

160

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

(18) ES (11) (21) (22)	NUMERO 468.559	(10) A1
	FECHA DE PRESENTACION 5-4-78	

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

20 OCT. 1978

PATENTE DE INVENCION

01 468.559 781116 C 08 L 27/06

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
784.961	6-4-77	EE.UU.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL <i>C08F, C08K // C10M</i>	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	---	--

(63) TITULO DE LA INVENCION

"UN METODO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION DE POLIMERO DE CLORURO DE VINILO".

(71) SOLICITANTE (S)

M&T CHEMICALS INC. (M&T Case 1215)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

22 Gate House Road, Stamford, Connecticut, Estados Unidos de América.

(72) INVENTOR (ES)

ADAM JOSEPH EJK

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 68.671)

1 Esta invención se refiere a aditivos para mejo-
rar la aptitud de las composiciones polímeras de cloruro de
vinilo para el tratamiento. Esta invención se refiere, ade-
más, a lubricantes que estabilizan las propiedades reológi-
5 cas, en particular la viscosidad en fusión, de los políme-
ros de cloruro de vinilo fundidos.

 Las ceras parafínicas y de polietileno se emplean
convencionalmente como lubricantes para las composiciones
polímeras de cloruro de vinilo rígidas. Es muy conocido el
10 emplear estos lubricantes en combinación con sales de áci-
do esteárico o de otros ácidos grasos, que contienen de 8
a aproximadamente 20 átomos de carbono, para regular las
propiedades reológicas y para comunicar estabilidad durante
el tratamiento a los polímeros de cloruro de vinilo rígidos.
15 En ausencia de un estabilizador, los polímeros de cloruro
de vinilo se degradan fácilmente a las elevadas temperatu-
ras necesarias para el tratamiento de estos materiales. Es-
ta degradación puede ponerse de manifiesto en forma de un
aumento de la viscosidad en fusión, la cual puede ir o no
20 acompañada de una decoloración. Se cree que la decoloración
es el resultado de una serie conjugada de dobles enlaces
entre los átomos de carbono adyacentes de las cadenas del
polímero. Las sales metálicas de los ácidos grasos pueden
ser aditivos menos deseables, cuando el polímero permanece
25 en estado fundido durante prolongados periodos de tiempo,
puesto que aquellas contribuyen frecuentemente a un aumento
de la viscosidad en fusión, durante las etapas iniciales de
la degradación del polímero. Cualquier interrupción del flu-
jo laminar en el equipo de tratamiento, podría hacer que una
30 porción de la corriente de polímero se degradara ligeramente,

1 dando como resultado un aumento de la viscosidad en fusión
en esta porción del polímero. El material de viscosidad más
baja del lado de aguas arriba de la porción más viscosa,
que se mueve más lentamente, forzaría eventualmente su ca-
5 mino alrededor y a través de la porción que se mueve más
lentamente, y aparecería en forma de manchas o vetas de co-
lor claro en el producto configurado final.

Un objeto de esta invención es definir sistemas
lubricantes mejorados, que no solamente facilitan el trata-
10 miento de los polímeros de cloruro de vinilo, sino que ade-
más, funcionan como estabilizadores de la viscosidad en fu-
sión y del color para estos polímeros, y son compatibles
con los estabilizadores térmicos convencionales, incluidos
los compuestos de organoestaño y las sales de los metales
15 alcalino-térreos de los ácidos grasos.

COMPOSICION LUBRICANTE MEJORADA PARA POLIMEROS DE
CLORURO DE VINILO

RESUMEN DE LA INVENCION

20 Esta invención proporciona un aditivo mejorado
para comunicar propiedades lubricantes y estabilidad térmi-
ca a una composición polímera de cloruro de vinilo rígida,
consistiendo dicho aditivo esencialmente en una mezcla que
comprende una cera orgánica y un compuesto derivado de un
25 elemento metálico. La mejora reside en: 1) dicho compuesto
que se selecciona del grupo consistente en óxidos e hidró-
xidos de estaño, antimonio y los elementos de los grupos
IIa, IIIa y IVb, y 2) dicha cera orgánica que se selecciona
del grupo que consiste en polietileno oxidado, copolímeros
30 de etileno con ácidos carboxílicos monoetilénicamente insa-

1 -turados, o ésteres de éstos, y ésteres derivados de ácidos
monocarboxílicos y dicarboxílicos, monómeros u oligómeros,
que contienen de 8 a 20 átomos de carbono, y alcoholes que
contienen de 1 a 12 átomos de carbono. La concentración de
5 grupos de ácido carboxílico libre o de grupos éster en di-
cho aditivo está comprendida entre 0,03 y 0,5 equivalentes
de ácido carboxílico o de éster por cada 100 g de dicho po-
límico de cloruro de vinilo rígido, y la concentración del
óxido o del hidróxido está comprendida entre 0,1 y 5 partes
10 por cada 100 partes de dicho polímico de cloruro de vinilo
rígido. La cantidad de óxido o de hidróxido está en exceso
de la cantidad estequiométrica necesaria para que reaccione
con dicho ácido carboxílico o éster.

