

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO 474.692	(10) AI
	(21)	
	(22) FECHA DE PRESENTACION 31-10-78	

PATENTE DE INVENCION

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

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 77/33153	(32) FECHA 2-11-77	(33) PAIS Francia
--	-----------------------	----------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08L ; C08K	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	---	--

(54) TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE OBJETOS CONFORMADOS RIGIDOS DE POLIMEROS DE CLORURO DE VINILO"

(71) SOLICITANTE (S)
SCINAY & CIE (S.77/36)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
33,, Rue du Prince Albert, B-1050 Bruselas, Bélgica

(72) INVENTOR (ES)
Albert Lheureux

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
DCN ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 70.048)

lfg

POOR
QUALITY

1 La presente invención se refiere a un procedimien
to para la fabricación de objetos rígidos conformados de po
límeros de cloruro de vinilo. Más particularmente, se refie
re a un procedimiento de fabricación de objetos conformados
5 rígidos por utilización de composiciones rígidas de políme
ros de cloruro de vinilo estabilizados al calor por medio
de óxido de magnesio y un polialcohol.

 Los polímeros de cloruro de vinilo se emplean en
la fabricación de una multitud de objetos rígidos muy diver
10 sos, por procedimientos de transformación que requieren la
aplicación de temperaturas elevadas, generalmente de alrede
dor de 180 a 200°C, para llevar el polímero a un grado de
reblandecimiento suficiente. A estas temperaturas, los polí
meros de cloruro de vinilo sufren una degradación importan
15 te que se traduce en una alteración rápida de su color y de
sus propiedades mecánicas. Habitualmente, pues, se utilizan
en presencia de aditivos que mejoran su resistencia a la de
gradación térmica, llamados estabilizantes térmicos.

 Para las aplicaciones que no requieren una trans
20 parencia muy elevada de los objetos conformados rígidos, ta
les como la fabricación de tubos y láminas, se recurre gene
ralmente a estabilizantes térmicos derivados de metales pe
sados, tales como sales o ésteres de plomo, de bario y/o de
cadmio. De hecho, estos compuestos constituyen estabilizan
25 tes térmicos muy eficaces de los polímeros de cloruro de vi
nilo. Sin embargo, tienen el inconveniente de ser tóxicos,
de modo que su manipulación requiere precauciones particula
res. Generalmente, se recurre a llevar máscaras y a la ins
talación de sistemas de aspiración especiales en las insta
30 laciones donde se les manipula.

1 La presente invención tiene por objeto la fabrica
ción de objetos conformados rígidos de polímeros de cloruro
de vinilo, utilizando composiciones rígidas de polímeros de
cloruro de vinilo estabilizados al calor que están exentas
5 de derivados de metales pesados, tales como el plomo, bario
y/o el cadmio.

 La presente invención se refiere por tanto a un
procedimiento de fabricación de objetos conformados rígidos
de polímeros de cloruro de vinilo, por transformación a tem
10 peratura elevada de composiciones rígidas de polímeros de
cloruro de vinilo estabilizados al calor, caracterizado por
utilizar composiciones que comprenden como estabilizantes
térmicos óxido de magnesio y un alcohol polivalente alifáti
co saturado.

15 Por alcohol polivalente alifático saturado ha de
entenderse los compuestos orgánicos alifáticos saturados
que contienen al menos dos grupos hidroxilo, y como máximo
un número de grupos hidroxilo igual al número total de áto
mos de carbono.

20 El procedimiento de la invención no presenta nin
gún problema relacionado con la manipulación de derivados
de metales pesados.

 Por otro lado, se ha comprobado que el empleo de
óxido de magnesio o de un alcohol polivalente alifático sa
25 turado, como único aditivo, no mejora apenas la resistencia
a la degradación térmica de los polímeros de cloruro de vi
nilo. Por el contrario, de modo completamente sorprendente,
el empleo conjunto de óxido de magnesio y un alcohol poliva
lente tal como se ha definido antes, lleva a la obtención
de composiciones eficazmente estabilizadas, aptas para ser

1 transformadas por todas las técnicas usuales de transforma-
ción, en objetos conformados rígidos de color claro que
muestran excelentes propiedades mecánicas. La estabiliza-
ción térmica de los polímeros de cloruro de vinilo con in-
5 intervención del sistema estabilizante según la invención
procede, pues, de un efecto sinérgico.

