilo  
 1,5 partes en peso de sulfato de plomo tribásico  
 0,5 partes en peso de estearato de plomo dibásico

15 En la tabla 6 siguiente están dados los resultados encontrados en dependencia con el éster parcial empleado.

T A B L A 6

	Ester parcial 1,5 partes en peso respectivamente	Coloración inicial	Variación notable de la coloración inicial	Pérdida de la estabilidad
20	sin adición	ligeramente amarillento	90'	300'
	I	muy amarillento amarillento	180'	360'
25	IV	casi blanco	150'	360-390'
	VI	muy ligeramente amarillento. casi blanco	180'	360'

EJEMPLO 7

30 Se prepararon mezclas a partir de

- 100 partes en peso de PVC de suspensión (valor K 65)
- 0,3 partes en peso de estearato de calcio
- 0,15 partes en peso de parafina (punto de solidificación 105°C)
- 5 0,15 partes en peso de ácido esteárico.

En la tabla siguiente se ilustra como es posible la sustitución del estearato de plomo dibásico por adición del éster parcial I sin que quede disminuida la termoestabilidad de la pieza. Se consiguió incluso mejorar la coloración inicial.

10

T A B L A 7

15

20

25

Nr.	Componentes de la mezcla adicionales	Coloración inicial	Variación notable de la coloración inicial	Pérdida de la estabilidad
1	1,0 sulfato de plomo tribas. 1,0 estearato de plomo dibas. 0,8 éster de cera técnico (longitud de cadena media C-32)	amarillenta	15'	135'
2	1,5 sulfato de plomo tribas. 0,8 éster de cera técnico (longitud de cadena media C-32)	casi blanco	15'	120'
3	1,5 sulfato de plomo tribas. 0,8 éster parcial I 0,5 ácido esteárico	muy amarillento	60'	135'

30

Con las mezclas 1 a 3 se efectuaron ensayos adicionales de reología.

En una extrusora de laboratorio mono-husillo (Troester) (Husillo: D = 30 mm Ø, l = 25 D, compresión: 1:2) se extruyó una película de 20 x 1 mm. Los datos reológicos estan dados en la tabla 8.

5

T A B L A 8

Nr. de la mezcla	Momento de torsión mKp	Potencia de recepción/Amp.	Salida g/min.	Temperatura de la masa (vapor) °C	Presión de la masa Kp/cm <sup>2</sup> Zonas:		
					1	2	3
1	7,2	5,7	37	207	275	422	270
2	9,8	5,8	44	203	261	400	260
3	8,5	5,7	42	203	265	445	282

10

Temperatura del cilindro: 150/160/170/175/165 en °C

15

Temperatura del producto: 160/160/160 en °C

Velocidad angular: 40 r.p.m.

Los extruidos de las 3 mezclas tienen un acabado superficial comparable, no obstante los de las mezclas 2 y 3 son notablemente más claros. Se ensayó adicionalmente la termoestabilidad de estos perfiles de banda plana, cuya realización fué descrita al principio. Los resultados obtenidos están dados en la tabla 9 siguiente.