15 COMPOSICION LUBRICANTE MEJORADA PARA POLIMEROS DE
CLORURO DE VINILO

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

La nueva característica de esta invención reside
en la combinación de un óxido o hidróxido de estaño, anti-
20 monio o de un elemento del grupo IIa, IIIa o IVb de la Ta-
bla Periódica, con un lubricante polar que o bien es una
cera polímera que contiene grupos de ácido carboxílico libre
o de éster, o un éster de un ácido graso. La cantidad de
óxido o hidróxido empleada está considerablemente en exceso
25 de la necesaria para que reaccione con los grupos ácido o
éster presentes en el lubricante.

Los lubricantes adecuados para ser utilizados en
las composiciones de esta invención, incluyen polímeros de
etileno u otras olefinas adecuadas, que contienen grupos de
30 ácido carboxílico libre o éster. Los grupos de ácido carbo-

1 xílico pueden ser introducidos por oxidación de un homopo-
límico derivado de una olefina, tal como etileno. Dependien-
do del grado de oxidación, el polímico resultante muestra
un índice de acidez comprendido entre 10 y aproximadamente
5 30. La expresión índice de acidez se define como el número
de miligramos de hidróxido potásico necesarios para neutra-
lizar un gramo del material. Alternativamente, pueden in-
troducirse grupos éster o ácido por copolimerización de
una olefina, bien sea con un ácido carboxílico etilénicamen-
10 te insaturado, tal como ácido acrílico o metacrílico, o bien
sea con un éster de un ácido, tal como acrilato de etilo.
Estos copolímeros se pueden adquirir en el comercio y pre-
sentan índices de acidez o de saponificación comprendidos
entre aproximadamente 10 y 75. Un índice de saponificación
15 tiene la misma definición que un índice de acidez, pero se
aplica a los ésteres, en vez de a los correspondientes áci-
dos libres. También son adecuados los copolímeros de etile-
no con ésteres vinílicos, tales como acetato de vinilo.

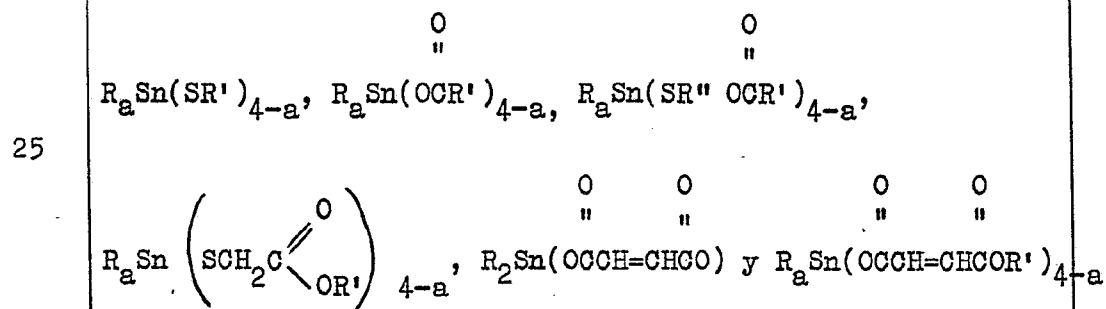
Las ceras polímeras anteriormente mencionadas
20 muestran un peso molecular relativamente bajo, comprendido
usualmente entre 2.000 y 15.000.

Otros lubricantes polares adecuados que pueden
emplearse en lugar de las ceras polímeras, son los ésteres
derivados de los denominados "ácidos grasos", que incluyen
25 ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos que contienen de
12 a aproximadamente 20 átomos de carbono, con alcoholes que
contienen de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono. Los
dímeros y trímeros obtenidos por la polimerización regulada
de ácidos monocarboxílicos insaturados, son también materia-
30 les de partida adecuados para los ésteres. Estos ácidos pue-

1 den adquirirse en el comercio y se hace referencia a ellos
como "ácidos dímeros" y "ácidos trímeros".