Todos los alcoholes polivalentes alifáticos satu-
rados son adecuados para la realización de composiciones
según la invención. Asimismo, estas composiciones pueden
10 contener varios alcoholes polivalentes alifáticos satura-
dos. Sin embargo, en el caso en que el número total de áto-
mos de carbono de estos alcoholes sea muy elevado, puede
aparecer un fenómeno secundario de sobrelubricación. En ge-
neral, se emplean pues alcoholes polivalentes alifáticos
15 que comprenden de 2 a 15 átomos de carbono, y preferible-
mente de 3 a 8 átomos de carbono. Como ejemplos de tales
alcoholes, se pueden citar los 1,3 y 1,2-propanodiolos,
2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2,2-dietil-1,3-propanodiol,
2-etil-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol (trimetilolpropano-
20 no), 2-metil-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol (trimetilol-
etano), los 1,2-, 1,3- y 1,4-butanodiolos, los 1,2,3- y
1,2,4-butanotrioles, pentanodiolos, pentanotrioles, el te-
traquis(hidroximetil)metano (pentaeritrita), los hexanodio-
25 los, hexanotrioles, hexanotetroles, y los hexoles tales co-
mo la sorbita y la manita.

Entre todos estos alcoholes polivalentes alifáti-
cos saturados, se prefieren los que comprenden al menos
dos grupos hidroxilo primarios. Los mejores resultados se
obtienen con aquellos cuyos grupos hidroxilo son todos pri-
30 marios, es decir los que contienen exclusivamente grupos

1 - hidroxilo primarios.

Las composiciones particularmente preferidas para la realización del procedimiento según la presente invención comprenden, pues, como estabilizantes térmicos, óxi
do de magnesio y al menos un alcohol polivalente alifático
saturado que contiene exclusivamente grupos hidroxilo pri-
marios. Como ejemplos de tales alcoholes polivalentes se
pueden citar el 1,3-propanodiol, los 2-metil- y 2,2-dime-
til-1,3-propanodiol, los 2,2,4,4-tetrametil-1,3-propanodiol
y pentaeritrita. Entre éstos, se da preferencia al trime-
tiloetano, trimetilolpropano y pentaeritrita. Son alcoho-
les particularmente preferidos el trimetilolpropano y la
pentaeritrita.

Según un modo de realización muy particularmente
preferido, se emplean mezclas de pentaeritrita y trimetilol
propano. Ventajosamente, éstas contienen una cantidad pre-
ponderante de pentaeritrita.

Las cantidades de óxido de magnesio y de alcohol
polivalente presentes en las composiciones empleadas según
el procedimiento de la invención, no son críticas. La pre-
sencia de cantidades de sólo 0,1% en peso por 100 partes
de resina (pcr) de cada uno de los constituyentes del sis-
tema estabilizante térmico basta ya para mejorar la estabi-
lidad térmica de los polímeros de cloruro de vinilo. La
adición de cantidades más importantes de óxido de magnesio
y respectivamente de alcohol polivalente permite mejorar-
las aún más. Sin embargo, es inútil sobrepasar un conteni-
do de óxido de magnesio o de alcohol polivalentes de alre-
dedor 1,5 pcr.

Las composiciones estabilizadas de la invención

1 contienen, pues, en general, de 0,1 a 1,5 pcr de óxido de magnesio, así como de 0,1 a 1,5 pcr de alcohol polivalente alifático.

5 Composiciones particularmente preferidas contienen de alrededor de 0,2 a 0,3 pcr de óxido de magnesio, así como alrededor de 0,5 a 1,2 pcr de alcohol polivalente alifático.

10 Las proporciones relativas de óxido de magnesio y de alcohol polivalente no son críticas en absoluto. Habitualmente, se emplean estos aditivos en una relación ponderal de óxido de magnesio/alcohol polivalente de 1:1 a 1:4. Los mejores resultados se obtienen con relaciones ponderales de 1:2 a 1:3.

15 Por lo tanto, las composiciones muy particularmente preferidas para la puesta en práctica del procedimiento según la invención contienen, para 100 partes en peso de polímero de cloruro de vinilo,
- alrededor de 0,2 a 0,3 partes de óxido de magnesio, y
- alrededor de 0,5 a 1,2 partes de una mezcla de pentaeritrita y trimetilolpropano, empleándose el óxido de magnesio y la mezcla de alcoholes polivalentes en una relación ponderal de 1:2 a 1:3.

25 Las composiciones rígidas según la invención pueden contener además otros aditivos usuales de los polímeros de cloruro de vinilo, como por ejemplo agentes que facilitan la transformación, agentes reforzantes, pigmentos, lubricantes, e incluso estabilizantes térmicos auxiliares.

