

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

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

ES

11

21

22

NUMERO	476846
FECHA DE PRESENTACION	15-Enero-1.979

10

AI

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
78/01310	16-1-78	Francia
47 FECHA DE PUBLICIDAD	81 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08L / C08K	
24 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE COMPOSICIONES ESTABILIZADAS FRENTE AL CALOR, A BASE DE POLIMEROS DE CLORURO DE VINILO"		
71 SOLICITANTE (S)		
SOLVAY & CIE (S.78/2)		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
33, Rue du Prince Albert, B-1050 Bruselas, Bélgica		
72 INVENTOR (ES)		
Jean Guyaux		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-70.555)		

MCS/.

POOR
QUALITY

La presente invención concierne a un procedimiento para la fabricación de composiciones estabilizadas frente al calor, a base de polímeros de cloruro de vinilo. Concierne, más en particular, a un procedimiento para la fabricación de composiciones a base de polímeros de cloruro de vinilo, que contienen un éster parcial de pentaeritrita, las cuales pueden transformarse con facilidad, y presentan una buena estabilidad térmica.

La estabilidad térmica de un polímero se valora generalmente a corto plazo y a largo plazo. La estabilidad térmica a corto plazo, o estabilidad térmica inicial, es la aptitud del polímero para resistir la degradación provocada por la elevación de temperatura a que hace falta someterlo, para incorporarle los aditivos usuales y para transformarlo. La estabilidad a largo plazo se mide por el tiempo que transcurre antes de que una muestra de polímero se ennegrezca en condiciones dadas. Una mala estabilidad térmica inicial, se nota por una alteración del color de los objetos conformados, que es tanto más importante, cuanto menor es la estabilidad.

Para numerosas aplicaciones de los polímeros de cloruro de vinilo, tales como, por ejemplo, fabricación de cuerpos huecos y de hojas calandradas destinadas a embalaje es necesario disponer de polímeros que presenten no solamente una excelente estabilidad térmica a largo plazo, sino también una buena estabilidad térmica inicial.

Además, es muy deseable disponer de composiciones que no se peguen al aparato de transformación, y que no conduzcan a la formación de depósitos al transformarlos en objetos conformados, porque el ensuciamiento de las instala-

ciones de transformación perjudica su productividad y la calidad de los objetos fabricados.

En la solicitud de patente alemana DOS 1.669.975, presentada el 3 de agosto de 1967 a nombre de Dynamit Nobel AG, se describe la utilización de ésteres y éteres parciales de pentaeritrita y, especialmente, de monoésteres de pentaeritrita, para mejorar la estabilidad térmica a largo plazo de los polímeros de cloruro de vinilo. Se recomienda, más en particular, la utilización conjunta de pentaeritrita y ésteres de pentaeritrita.

Se ha comprobado que la estabilización de los polímeros de cloruro de vinilo por medio de tales mezclas de pentaeritrita y de ésteres parciales de pentaeritrita, entraña serias dificultades en el momento de la transformación de estas composiciones, por el hecho, especialmente, de la formación de depósitos en las boquillas y en los núcleos en el momento de la extrusión, en las calandras en el momento del calandrado y en los moldes en el momento de la extrusión por soplado.

Se ha encontrado ahora un procedimiento para la fabricación de composiciones estabilizadas frente al calor, a base de polímeros de cloruro de vinilo que contienen ésteres parciales de pentaeritrita, que no presentan los inconvenientes previamente citados.

La presente invención concierne, por lo tanto, a un procedimiento para la fabricación de composiciones estabilizadas frente al calor, a base de polímeros de cloruro de vinilo, caracterizado porque se mezcla el polímero de cloruro de vinilo con un agente de estabilización térmica primario y con un éster parcial de pentaeritrita, escogido

entre los productos que resultan de la esterificación parcial de pentaeritrita y de un ácido graso, que presentan un índice medio de esterificación comprendido entre 1 y 2, y que son solubles a razón de 95% en peso, por lo menos en diclorometano a 25°C.