5 La combinación del óxido o hidróxido metálico con
el lubricante polar parece ser sinérgica, porque el nivel
de viscosidad en fusión y de estabilidad del color comuni-
cado a un polímero de cloruro de vinilo por la combinación,
es mayor del que puede conseguirse utilizando el compuesto
metálico o el lubricante solos, en una concentración igual
a la de la combinación. Los ejemplos que se acompañan demues-
10 tran que este efecto no se obtiene utilizando ceras de ti-
po parafínico o lubricantes convencionales, tales como el
estearato cálcico. Estos lubricantes convencionales pueden
ser utilizados en combinación con los presentes materiales
polares, para obtener tanto las propiedades de lubricación
15 deseadas, como el contenido de acidez en la formulación po-
límica.

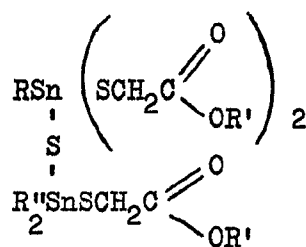
Las presentes composiciones lubricantes son compa-
tibles con virtualmente la totalidad de los estabilizadores
térmicos conocidos para los polímeros de cloruro de vinilo.
20 Una de las principales clases de estabilizadores térmicos
son los compuestos de organoestaño representados por las
fórmulas genéricas



30 En las fórmulas precedentes, R y R' son, cada uno de ellos,
un radical hidrocarbonado monovalente, usualmente alcoholo,

1 y contienen de 1 a 12 átomos de carbono, y R" es un radical
 2 alcoholeno que contiene de 2 a 8 átomos de carbono. Prefe-
 3 riblemente, R es metilo, butilo u octilo. R' es isoctilo
 4 o laurilo y R" es etileno. El subíndice "a" representa el
 5 número entero 1 ó 2. Otros compuestos de organoestaño uti-
 6 lizables incluyen los que contienen dos o más átomos de es-
 7 taño, en los cuales los átomos de estaño están unidos uno
 8 con otro por azufre. Un ejemplo preferido de tal compuesto
 9 está representado por la fórmula

10



15

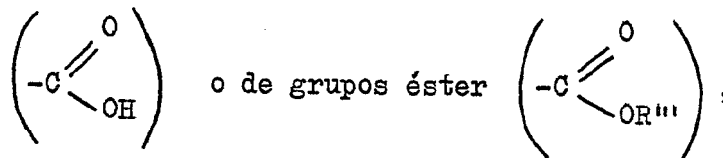
Los grupos R y R' son los mismos que en las fór-
 16 mulas precedentes. R" está seleccionado del mismo grupo que
 17 R, pero no necesita ser igual que R.

18 Otras clases de compuestos que han sido utiliza-
 19 dos como estabilizadores térmicos para los polímeros de clo-
 20 ruro de vinilo, son las sales de ácidos carboxílicos que
 21 contienen de 8 a aproximadamente 20 átomos de carbono, con
 22 los metales alcalino-térreos, en particular con calcio y
 23 bario. Estas sales pueden ser utilizadas solas o en combina-
 24 ción con sales de los mismos ácidos carboxílicos y elementos
 25 del grupo IIb de la Tabla Periódica, particularmente cinc y
 26 cadmio.

27 Una exposición más completa de los estabilizadores
 28 térmicos adecuados para los polímeros de cloruro de vinilo
 29 está contenida en un texto titulado "The Stabilization of
 30

1 Polyvinyl Chloride", de F. Chevasaus y R. de Broutelles.
 Como se ha indicado previamente, las presentes composicio-
 nes lubricantes deben ser compatibles con la mayoría de
 estos estabilizadores térmicos, si no con todos. Como las
 5 presentes composiciones lubricantes han demostrado que re-
 trasan la aparición de la decoloración inicial durante el
 tratamiento de los polímeros de cloruro de vinilo fundidos,
 se necesitará una cantidad menor del estabilizador térmico
 convencional que en las formulaciones que contienen los lu-
 10 bricantes de la técnica anterior, tales como estearato cálcico y ceras parafínicas.

La cantidad de lubricante polar presente en la
 formulación polímera final depende del índice de acidez o
 de saponificación del lubricante. Están presentes entre
 15 0,03 y aproximadamente 0,5 equivalentes de grupos de ácido
 carboxílico



por cada 100 g de polímero de cloruro de vinilo. La formu-
 20 lación contiene también un óxido o hidróxido de antimonio
 o de un elemento de los grupos IIa, IIIa o IVb de la Tabla
 Periódica, en una concentración comprendida entre 0,1 y 5%,
 con relación al peso de polímero de cloruro de vinilo. En-
 tre los compuestos básicos preferidos para ser utilizados
 25 en las presentes composiciones lubricantes, están el óxido
 cálcico, hidróxido cálcico, hidróxido bórico, hidróxido de
 estroncio, hidróxido de zirconio, hidróxido de aluminio y
 trióxido de antimonio. Los óxidos de cinc y de plomo no son
 adecuados, porque afectan perjudicialmente a la estabilidad
 30 térmica de los polímeros de cloruro de vinilo y, por lo tan

1 to, no serían utilizables en las concentraciones necesarias para obtener la estabilidad mejorada que caracteriza a las presentes composiciones lubricantes.

