

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	NUMERO <b>782003</b>	10 A1
22	FECHA DE PRESENTACION 28.6.79	

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

**PATENTE DE INVENCION**

50 PRIORIDADES:		
31 NUMERO 78-20130	32 FECHA 29.6.78	33 PAIS Francia
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08L 22/06; C08L 5/09; C08L 1/25	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
64 TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE COMPOSICIONES ESTABILIZADAS AL CALOR"		
71 SOLICITANTE (S) SOLVAY & CIE		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 33, Rue du Prince Albert, B-1050 Bruselas, Bélgica		
72 INVENTOR (ES) André Servotte		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 71.916)		

El presente invento se refiere a un procedimiento para la fabricación de composiciones estabilizadas al calor a base de polímeros de cloruro de vinilo. Se refiere más particularmente a la fabricación de composiciones a base de polímeros de cloruro de vinilo, que contengan un co-estabilizador polihidroxiado, que presenta una estabilidad térmica mejorada.

La estabilidad térmica de un polímero se evalúa generalmente a corto plazo y a largo plazo. La estabilidad térmica a corto plazo, o estabilidad térmica inicial, es la aptitud del polímero a resistir la degradación provocada por la elevación de temperatura a la que es preciso someterle para incorporarle los aditivos usuales y emplearlo. Una mala estabilidad térmica inicial se marca por una alteración de la coloración de los objetos formados que es por otra parte más importante cuando la estabilidad es débil. La estabilidad térmica a largo plazo se mide por el tiempo que transcurre antes de que una muestra de polímero ennegrezca en condiciones dadas.

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

En la patente belga 762.443 presentada el 2 de Febrero de 1.971 a nombre de Melle - Bezons, se describe la utilización de poli(acetatos de vinilo) parcialmente hidroxiados [poli(alcoholes vinílicos)] para mejorar la estabilidad térmica de los polímeros de cloruro de vinilo

que contienen sales orgánicas de calcio y zinc como estabilizadores térmicos primarios.

Se ha observado que los poli(alcoholes vinílicos) mejoran la estabilidad térmica a largo plazo de los polímeros de cloruro de vinilo, pero que esta mejora se hace en detrimento de la estabilidad térmica a corto plazo.

Se ha encontrado ahora un procedimiento para la fabricación de composiciones estabilizadas al calor a base de polímeros de cloruro de vinilo que contienen un co-estabilizador polihidroxiado que no presenta los inconvenientes antes citados.

El presente invento se refiere por consiguiente a un procedimiento para la fabricación de composiciones estabilizadas al calor a base de polímeros de cloruro de vinilo, caracterizado porque se incorpora al polímero de cloruro de vinilo un estabilizador térmico primario usual del tipo de los sistemas estabilizadores de calcio-zinc y al menos una hidroxipropilcelulosa.

Es sorprendente comprobar que las hidroxipropilcelulosas mejoran sensiblemente la estabilidad térmica a largo plazo sin deteriorar la estabilidad térmica a corto plazo de los polímeros de cloruro de vinilo, mientras que los alcoholes polivinílicos tienen por efecto mejorar su estabilidad térmica a largo plazo en detrimento de su estabilidad térmica a corto plazo. Además, hay que observar que las hidroxialcoholcelulosas distintas de las hidroxipropilcelulosas, tales como las hidroxietilcelulosas, mejoran la estabilidad térmica a largo plazo de los polímeros de cloruro de vinilo en detrimento de la estabilidad térmica a corto plazo y que los derivados celulósicos distin-

tos de las hidroxialcohilcelulosas, tales como por ejemplo las alcohilcelulosas, no tienen prácticamente ningún efecto estabilizante a largo plazo sobre los polímeros de cloruro de vinilo.

5                   La incorporación de las hidroxipropilcelulosas en el polímero de cloruro de vinilo no plantea ningún problema particular. Las hidroxipropilcelulosas se mezclan habitualmente con el polímero de forma conocida por sí, por ejemplo, al estado de la fabricación de premezcla o incluso  
10 al estado de la polimerización, bien por introducción directa en el medio de polimerización - al comienzo, durante o al final de la polimerización -, bien por adición a la torta húmeda obtenida por filtrado con succión o filtrado de la dispersión acuosa que proviene de la polimerización.

15                   La forma en las que las hidroxipropilcelulosas se incorporan a los polímeros de cloruro de vinilo no es tampoco crítica. Se pueden incorporar al polímero en forma de un polvo, de una solución o de una dispersión en agua o en un disolvente orgánico no disolvente del polímero de cloruro  
20 de vinilo. En todos los casos, se recomienda incorporar las hidroxipropilcelulosas en la forma más apropiada para favorecer su incorporación homogénea al polímero de cloruro de vinilo.