Por índice medio de esterificación se pretende designar la relación entre el número de radicales derivados del ácido graso y el número de radicales derivados de la pentaeritrita, presentes en el producto de esterificación. Puede valorarse de una manera en sí conocida, por ejemplo, por espectrometría infrarroja o por resonancia magnética nuclear.

Es sorprendente que las composiciones obtenidas según el procedimiento de la presente invención, sean aptas para ser transformadas sin ningún problema, en objetos conformados que presentan un excelente colorido inicial y ello en máquinas que funcionan a una cadencia elevada. En efecto la utilización de ésteres parciales de pentaeritrita, cuya solubilidad en diclorometano a 25°C es inferior al 95% en peso, conduce a serias dificultades en el momento de la transformación. Asimismo, la utilización de ésteres parciales de pentaeritrita, que responden a las especificaciones de solubilidad, pero cuyo índice de esterificación medio está más allá de los límites previamente citados, conduce a composiciones cuya estabilidad térmica a corto plazo y, por lo tanto, la coloración inicial, dejan que desear.

Preferentemente, se utilizan de acuerdo con la invención, ésteres parciales cuya solubilidad en diclorometano a 25°C es por lo menos igual a 99%. Los mejores resultados se obtienen cuando la solubilidad es total.

Los ésteres parciales de pentaeritrita utilizados según el procedimiento de la invención, pueden derivar de cualquier ácido graso. Por ácido graso, se pretende designar todos los ácidos alifáticos monocarboxílicos, saturados o etilénicamente insaturados, que contienen por lo menos 3 átomos de carbono. Sin embargo, en el caso de que el número total de átomos de carbono de estos ácidos sea muy alto, puede aparecer un fenómeno secundario de exceso de lubricación. Generalmente, se utilizan, por lo tanto, ésteres parciales de pentaeritrita, derivados de ácidos grasos que comprenden a lo sumo 30 átomos de carbono. Es particularmente ventajoso utilizar aquellos derivados de los ácidos grasos, que comprenden de 8 a 20 átomos de carbono en total. A título de ejemplos de tales ácidos, se pueden mencionar los ácidos caprílicos, cáprico, láurico, palmítico, esteárico, oleico y linoleico. Entre estos, se da preferencia a los ácidos grasos saturados. Ácidos grasos saturados particularmente preferidos, son los ácidos esteárico y láurico. El ácido láurico es un ácido muy particularmente preferido.

Como se ha mencionado arriba, es importante utilizar ésteres parciales de pentaeritrita, que presenten un índice medio de esterificación comprendido entre 1 y 2. Según un modo de realización preferido, se utilizan ésteres que presentan un índice medio de esterificación, que va de 1,1 a 1,5. Los mejores resultados se obtienen cuando el índice de esterificación está comprendido entre 1,1 y 1,3.

La cantidad de ester parcial de pentaeritrita presente en las composiciones fabricadas según el procedimiento de la invención, no es esencial. Habitualmente, se utilizan de 0,5 a 5 partes de éste, por cada 100 partes en peso

de polímero de cloruro de vinilo. Preferentemente, se utilizan de 1,5 a 2,5 partes de éste.

Además; convienen en general para la realización de la invención, todos los agentes de estabilización térmica primarios usuales en los polímeros de cloruro de vinilo. A título de ejemplos de tales agentes de estabilización primarios, se pueden citar las sales orgánicas e inorgánicas de plomo, los compuestos de órgano-estaño, así como los sistemas de bario-cadmio y de calcio-cinc. Una lista no limitativa de agentes de estabilización térmica primarios usuales en los polímeros del cloruro de vinilo, se recoge en la obra de H. A. Sarvetnick, Reinhold Plastics Application Series, 1969 (páginas 98 a 99).

Es, sin embargo, particularmente ventajoso, utilizar como agentes de estabilización térmica primarios, sistemas de calcio-cinc.

En efecto, se ha observado que en presencia de tales agentes de estabilización térmica primarios, conocidos por sí mismos, es cuando el efecto beneficioso de los ésteres parciales de pentaeritrita sobre la coloración inicial de los polímeros de cloruro de vinilo, es más acusado.