5 Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "polímero de cloruro de vinilo" incluye homopolímeros y copolímeros de cloruro de vinilo, en los que el componente principal es el cloruro de vinilo y el resto es uno o más compuestos etilénicamente insaturados, que son copolimerizables con el cloruro de vinilo. Los comonomeros útiles incluyen el cloruro de vinilideno, el acetato de vinilo y los ésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, tales como los ácidos acrílico y metacrílico.

10 Los siguientes ejemplos representan realizaciones preferidas de las presentes composiciones lubricantes, y no deben interpretarse como limitadores del alcance de la invención definida en las reivindicaciones que se acompañan. Todas las partes y porcentajes están en peso, a menos que se indique de otro modo.

20 EJEMPLO 1

Este ejemplo demuestra la mejora de la estabilización de la viscosidad en fusión, en relación con los lubricantes de la técnica anterior, que puede conseguirse utilizando las presentes composiciones lubricantes. Los datos contenidos en este ejemplo y en todos los ejemplos subsiguientes, a menos que se especifique de otro modo, se obtuvieron utilizando un reómetro de par de torsión de Braebender^(R). La cámara mezcladora se mantuvo a una temperatura de 200°C, y la velocidad del movimiento rápido de las dos hojas mezcladoras, fue 60 revoluciones por minuto. Cada

1 muestra pesaba 62 gramos.

La viscosidad en fusión de las muestras se midió en términos del par de torsión (en gramo-metros) aplicado por el motor para mantener la hoja mezcladora anteriormente mencionada, a una velocidad constante de 60 revoluciones por minuto. Se sacaron muestras del polímero a intervalos de 2 minutos, para evaluaciones del color.

Cada una de las formulaciones contenía 100 partes en peso de un homopolímero de cloruro de vinilo, 3 partes de carbonato cálcico recubierto con una delgada película de ácido esteárico, una parte de dióxido de titanio, una parte de una cera parafínica (punto de fusión 165°C) y 0,6 partes de S,S'-bis-(mercaptoacetato de isooctil)dibutilestano, un estabilizador térmico eficaz y conocido. Las variables en la formulación, junto con las lecturas del par de torsión, tomadas a intervalos de 3 minutos desde un gráfico registrador, se exponen en las siguientes tablas. Las muestras 1, 2 y 3 son testigos.

Ingredientes (partes)	Formulación N.º			
	1	2	3	4
20 Estearato cálcico	0,4	0	0	0
Poli(etileno)oxidado*	0,2	0,4	0	0,4
Hidróxido cálcico	0	0	0,2	0,2

* Índice de acidez = 15, densidad = 0,93 g/cm³,
viscosidad a 140°C (Brookfield) = 200 centipoises.

25

30

26048

1	Tiempo de permanencia en el reómetro de par de torsión (minutos)	Par de torsión (en gramo- metros)			
		<u>1</u>	<u>2</u> *	<u>3</u>	<u>4</u>
	0	2260	1890	2980	1760
	3	2100	1780	2380	1720
5	6	1880	1690	2160	1690
	9	1720	1690	2110	1650
	12	1750	1690	2190	1650
	15	1780	1695	2280	1650
	18	1800	1700	--	1655

10

* La decoloración se produjo antes que en las muestras 1, 3 y 4.

Los tiempos (en minutos) necesarios para que cada una de las formulaciones funda y se reticule, junto con el período durante el cual el par de torsión necesario para mezclar el polímero fundido permaneció constante, se resumen en la siguiente tabla.

20		<u>Formulación N°</u>			
		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
	Tiempo de fusión (minutos)	3,0	4,8	1,3	5,2
	Tiempo de reticulación (minutos)	13,0	16,9	10,0	21,0
	Período de par de torsión constante (minutos)	10,0	12,1	8,7	15,8

25

Los datos precedentes demuestran que la formulación 4, la única que contenía hidróxido cálcico y polietileno oxidado, mostraba la más baja viscosidad en fusión y la mejor estabilidad a largo plazo.

EJEMPLO 2

30

La eficacia de las presentes composiciones lubri-

1 cantes como coestabilizadores para los polímeros de cloruro de vinilo, en combinación con un estabilizador de diorgano
 estaño convencional, el S,S'-bis-(mercaptoacetato de isooc-
 5 til)dibutilestaño, se determinó utilizando un reómetro de
 par de torsión de Braebender^(R) y las condiciones de opera-
 ción descritas en el Ejemplo precedente. Esta valoración
 se llevó a cabo anotando el color de las muestras que se
 sacaban a intervalos de 2 minutos. La formulación de base
 era idéntica a la empleada en el ejemplo 1, a excepción de
 10 que la cera parafínica estaba presente en una concentración
 de 0,5 partes. Las variables de cada una de las tres formu-
 laciones ensayadas se exponen en la siguiente tabla, junto
 con el color de las muestras obtenidas durante el ensayo
 de estabilidad térmica.