20

T A B L A 9

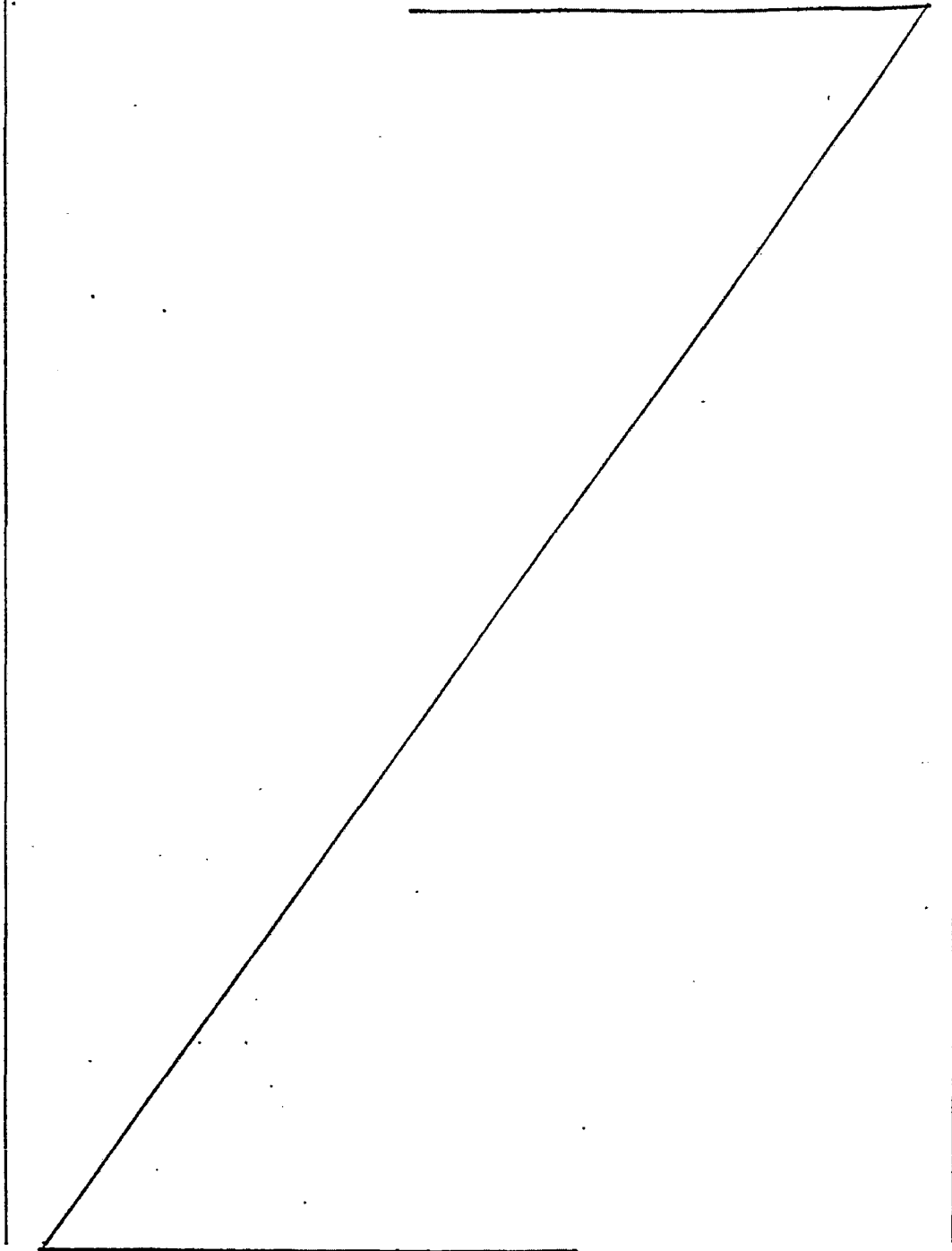
Perfil de la mezcla	Coloración inicial	Ligero oscurecimiento de la coloración tras	Notable oscurecimiento de la coloración tras	Pérdida de la estabilidad
1	amarillo, ligeramente pardusco	60'	90'	210'
2	amarillo claro	60'	90'	180'
3	amarillo	60'	150'	210'

25

30

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.

5



REIVINDICACIONES

5 1ª.- Procedimiento para facilitar el moldeo en ca-  
liente de PVC y de mezclas polímeras a base de cloruro de vi-  
nilo, así como para estabilizar tales polímeros, caracteriza-  
do porque se mezclan las masas a moldear en una primera etapa  
con, a la vez o separadamente, a) 100 partes en peso de un é-  
ster parcial de pentaeritrita y/o de trimetilolpropano con un  
ácido graso con 8 a 22 átomos de carbono; b) 15 a 1500 partes  
10 en peso de un compuesto de Pb di, tri ó tetravalente o bién  
de una combinación de dichos compuestos de Pb, se homogeneiza  
dicha mezcla y, a continuación, se extruye, inyecta por sopla-  
do o se inyecta por colada en caliente y, finalmente, se en-  
frían a temperatura ambiente los cuerpos moldeados.

15 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-  
terizado porque como éster parcial de pentaeritrita y/o de tri-  
metilolpropano se mezcla uno que tenga un índice de OH com-  
prendido entre 120 y 600, en particular comprendido entre 150  
y 500 y un índice de acidez inferior a 15, en particular infe-  
rior a 8.

20 3ª.- Procedimiento para facilitar el moldeo en ca-  
liente de PVC y de mezclas polímeras a base de cloruro de vi-  
nilo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presen-  
te Memoria.

25 Esta Memoria consta de 15 hojas, escritas a máquina  
por una sola cara.

7 2 JUL 1977

Madrid

NEYNABER CHEMIE GmbH.