Según un modo de realización del procedimiento de la presente invención, muy particularmente preferido, se utiliza como agente de estabilización térmica primario un sistema de calcio-cinc, que comprende un compuesto de calcio asociado a un compuesto de cinc. Las composiciones resultantes convienen muy particularmente para la fabricación de embalajes, tales como hojas calandradas, o de cuerpos huecos transparentes, que presentan una excelente coloración inicial.

A título de ejemplos de sistemas de calcio-cinc, se pueden citar aquéllos a base de jabones de calcio y de cinc. Ventajosamente, se utilizan sales de cinc y de calcio de ácidos alifáticos monocarboxílicos, que tienen de 6 a 30 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, los ácidos esteárico-palmitico, 2-etilhexanoico, etc. La proporción relativa de calcio a cinc está comprendida, generalmente, entre 1 y 5 átomos de calcio por cada átomo de cinc.

Las proporciones de agentes de estabilización térmica primarios son las usualmente utilizadas. Se incorporan, por lo tanto, en general, de 0,1 a 10 partes en peso de agente de estabilización térmica primario, por cada 100 partes de polímero y, preferentemente, de 0,2 a 1 parte en peso de agente de estabilización térmica primario, por cada 100 partes de polímero.

Según un modo de realización muy particularmente preferido de la presente invención, se utilizan de 1,5 a 2,5 partes de éster parcial de pentaeritrita, tal como se ha definido arriba, y de 0,2 a 1 parte por cada 100 partes en peso de polímero de cloruro de vinilo, de un agente de estabilización térmica primario del tipo de los sistemas de calcio-cinc.

Se entiende que las composiciones fabricadas según el procedimiento de la invención, pueden contener, además del agente de estabilización térmica primario y del éster parcial de pentaeritrita, otros ingredientes usuales, tales como, por ejemplo, agentes que facilitan la transformación, agentes de refuerzo, pigmentos, lubricantes o incluso agentes de estabilización térmica auxiliares para polímeros de cloruro de vinilo.

Como polímeros de cloruro de vinilo se intenta designar todos los polímeros que contienen por lo menos 50% molar y, preferentemente, por lo menos 70% molar, de unidades monómeras derivadas del cloruro de vinilo. Los polímeros de cloruro de vinilo que convienen para la realización de las composiciones según la invención comprenden pues, tanto los homopolímeros de cloruro de vinilo, como sus copolímeros que contienen unidades monómeras derivadas de uno o de varios comonómeros. Los copolímeros pueden ser copolímeros estadísticos, copolímeros de bloque o incluso copolímeros injertados en un tronco cualquiera. A título de ejemplos de comonómeros de cloruro de vinilo, se pueden citar las olefinas, tales como etileno, propileno y estireno, los ésteres, tales como acetato de vinilo, y los acrilatos y metacrilatos de alcohol, los derivados vinilidénicos, tales como cloruro y fluoruro de vinilideno.

De preferencia, las composiciones fabricadas según el procedimiento de la invención, son a base de homopolímeros de cloruro de vinilo.

El modo de fabricación de los polímeros de cloruro de vinilo empleados, puede ser cualquiera. Por lo tanto, se pueden utilizar indiferentemente para la fabricación de las composiciones, polímeros de cloruro de vinilo obtenidos por polimerización en masa, en fase gaseosa, en solución o incluso en emulsión o en dispersión acuosas.

La incorporación de agentes de estabilización térmica en el polímero de cloruro de vinilo, no plantea ningún problema particular. Estos se mezclan con el polímero, de manera en sí conocida, por ejemplo, en el momento de la fabricación de la mezcla previa. Un modo de operación parti-

cularmente ventajoso para la fabricación de composiciones según la invención, consiste en mezclar, en un mezclador rápido, el polímero de cloruro de vinilo con los ingredientes sólidos de la composición (que comprenden especialmente el éster parcial de pentaeritrita) y en incorporar a esta mezcla, cuando su temperatura ha alcanzado aproximadamente 60°C, los ingredientes líquidos de la composición. Entonces, se continúa haciendo girar el mezclador rápido, hasta que la mezcla final haya alcanzado una temperatura de 100 a 125°C aproximadamente, antes de descargarla en un mezclador lento, para enfriarla hasta unos 30°C.