15	<u>Ingrediente (partes)</u>	<u>Formulación N.º</u>		
		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
	Polietileno oxidado (Ejem- plo 1)	0,7	0	0,4
	Hidróxido cálcico	0	0,7	0,3
20	<u>Tiempo de exposición al calor (minutos)*</u>			
	0	blanco	blanco	blanco
	2	amarillo claro	amarillo	amarillo claro
	4	amarillo	amarillo oscuro	amarillo
25	6	tostado	tostado oscuro	amarillo oscuro
	8	pardo	pardo	tostado
	10	pardo oscuro	pardo oscuro	pardo claro
	12	pardo oscuro	--	pardo

* Medido a partir del momento de la fusión inicial.

1 Los datos procedentes del ensayo de estabilidad
térmica anterior, demuestran que la combinación de un lu-
bricante polar e hidróxido cálcico, no solamente mejora la
aptitud para el tratamiento de los polímeros de cloruro de
5 vinilo, sino que también mejora significativamente la esta-
bilidad térmica de estos materiales, reduciendo de este mo-
do la concentración de estabilizador térmico necesaria pa-
ra la formulación.

EJEMPLO 3

10 Se llevó a cabo una valoración para determinar
el efecto de variar las concentraciones del óxido o hidró-
xido metálico y del lubricante polar. Los estudios en el
reómetro de par de torsión a 200°C y 60 revoluciones por
15 minuto, utilizando muestras de 62 gramos, se utilizaron pa-
ra valorar formulaciones que contenían 100 partes de homo-
polímero de cloruro de vinilo, 3 partes de carbonato cálcico
tratado con ácido esteárico, una parte de dióxido de ti-
tania, 0,5 partes de cera parafínica y 0,6 partes de S,S'-
20 -bis-(mercaptoacetato de isooctil) dibutilestaño. Las can-
tidades de hidróxido cálcico y de polietileno oxidado pre-
sentes en cada una de las formulaciones, junto con los co-
lores observados durante el ensayo de estabilidad térmica,
se registran en las siguientes tablas. El momento en el
25 cual funde inicialmente la formulación, se emplea como pun-
to de referencia (0 minutos) para el ensayo de estabilidad
térmica. El momento de la fusión inicial es aquel punto de
la curva de par de torsión frente al tiempo, para el cual
el par de torsión alcanza primeramente un valor de estado
30 estacionario, el cual aumenta gradualmente a medida que tie-

1 ne lugar la degradación del polímero, dando como resultado la reticulación y un aumento de la viscosidad en fusión.

5	<u>Ingrediente</u> (partes)	<u>Formulación N°</u>				
		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
	Poliétileno oxidado (Ejemplo 1)	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
	Hidróxido cálcico	0	0,1	0,3	0,8	1,2
10	<u>Tiempo de exposición al calor (minutos)</u>					
	0	blanco				
	2	amarillo claro	amarillo claro	amarillo claro	amarillo claro	amarillo claro
	4	amarillo	amarillo	amarillo	amarillo	amarillo
15	6	tostado	tostado claro	amarillo oscuro	amarillo	amarillo
	8	pardo	pardo claro	tostado	amarillo oscuro	amarillo
	10	pardo oscuro	pardo oscuro	pardo claro	tostado claro	tostado claro
	12	pardo oscuro	pardo oscuro	pardo oscuro	tostado	tostado
20	14	--	--	--	tostado	tostado
	16	--	--	--	pardo	tostado

25	<u>Ingrediente</u> (partes)	<u>Formulación N°</u>					
		<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>
	Hidróxido cálcico	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
	Poliétileno oxidado (Ejemplo 1)	0,0	0,1	0,4	0,7	1,0	1,2

1	Tiempo de exposición al calor (minutos)	<u>Formulación Nº</u>					
		<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>
	0	blanco	blanco	blanco	blanco	blanco	blanco
5	2	amari- llo	amari- llo	amari- llo claro	amari- llo claro	amari- llo claro	amari- llo claro
	4	amari- llo oscuro	amari- llo oscuro	amari- llo	amari- llo	amari- llo	amari- llo
10	6	pardo	tostado	amari- llo oscuro	amari- llo oscuro	amari- llo oscuro	amari- llo oscuro
	8	pardo oscuro	pardo	tosta- do	tosta- do	tosta- do cla- ro	tosta- do cla- ro
	10	pardo oscuro	pardo oscuro	pardo claro	pardo claro	tosta- do	tosta- do
	12	pardo oscuro	pardo oscuro	pardo	pardo oscuro	pardo	pardo
15	14	--	--	--	--	pardo oscuro	pardo