25                   El estabilizador térmico primario se incorpora de forma convencional en el polímero de cloruro de vinilo durante la preparación de la premezcla.

30                   Cualesquiera hidroxipropilcelulosas convienen a la realización de las composiciones según el procedimiento del invento. Igualmente, estas composiciones pueden contener varias hidroxipropilcelulosas.

Las hidroxipropilcelulosas son derivados celulósicos, conocidos en si mismas, que se caracterizan por el número medio de moles de reactivo de hidroxipropilación combinados con la celulosa por unidad de anhidroglucosa.

5 Este número se designa generalmente con la abreviatura "M.S."

Se prefieren las hidroxipropilcelulosas que presentan un número M.S. de 1,5 a 10. Las hidroxipropilcelulosas particularmente preferidas son las que presentan un número M.S. de 2 a 5.

10 La viscosidad de las hidroxipropilcelulosas no es crítica. Se pueden utilizar pues indiferentemente hidroxipropilcelulosas muy viscosas o muy poco viscosas, tales como por ejemplo hidroxipropilcelulosas cuya viscosidad Brookfield, medida a 25°C en solución acuosa al 1%, está comprendida entre  $1 \cdot 10^{-3}$  y  $1 \cdot 10^{-1}$  Pa.s. Habitualmente, se utilizan hidroxipropilcelulosas cuya viscosidad está comprendida entre  $2 \cdot 10^{-3}$  y  $5 \cdot 10^{-1}$  Pa.s.

15 La cantidad de hidroxipropilcelulosa presente en las composiciones obtenidas según el procedimiento del invento no es crítica. La utilización de cantidades tan pequeñas como 0,1 parte por 1000 partes en peso de polímero de cloruro de vinilo es ya suficiente para mejorar la estabilidad térmica a largo plazo de los polímeros de cloruro de vinilo. La adición de cantidades más importantes de co-estabilizadores permite incluso mejorarla. Sin embargo, habitualmente no se sobrepasa un contenido en hidroxipropilcelulosa de 5 partes en peso. Preferiblemente, las composiciones contienen de 0,2 a 2 partes, y más particularmente incluso de 0,5 a 1,5 partes de hidroxipropilcelulosas -

por 1000 partes en peso de polímero de cloruro de vinilo.

Además, todos los estabilizadores térmicos primarios usuales de los polímeros de cloruro de vinilo del tipo de los sistemas estabilizadores de calcio-zinc conviene a la realización de las composiciones según el invento.

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

Las dosis de los estabilizadores térmicos primarios son las usualmente utilizadas. Por consiguiente se incorporan generalmente entre 0,1 a 10 partes en peso de estabilizador térmico primario en 100 partes de polímero y, preferiblemente, de 0,2 a 1 parte en peso de estabilizador térmico primario en 100 partes de polímero.

Ha de entenderse que las composiciones fabricadas según el procedimiento del invento pueden contener, además del estabilizador térmico primario y de la hidroxipropilcelulosa, otros ingredientes usuales tales como por ejemplo, agentes que facilitan la aplicación, plastificantes, agente reforzantes, pigmentos, lubricantes o incluso estabilizadores térmicos auxiliares de los polímeros de cloruro de vinilo.

Por polímeros de cloruro de vinilo, se pretende designar todos los polímeros que contienen al menos 50% en moles, y preferiblemente al menos 70% en moles, de unida-

des monómeras derivadas de cloruro de vinilo. Los polímeros de cloruro de vinilo que convienen a la realización del procedimiento del invento comprenden por consiguiente tanto los homopolímeros de cloruro de vinilo como sus copolímeros que contienen unidades monómeras derivadas de uno o varios comonómeros. Estos copolímeros pueden ser copolímeros estadísticos, copolímeros de bloques o incluso copolímeros injertados sobre un tronco cualquiera. Como 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, derivados vinilidénicos tales como cloruro y fluoruro de vinilideno.

Preferiblemente, las composiciones obtenidas según el procedimiento del invento son a base de homopolímeros de cloruro de vinilo.

El modo de fabricación de los polímeros de cloruro de vinilo empleado puede ser cualquiera. Se pueden utilizar pues indiferentemente para la fabricación de composiciones según el invento polímeros de cloruro de vinilo obtenidos por polimerización en masa, en fase gaseosa, en solución o incluso en emulsión, en suspensión o en dispersión acuosa y, en presencia de ingredientes usuales de estos tipos de polimerización.