Las composiciones estabilizadas frente al calor, obtenidas conforme al procedimiento de la invención, son aptas para la transformación por todos los procedimientos clásicos de transformación de materiales plásticos. Estas composiciones convienen muy en particular, para la fabricación de hojas y de cuerpos huecos - frascos, botellas y otros recipientes - destinados al envasado de líquidos y de sólidos. Convienen muy en particular, para la fabricación de botellas para el acondicionamiento de líquidos alimenticios, tales como, por ejemplo, vinagre, aceite, agua, etc., mediante extrusión por soplado, con ayuda de máquinas que funcionan a una cadencia elevada.

Para esta aplicación, se prefiere particularmente recurrir a composiciones que contienen, como agente de estabilización térmica primario, un sistema de calcio-cinc y, como agente de estabilización térmica secundario, un estearato o un laurato de pentaeritrita, de un índice medio de esterificación comprendido entre 1,1 y 1,3, y soluble en una proporción del 100%, en diclorometano a 25°C.

Las composiciones indicadas arriba convienen, en efecto, muy en particular, para la fabricación de botellas transparentes, poco o nada coloreadas.

5 Los ejemplos que siguen, ilustran la invención, pero sin limitarla. En todos los ejemplos, se ha utilizado como polímero de cloruro de vinilo, un poli(cloruro de vinilo) de número K = 58 (medido en 1,2-dicloroetano a 25°C) obtenido por polimerización en suspensión acuosa.

10 Las composiciones han sido todas ellas fabricadas según el modo de operación descrito más arriba. Todas ellas contienen un pigmento azul.

15 La estabilidad térmica a corto plazo (coloración inicial) se valora en hojas laminadas, obtenidas por amasado de las composiciones a 160°C (amasadora de dos cilindros) durante 5 minutos. Esta coloración está numerada del 1 al 5 :

1 corresponde a una coloración muy azul

5 corresponde a una coloración muy verde.

20 Los valores intermedios corresponden a coloraciones iniciales de tono intermedio.

La estabilidad térmica a largo plazo se determina por medida del tiempo que transcurre antes de que una hoja de un espesor de 1 mm aproximadamente (cortada de la hoja laminada) y mantenida a 180°C, se ennegrezca.

25 La facilidad de transformación de las composiciones se valora mediante extrusión de una masa pastosa tubular a 200°C (temperatura de la boquilla).

En todos los ejemplos, se han valorado las siguientes composiciones, expresándose los contenidos en peso:

	Poli(cloruro de vinilo)	100
	Modificador acrílico	7,50
	Aceite de soja epoxidado	5
	Cera de polietileno	0,15
5	Cera mineral	0,50
	Estearato de calcio	0,20
	Etilhexanoato de cinc	0,25
	Mezcla maestra que contiene un pigmento azul	1
10	Agente de estabilización térmica secundario (según detalles siguientes)	2

Los ejemplos 1 a 5 conciernen a composiciones que contienen productos de esterificación de pentaeritrita y de ácido esteárico.

15

Los ejemplos 6 y 7 conciernen a composiciones que contienen productos de esterificación de pentaeritrita y de ácido láurico.

20

Los ejemplos 1 a 3 conciernen a composiciones según la invención, que contienen productos de esterificación de pentaeritrita y de ácido esteárico, solubles en un 100% en diclorometano a 25°C, y que presentan un índice medio de esterificación comprendido entre 1 y 2.

25

El ejemplo 4 de referencia, concierne a una composición que contiene un producto de esterificación soluble en proporción de 80% en peso, en diclorometano a 25°C.

El ejemplo 5, de referencia, concierne a una composición que contiene un producto de esterificación soluble en diclorometano en una proporción del 100%, pero cuyo índice medio de esterificación es superior a 2.

30

El ejemplo 6 concierne a una composición según la

invención, que contiene un producto de esterificación soluble en un 100% en diclorometano a 25°C, y que presenta un índice medio de esterificación de 1,7.