La velocidad de decoloración se reduce significativamente por la presencia de incluso cantidades secundarias de polietileno oxidado o de hidróxido cálcico, en las formulaciones que contienen el segundo componente de las presentes composiciones lubricantes. Los datos demuestran también que el óxido o hidróxido metálico es eficaz en el margen de aproximadamente 0,1 a 1,0 partes por cada 100 partes de polímero de cloruro de vinilo, siendo el margen preferido entre 0,1 y 0,5 partes. No existe mejora del retraso de la decoloración y solamente una mejora marginal de la estabilidad térmica a largo plazo, para concentraciones por encima de 1,0 partes.

El lubricante polar es eficaz a concentraciones comprendidas entre 0,1 y 1,0 partes por cada 100 partes de

1 polímero. Para concentraciones superiores, las excesivas propiedades lubricantes harían que la composición polímera fuera difícil de tratar o harían que perdiera coherencia.

5 EJEMPLO 4

Este ejemplo demuestra que los lubricantes polares con índices de acidez comprendidos entre 7 y 40, son adecuados para ser utilizados en las presentes composiciones lubricantes. Cada una de las formulaciones contenía 100 partes de homopolímero de cloruro de vinilo, 3,0 partes de carbonato cálcico tratado con ácido esteárico, 1,0 partes de dióxido de titanio, 0,5 partes de una cera parafínica y 0,6 partes de S,S'-bis-(mercaptoacetato de isooctil) dibutilestafio. Se empleó hidróxido cálcico en una concentración de 0,3 partes, en combinación con cada uno de los siguientes lubricantes:

1) polietileno oxidado que tenía un índice de acidez de 15 y una viscosidad en fusión (Brookfield) de 200 centipoises a 140°C.

20 2) Un copolímero de etileno y un ácido carboxílico etilénicamente insaturado (asequible como AC-540 de Allied Chemical Corp.), índice de acidez = 40, viscosidad (Brookfield) = 500 centipoises a 140°C.

25 3) un polietileno oxidado que presentaba un índice de acidez de 7 y una viscosidad en fusión (Brookfield) de 230 centipoises a 125°C.

4) una cera de polietileno no oxidada (índice de acidez = 0) asequible como Epolene N-14 P de Eastman Chemical Products, Inc.

30 Las ceras se identifican por su correspondiente

1 número (1-4) en la siguiente Tabla. Las formulaciones se valoraron utilizando un reómetro de par de torsión de Braebender^(R) que funcionaba en las condiciones descritas en el precedente ejemplo 1.

5

Composición lubricante	<u>Partes de lubricante</u>				
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u> (testigo)
1	0,7	0,7	-	-	-
2	-	-	0,4	-	-
3	-	-	-	1,4	-
4	-	-	-	-	0,7
Hidróxido cálcico	0	0,3	0,3	0,3	0,3

10

Tiempo de
calenta-
miento
(minutos)*

Color de la formulación

15

0	blanco	blanco	blanco	blanco	blanco
2	amari- llo claro	amari- llo claro	amari- llo claro	amari- llo claro	amari- llo claro
4	amari- llo	amari- llo	amari- llo	amari- llo	amari- llo oscuro

20

6	tostado	amari- llo oscuro	amari- llo oscuro	amari- llo	tostado
8	pardo	tostado	tostado	tostado	pardo claro
10	pardo oscuro	pardo claro	pardo	tostado	pardo oscuro

25

12	pardo oscuro	pardo oscuro	pardo oscuro	pardo	pardo oscuro
----	-----------------	-----------------	-----------------	-------	-----------------

* Medido a partir del momento de fusión inicial

30

El comportamiento relativamente malo de la formulación 5, una muestra testigo que contenía un lubricante no

1 polar (polietileno no oxidado), demuestra la mejora sinérgica de la estabilidad térmica que se consigue utilizando las presentes composiciones lubricantes.

5 El efecto del lubricante sobre las propiedades reológicas de la composición polímera fue demostrado por la observación del tiempo necesario para que la formulación fundiera y el valor del par de torsión de equilibrio (el valor del par de torsión del polímero fundido entre la fusión inicial y la iniciación de la degradación, como lo pone en evidencia el aumento del valor del par de torsión).