Preferiblemente, las composiciones según el invento son a base de polímeros de cloruro de vinilo obtenidos en suspensión acuosa.

Las composiciones estabilizadas al calor según el procedimiento del invento son aptas para el empleo en todos los procedimientos clásicos de transformación de ma-

terias plásticas. Estas composiciones convienen para la fabricación de envases tales como hojas calandradas o cuerpos huecos - frascos, botellas y otros recipientes - que presentan un excelente colorido inicial. Convienen particularmente para la fabricación de hojas y de cuerpos huecos destinados al envasado de líquidos y sólidos y más - particularmente incluso para la fabricación de botellas transparentes, poco o nada coloreadas, para el acondicionamiento de líquidos alimenticios tales como por ejemplo vinagre, aceite, agua, etc., por extrusión-soplado con ayuda de máquinas que funcionan a una cadencia elevada.

Los ejemplos que siguen ilustran el invento aunque sin limitarlo.

15 Ejemplos 1 a 11

En todos los Ejemplos, se ha utilizado como polímero de cloruro de vinilo un homopolímero de cloruro de vinilo obtenido por polimerización en suspensión acuosa.

20 En los ejemplos 1, 2R, 3R, 4R, 5, 6, 7, 8R y 9R, se ha utilizado un policloruro de vinilo obtenido por polimerización en presencia de un poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado [poli(alcoholvinílico)] como agente dispersante.

25 En los ejemplos 10R y 11, se ha utilizado un policloruro de vinilo obtenido por polimerización en presencia de un poli(alcohol vinílico) y un emulsionante no iónico (producto de condensación de un polialcoholenglicol sobre una poliamina).

30 Los poli(cloruros de vinilo) utilizados en los Ejemplos 1 a 11 tienen un número K = 58 (medido en ciclo-

hexanona a 25°C).

Los ejemplos 1, 5, 6, 7 y 11, según el invento ilustran composiciones que contienen hidroxipropilcelulosa (número M.S., de 3,5 a 4, viscosidad en solución acuosa al 1% y a 25°C:  $4 \cdot 10^{-3}$  Pa.s.).

El ejemplo 3R, de referencia, ilustra una composición según la técnica anterior que contiene un poli(alcohol vinílico), más particularmente un poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado (índice de hidrólisis: 73% en moles, viscosidad en solución acuosa al 4% y a 25°C:  $5 \cdot 10^{-3}$  Pa.s.).

Los ejemplos 2R, 4R y 10R, igualmente de referencia, ilustran composiciones que no contienen co-estabilizadores térmicos polihidroxilados.

Los ejemplos 8R y 9R, de referencia, ilustran composiciones que contienen derivados celulósicos distintos de las hidroxipropilcelulosas.

En el ejemplo 8R, se ha utilizado una hidroxietilcelulosa (número M.S. 2,5, viscosidad en solución acuosa al 5% y a 25°C:  $1 \cdot 10^{-1}$  Pa.s.).

En el ejemplo 9R, se ha utilizado una metilcelulosa (número D.S., grado de sustitución en los grupos metoxi, de 1,79 a 1,83, viscosidad en solución acuosa al 2% y a 20°C:  $16 \cdot 10^{-3}$  Pa.s.).

En los ejemplos 1 y 3R, el co-estabilizador polihidroxilado ha sido incorporado al poli(cloruro de vinilo) al estado de la fabricación de premezcla.

En los ejemplos 5, 6 y 7, el co-estabilizador polihidroxilado ha sido incorporado al poli(cloruro de vinilo) al estado de polimerización, por incorporación en la

carga de polimerización.

En los ejemplos 8R y 9R, el co-estabilizador polihidroxi-  
 lizado ha sido incorporado al poli(cloruro de vini-  
 lo) por adición a la torta húmeda obtenida por filtrado  
 con succión en forma de una solución acuosa al 5%.

En el ejemplo 11, el co-estabilizador polihidro-  
 xilado ha sido incorporado al poli(cloruro de vinilo) en  
 el estado de polimerización, por incorporación en el medio  
 de polimerización, al final de la polimerización y antes  
 del filtrado con succión.

En los ejemplos 1, 2R y 3R, se han medido compo-  
 siciones que responden a la formulación A y en los ejemplos  
 4R, 5, 6, 7, 8R, 9R, 10R y 11 composiciones que responden  
 a la formulación B, expresándose los contenidos en partes  
 en peso.