5 El ejemplo 7 concierne a una composición según la invención, que contiene un producto de esterificación soluble en un 100% en diclorometano a 25°C, y que presenta un índice medio de esterificación de 1,1.

10 El índice de esterificación de los ésteres parciales utilizados en los ejemplos, se recoge en la Tabla 1. En esta misma tabla, se consignan los resultados de la valoración de la estabilidad térmica a corto plazo (coloración inicial a 160°C), de la estabilidad térmica a largo plazo (a 180°C), y de la facilidad de transformación (extrusión a 200°C) de estas siete composiciones.

15 La comparación de los resultados de los ejemplos 1 a 3, 6 y 7 y, más en particular todavía de los ejemplos 1 y 7, con los de los ejemplos 4 y 5, de referencia, muestra que las composiciones según la invención, presentan al mismo tiempo una buena estabilidad térmica a plazos corto y largo, así como una gran facilidad de transformación. Son
20 perfectamente convenientes para la fabricación de hojas y de cuerpos huecos, en máquinas industriales que funcionan a una cadencia elevada.

25 Por el contrario, las composiciones según los ejemplos de referencia 4 y 5, son deficientes, bien sea desde el punto de vista de la transformación a escala industrial (Ejemplo 4R), bien sea desde el punto de vista de la coloración inicial de los objetos conformados resultantes (Ejemplo 5R).

TABLA 1

Nº del ejemplo	Indice medio de esterificación	Valoración de las composiciones		
		Coloración inicial (160°C)	Estabilidad térmica a largo plazo (a 180°C)	Comportamiento en la extrusión (a 200°C)
5	1,2	2	70	ningún problema, sin depósitos en la boquilla.
	1,5	2	65	
	1,8	3	65	
10	4R	1	90	depósitos en la boquilla, ningún problema.
	5R	4	65	
15	1,7	2	70	ningún problema, sin depósitos en la boquilla.
	1,1	1 a 2	80	

REIVINDICACIONES

5

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:

10

1ª.- Procedimiento para la fabricación de composiciones estabilizadas frente al calor, a base de polímeros de cloruro de vinilo, caracterizado porque se mezcla el polímero de cloruro de vinilo con un agente de estabilización térmica primario y un éster parcial de pentaeritrita, escogido entre los productos que resultan de la esterificación parcial de la pentaeritrita con un ácido graso, los cuales presentan un índice medio de esterificación comprendido entre 1 a 2 y son solubles en la proporción del 95% por lo menos, en diclorometano a 25°C.

15

20

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el éster parcial de pentaeritrita es soluble en una proporción del 99% por lo menos, en diclorometano a 25°C.

25

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el éster parcial de pentaeritrita es totalmente soluble en diclorometano a 25°C.

30

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el éster parcial de pentaeritrita deriva de un ácido graso escogido entre los ácidos alifáticos, saturados o etilénicamente insaturados, que comprenden de

3 a 30 átomos de carbono en total.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque el ácido graso se escoge entre los ácidos esteárico y láurico.

5 6ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque el éster parcial de pentaeritrita presenta un índice medio de esterificación que va de 1,1 a 1,5.

10 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6ª, caracterizado porque el éster parcial de pentaeritrita presenta un índice medio de esterificación que va de 1,1 a 1,3.

15 8ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque el agente de estabilización térmica primario se escoge entre los sistemas de calcio-cinc.

9ª.- Procedimiento según la reivindicación 8ª, caracterizado porque el agente de estabilización térmica primario se escoge entre los sistemas a base de sales de calcio y de cinc derivadas de ácidos alifáticos monocarboxílicos, que tienen de 6 a 30 átomos de carbono.

20 10ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado porque se mezclan de 1,5 a 2,5 partes de éster parcial de pentaeritrita, y de 0,2 a 1 parte de agente de estabilización térmica primario del tipo de los sistemas de calcio-cinc, con 100 partes en peso de polímero de cloruro de vinilo.

25 11ª.- Procedimiento para la fabricación de composiciones estabilizadas frente al calor, a base de polímeros de cloruro de vinilo.

30 Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-

cede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 15.ENE.1979

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder

19128
MTR.