<u>Formulación</u>	<u>Tiempo de fusión (minutos)</u>	<u>Par de torsión de equilibrio (gramo-metro)</u>
2	4,3	1900
5	5,9	2020

15

EJEMPLO 5

Este ejemplo demuestra la mejora de estabilidad térmica obtenida utilizando óxidos e hidróxidos metálicos representativos dentro del alcance de esta invención, en las formulaciones de polímeros de cloruros de vinilo que contienen un lubricante polar.

20 Las valoraciones de estabilidad térmica se efectuaron utilizando un reómetro de par de torsión de Braebender^(R). Las condiciones de operación se describen en el Ejemplo 1. Cada una de las formulaciones contenía 100 partes

25 de homopolímero de cloruro de vinilo, 3,0 g de carbonato cálcico tratado con ácido esteárico, 1,0 g de dióxido de titanio, 0,5 partes de un lubricante de cera parafínica y 0,6 partes de S,S'-bis(mercaptoacetato de isooctil) dibutilestaño. El resto de los ingredientes de cada una de las

30 dieciseis formulaciones ensayadas y los colores observados

1 durante el ensayo de estabilidad térmica, se exponen en la
siguiente tabla. Del reómetro de par de torsión se sacaron
muestras de cada una de las formulaciones, a intervalos de
dos minutos, después de la fusión inicial de la formulación.
5 Se observó también el color de la formulación en el momento
de la fusión, y se registra como el color observado a los
0 minutos de tiempo de calentamiento.

10

15

20

25

30

26048

Ingrediente	Partes																
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
Poliétileno oxidado (Ejemplo 1)	0,7	0,7	-	0,7	-	0,7	-	0,7	-	0,7	-	0,7	-	0,7	-	0,7	
Hidróxido cálcico	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Hidróxido magnésico	-	0,3	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Oxido cálcico	-	-	-	0,2	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Hidróxido de estroncio	-	-	-	-	-	0,2	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Hidróxido bórico*	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,2	-	-	-	-	-	-	-	
Hidróxido de zirconio	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,2	-	-	-	-	-	
Hidróxido de aluminio	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3	0,3	-	-	-	
Trióxido de antimonio	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3	-	-	
Oxido de zinc (testigo)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	
Oxido de plomo (testigo)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2

* En forma de monohidrato

30 25 20 15 10 5 1

Color de la muestra

Tiempo de exposición
al calor (minutos)

0	1	2	3	4	5	6	7	8
blanco	blanco	blanco	blanco	blanco	blanco	blanco	blanco	blanco
amarillo claro	amarillo claro	amarillo claro	amarillo claro	amarillo claro	amarillo claro	amarillo claro	amarillo claro	amarillo claro
amarillo tostado	amarillo tostado	amarillo tostado	amarillo tostado	amarillo tostado	amarillo claro	amarillo oscuro	amarillo oscuro	amarillo oscuro
amarillo oscuro	amarillo oscuro	amarillo oscuro	amarillo oscuro	tostado claro	pardo	amarillo oscuro	pardo	tostado claro
tostado	tostado	tostado	pardo oscuro	pardo claro	pardo oscuro	tostado	pardo oscuro	tostado
pardo claro	pardo claro	pardo claro	--	pardo	--	pardo claro	--	pardo claro
pardo oscuro	pardo oscuro	pardo oscuro	--	pardo oscuro	--	pardo	--	pardo

26048

30 25 20 15 10 5 1

Color de la muestra

tiempo de exposición al calor (minutos)	9	10	11	12	13	14	15	16
0	blanco	blanco	blanco	blanco	blanco	blanco	blanco	gris
2	amarillo claro	amarillo claro	amarillo claro	amarillo claro	amarillo claro	amarillo claro	amarillo claro	gris
4	tostado	amarillo	tostado	amarillo	tostado oscuro	amarillo	amarillo claro	gris
6	pardo	tostado claro	pardo	tostado claro	pardo	amarillo oscuro	negro	gris oscuro
8	pardo oscuro	tostado oscuro	pardo oscuro	pardo	pardo oscuro	tostado claro	--	pardo
10	--	pardo	--	pardo oscuro	--	tostado	--	pardo
12	--	pardo oscuro	--	--	--	pardo	--	pardo oscuro

1 Esencialmente la totalidad de los óxidos metálicos o hidróxidos metálicos, a excepción de las muestras
5 testigo de óxido de zinc y óxido de plomo, mostraban el mismo tipo de mejora sinérgica de la estabilidad térmica con el lubricante polar, que con el hidróxido cálcico. La prematura decoloración observada con el óxido de zinc es característica de los compuestos de zinc en las formulaciones de polímeros de cloruro de vinilo. Este mismo tipo de efecto, pero en un menor grado, se observa con los compuestos de cadmio. Los óxidos o hidróxidos de estos dos metales serían utilizables solamente en concentraciones muy bajas y, por lo tanto, no forman parte de la presente invención.