	<u>Formulación A</u>	<u>Formulación B</u>
Poli(cloruro de vinilo)	100	100
Aceite de soja epoxidado	5	4
Modificante acrílico	7,5	10
Ester de glicerina	3	2
Cera de polietileno	0,25	0,10
Estearato de calcio	0,17	0,27
Etilhexanoato de zinc	0,24	0,14
$\alpha$ -fenilindol	-	0,45
Dodecil- $\alpha$ -fenilindol	0,75	-
Mezcla principal que contie ne un pigmento azul	1,60	0,80
Co-estabilizador polihidroxi lado	Véase Tabla I	

La estabilidad térmica a corto plazo (coloración inicial) se evalúa en hojuelas de un espesor de 1 mm obtenidas amasando las composiciones a 190°C (amasador de dos cilindros) durante 3 minutos.

5 La estabilidad térmica a largo plazo, evaluada igualmente sobre una amasadora a 190°C, se determina por la medida del tiempo que transcurre antes de que la hojuela ennegrezca.

10 En la Tabla I se consignan los resultados de la evaluación.

La comparación de los resultados del ejemplo 1 con los ejemplos de referencia 2R y 3R muestra la superioridad de la hidroxipropilcelulosa sobre el poli(alcohol vinílico), utilizados como co-estabilizadores.

15 La comparación de los resultados de los ejemplos según el invento 1, 5, 6, 7 y 11 con los de los ejemplos de referencia 2R, 4R y 10R muestran que la utilización de una hidroxipropilcelulosa mejora sensiblemente la estabilidad térmica a largo plazo del poli(cloruro de vinilo) sin disminuir de manera significativa su estabilidad térmica a corto plazo, y esto independientemente del modo de incorporación de la hidroxipropilcelulosa.

20 La comparación de los resultados del ejemplo 7, según el invento, con los de los ejemplos de referencia 8R y 9R muestran que la mejora significativa de la estabilidad térmica a largo plazo sin disminución concomitante de la estabilidad térmica a corto plazo se observa específicamente con las hidroxipropilcelulosas.

25 20 15 10 5 30 290579

TABLA I

Nº del ejemplo	Formula- ción eva- luada	Co-estabilizador polihidroxi- lizado	Estabilidad técnica	a corto plazo		a largo pla- zo minutos,	
				Naturaleza	Cantidad, % en peso	(color inicial)	segundos
1	A	Hidroxi-propil- celulosa	1,00	azul	37'	55"	
2R	A	-	-	azul	21'	00"	
3R	A	poli(alcohol vinílico)	1,00	azul verdoso	28'	05"	
4R	B	-	-	azul	19'	00"	
5	B	Hidroxi-propil- celulosa	0,30	azul	23'	30"	
6	B	idem	0,77	azul	30'	50"	
7	B	idem	1,00	azul	36'	00"	
8R	B	Hidroxi-etil- celulosa	1,00	azul verdoso	31'	50"	
9R	B	Metilcelulosa	1,00	azul	24'	15"	
10R	B	-	-	azul	18'	00"	
11	B	Hidroxi-propil- celulosa	1,00	azul	34'	15"	

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.- Procedimiento para la fabricación de composiciones estabilizadas al calor a base de polímeros de cloruro de vinilo, caracterizado porque se incorpora al polímero de cloruro de vinilo un estabilizador térmico primario usual del tipo de los sistemas estabilizadores de calcio-zinc y al menos una hidroxipropilcelulosa.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la hidroxipropilcelulosa se incorpora al polímero de cloruro de vinilo al estado de la fabricación de premezcla.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la hidroxipropilcelulosa se incorpora al polímero del cloruro de vinilo al estado de la polimerización.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la hidroxipropilcelulosa presenta un número medio de moles de reactivo de hidroxipropilación combinados con la celulosa por unidad de anhidroglucosa de 1,5 a 10.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque la hidroxipropilcelulosa presenta un número medio de moles de reactivo de hidroxipropilación combinados con la celulosa por unidad de anhidroglucosa de

2 a 5.

5 6ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque se incorpora de 0,2 a 2 partes de hidroxipropilcelulosa en 1000 partes en peso de polímero de cloruro de vinilo.

10 7ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque el estabilizador térmico primario se elige entre los sistemas a base de sales de calcio y de zinc de ácidos alifáticos monocarboxílicos que tienen de 6 a 30 átomos de carbono.

15 8ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque se incorpora de 0,2 a una parte de estabilizador térmico primario en 100 partes en peso de polímero de cloruro de vinilo.

9ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE COMPOSICIONES ESTABILIZADAS AL CALOR".

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

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

Madrid, 28 JUN 1979

P.A.

25 **Alberto de Elizaburu**  
Por Poder

30

CR. 290579