30 Así, se ha encontrado particularmente ventajoso emplear sistemas estabilizantes llamados "de calcio-zinc", conocidos por sí mismos, en asociación con los estabilizan

1 tes térmicos específicos de la invención. Como ejemplos de
sistemas calcio-zinc, se pueden citar los basados en jabo-
nes de calcio y de zinc. Preferiblemente, se emplean sales
de zinc y de calcio de ácidos alifáticos monocarboxílicos
5 saturados que tienen de 6 a 30 átomos de carbono, tales co-
mo por ejemplo los ácidos esteárico, palmítico, 2-etilhexa-
noico, etc. Los mejores resultados se obtienen con los es-
tearatos de calcio y de zinc.

10 Composiciones muy particularmente preferidas se-
gún la invención comprenden pues un sistema estabilizante
térmico principal, compuesto esencialmente de óxido de mag-
nesio y de un alcohol polihidroxilado alifático saturado,
y un estabilizante térmico auxiliar constituido por una
mezcla de estearatos de calcio y de zinc.

15 La proporción ponderal del estearato de calcio
al estearato de zinc, así como las cantidades de estearatos
de zinc y de calcio, no son críticas.

20 La cantidad global de estearatos de calcio y de
zinc está comprendida en general entre 1 y 2% en peso, y
ventajosamente entre 1,1 y 1,5% en peso, con relación al
polímero de cloruro de vinilo. La proporción ponderal de
estearato de calcio al estearato de zinc varía generalmen-
te entre 1:0,1 y 1:0,5.

25 Por polímeros de cloruro de vinilo se entiende
todos los polímeros que contienen al menos 50% molar, y
preferiblemente al menos 70% molar, de unidades monomé-
ricas derivadas del cloruro de vinilo. Los polímeros de clo-
ruro de vinilo convenientes para la realización de las com-
posiciones según la invención comprenden pues tanto los ho-
mopolímeros de cloruro de vinilo como sus copolímeros que

1 contienen unidades monoméricas derivadas de uno o varios co-
monómeros.

5 Como ejemplos de comonómeros del cloruro de vini-
lo, se pueden citar las olefinas, tales como el etileno,
propileno y estireno, los ésteres tales como el acetato de
vinilo y los acrilatos y metacrilatos de alcoholos, los de-
rivados vinilidénicos tales como el cloruro y el fluoruro
de vinilideno.

10 El modo de fabricación de los polímeros de cloru-
ro de vinilo puede ser cualquiera. Por lo tanto, se pueden
emplear indiferentemente, para la fabricación de las compo-
siciones según la invención, polímeros de cloruro de vinilo
obtenidos por polimerización en masa, en fase gaseosa, en
disolución o incluso en emulsión, en microsuspensión o en
15 suspensión acuosas. Sin embargo, se emplean preferiblemente
polímeros obtenidos por polimerización en suspensión acuo-
sa.

20 La incorporación del sistema estabilizante térmi-
co principal, y, en su caso, del estabilizante térmico auxi-
liar, en el polímero de cloruro de vinilo no presenta nin-
gún problema particular. Los estabilizantes se mezclan habi-
tualmente con el polímero de modo conocido per se, por ejem-
plo en el momento de la fabricación de la premezcla o inclu-
so al final de la polimerización, o bien por introducción
25 directa en el medio de polimerización cuando el grado de
conversión deseado se ha alcanzado prácticamente, o bien
por adición a la torta húmeda de polímero obtenida por suc-
cionado o filtración de la dispersión acuosa procedente de
la polimerización.

30
31108

En los dos últimos casos, se recomienda emplear

1 el o los estabilizante(s) térmico(s) en forma de una disper
sión acuosa, para favorecer su incorporación homogénea al
polímero de cloruro de vinilo.

5 Las composiciones rígidas estabilizadas al calor
según la invención son adecuadas para su empleo por todos
los procedimientos clásicos de transformación de las mate-
rias plásticas. Estas composiciones son adecuadas para la
fabricación de objetos conformados rígidos, y muy particu-
larmente para la fabricación por extrusión de tubos, tube-
10 rías y perfiles rígidos.

Los ejemplos que siguen ilustran la invención, pe-
ro sin limitarla.

Ejemplos 1 a 8

15 En todos los ejemplos, se ha empleado como políme-
ro de cloruro de vinilo un poli(cloruro de vinilo) de núme-
ro K = 65 (medido en ciclohexanona a 25°C) obtenido por ho-
mopolimerización en suspensión acuosa de cloruro de vinilo.

20 En todos los casos, el alcohol polivalente alifá-
tico saturado empleado estaba constituido por una mezcla de
pentaeritrita y trimetilolpropano que contenía alrededor de
60% en peso de pentaeritrita, en adelante denominada abre-
viadamente "poliol".