10 El color gris comunicado a la formulación que
15 contenía óxido de plomo, es el resultado de una reacción entre el óxido y el azufre presentes en el compuesto de organoestaño, para dar sulfuro de plomo. Desde luego, cualquier óxido o hidróxido metálico altamente coloreado, actuará como pigmento y comunicará su color respectivo a la formulación. La estabilidad del compuesto quedará mejorada, pero para un nivel dado de pigmentación.

20 La reacción entre un óxido o hidróxido metálico y un estabilizador térmico particular, tal como el compuesto de organoestaño anteriormente mencionado, puede eliminarse cambiando el estabilizador.

25

30

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 preparar una composición de polímero de cloruro de vinilo, que exhibe carácter lubricante y estabilidad al calor mejorados, consistiendo el método en las siguientes operaciones: a) combinar 100 partes en peso de un polímero de cloruro de vinilo rígido, una cera orgánica que contiene de 0,03 a 5 equivalentes de grupos de ácido carboxílico o de éster carboxílico por cada 100 partes de polímero de cloruro de vinilo y de 0,1 a 5 partes de un material básico seleccionado de los óxidos e hidróxidos de estaño, antimonio, y los elementos de los grupos IIa, IIIa, y IVb de la Tabla periódica de los elementos, en donde dicha cera orgánica se selecciona del grupo que consiste en polietileno oxidado, copolímeros de etileno y ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados o sus ésteres, y ésteres derivados de un ácido monocarboxílico que contiene de 8 a 20 átomos de carbono y alcoholes que contienen de 1 a 12 átomos de carbono, y la cantidad de material básico presente está en exceso de la cantidad estequiométrica requerida para reaccionar con la totalidad de los grupos de ácido carboxílico o de éster presentes en la cera orgánica, y b) calentar la mezcla resul-

100778

1 tante suficientemente para fundir la totalidad de los in-
 1 gredientes y formar una composición homogénea.

2ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación
 1ª, en el cual el material básico está seleccionado del
 5 grupo que consiste en hidróxido cálcico, óxido cálcico,
 óxido magnésico, hidróxido de estroncio, hidróxido bári-
 co, hidróxido de zirconio, hidróxido de aluminio y trió-
 xido de antimonio.

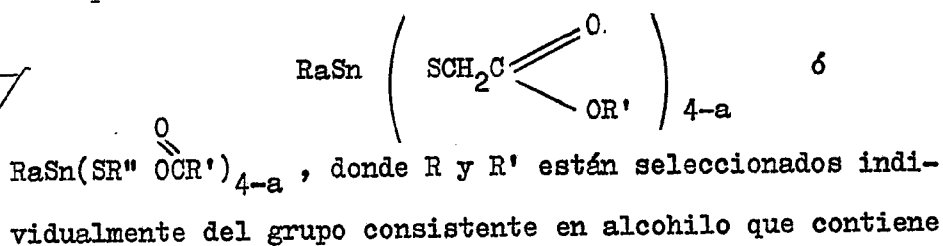
10 3ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación
 1ª, en el que la cera orgánica es un polietileno oxidado
 o un copolímero de etileno con un ácido etilénicamente in-
 saturado.

15 4ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación
 1ª, en el cual dicha composición de polímero de cloruro
 de vinilo contiene una cera parafínica como lubricante au-
 xiliar.

20 5ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª,
 en el cual dicha composición de polímero de cloruro de vi-
 nilo contiene un estabilizador térmico convencional para
 polímeros de cloruro de vinilo.

6ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación
 5ª, en el cual dicho estabilizador térmico es un compues-
 to de organoestaño.

25 7ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación
 6ª, en el cual dicho estabilizador térmico está represen-
 tado por la fórmula:



1 de 1 a 12 átomos de carbono, R" es alcoholeno que contiene
de 2 a 8 átomos de carbono y a es 1 ó 2.

8ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación
1ª, en el que dicha composición de polímero de cloruro de
5 vinilo contiene un carbonato de metal alcalino térreo, co-
mo carga de dicho polímero de cloruro de vinilo.

9ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación
1ª, en el cual dicha composición de polímero de cloruro de
vinilo contiene un pigmento.

10 10ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación
9ª, en el cual dicho pigmento es dióxido de titanio.

11ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación
1ª, en el cual dicho polímero de cloruro de vinilo es un
homopolímero.

15 12ª.- Un método para preparar una composición de po-
límero de cloruro de vinilo.

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

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

Madrid, 27. JUL. 1978

P.A.

Fernando de Elizaburu
Por Poder.

25

30

100778
VAL