25 En los ejemplos 1 a 6 y 8 se han evaluado composi-
ciones que corresponden a la formulación A; en el ejemplo 7
se ha evaluado una composición que corresponde a la formula-
ción B, expresándose los contenidos en partes en peso:

1 La coloración inicial (o estabilidad térmica a
corto plazo) de las composiciones se ha evaluado sobre cre-
pés de un espesor de 1,5 mm, obtenidos por malaxado (moli-
no de dos cilindros) a 200°C. El tiempo que ha sido neces-
5 rio en cada caso para formar completamente el crepé está in-
dicado en la tabla I anexa. En este momento preciso, consi-
derado como tiempo t_0 , se evalúa el colorido del crepé.

La estabilidad térmica a largo plazo, también eva-
luada sobre el molino de malaxado a 200°C, se determina por
10 la medida del tiempo, contado a partir de t_0 , que transcu-
rre hasta que el crepé (mantenido a 200°C) se ennegrece.

En la tabla I anexa se indican los resultados de
la evaluación.

La comparación de los resultados de los ejemplos
15 1 y 2 con los de los ejemplos 3R, 4R y 5R muestra suficien-
temente el efecto estabilizante sinérgico resultante del em-
pleo combinado de óxido de magnesio y un poliol alifático
saturado.

La comparación de los resultados de los ejemplos
20 6, 7 y 8 con los de los ejemplos 1 y 2 muestra la mejora su-
plementaria aportada por el par de estearatos de calcio y
de zinc.

25

31108



TABLA I

Nº del ejemplo	Estabilizantes térmicos				Evaluación de las composiciones		
	Oxido de magnesio	"Politol"	Estearato de zinc	Estearato de calcio	Tiempo necesario para formar el crepé min.	Colorido inicial	Estabilidad térmica a largo plazo (en cilindros de malaxado a 200°C) min.
1	0,25	1	-	-	1,50	beige-naranja	10
2	1,00	1	-	-	2,00	amarillo apagado	11
3R	0,25	-	-	-	1,50	pardo oscuro	3,5
4R	1,00	-	-	-	4,50	verde-pardo	1,0
5R	-	1	-	-	2,00	pardo	1,0
6	0,25	1	0,25	1	1,50	beige claro	16
7	0,25	0,6	0,10	1	1,50	beige claro	18
8	0,25	1	0,25	1	1,50	blanco	16

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 procedimiento de fabricación de objetos conformados rígidos de polímeros de cloruro de vinilo, empleando a temperatura elevada composiciones rígidas de polímeros de cloruro de vinilo estabilizadas frente al calor, caracterizado por emplear composiciones que comprenden, como estabilizantes térmicos, óxido de magnesio y un alcohol polivalente alifático saturado.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el alcohol polivalente alifático saturado comprende de 2 a 15 átomos de carbono.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el alcohol polivalente alifático saturado comprende al menos dos grupos hidroxilos primarios.

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque el alcohol polivalente alifático saturado comprende exclusivamente grupos hidroxilo primarios.

5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque el alcohol polivalente alifático saturado está seleccionado entre trimetiloetano, trimetilolpropano, pentaeritrita, y sus mezclas.

6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque el alcohol polivalente alifático saturado está seleccionado entre las mezclas de pentaeritrita y

1 trimetilolpropano.

5 7ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque las composiciones empleadas contienen, por 100 partes en peso de polímero de cloruro de vinilo, de 0,1 a 1,5 partes de óxido de magnesio, y de 0,1 a 1,5 partes de alcohol polivalente alifático saturado.

10 8ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado por emplear el óxido de magnesio y el alcohol polivalente alifático saturado en una relación ponderal de 1:1 a 1:4.

15 9ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizado porque las composiciones empleadas contienen igualmente una mezcla de estearatos de calcio y de zinc.

20 10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 9ª, caracterizado porque las composiciones empleadas contienen, por 100 partes en peso de polímero de cloruro de vinilo, de 1,1 a 1,5 partes de una mezcla de estearatos de calcio y de zinc.

25 11ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, caracterizado porque se aplica a la fabricación por extrusión de tubos, tuberías y perfiles rígidos.

09038 12ª.- Un procedimiento de fabricación de objetos con

1 formados rígidos de polímeros de cloruro de vinilo.

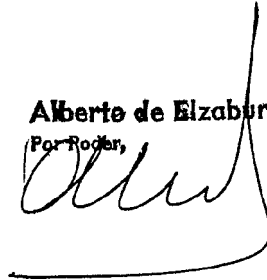
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 15. MAR 1979

P.A.

10 **Alberto de Elzaburu**
Por Poder,



10

15

20

25

09038

VAL

**POOR
QUALITY**