

P.- 22.886

File No 9.070/1 Spain



277873

277873

15 JUN 1962

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 1 de Junio de 1962, con el No 277.873

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de S. A. ARGUS CHEMICAL N. V. entidad belga, es
tablecida en Rue d'Anderslecht, 33, Drogenbos, Bélgica.

por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE
COMPOSICIONES DE RESINA DE CLORURO DE PO-
LIVINILO "

Este invento se refiere a composiciones
de resina de cloruro de polivinilo que contienen un com-
puesto de órgano-estaño y una amina aromática e un com-
puesto fenólico que contiene por lo menos un átomo de hi-
5 drógeno en posición orto con relación a un grupo hidroxil-
lo y que, como resultado, tienen una resistencia mejora-
da al deterioro por la acción del calor.

En la actualidad se considera que muchos
compuestos de órgano-estaño son los estabilizadores de -
10 compuesto simple mejores de que se dispone para resinas

277873



de cloruro de polivinilo.- Pero, incluso el mejor de éstos, no siempre da resultado satisfactorio.

Estos compuestos de órgano-estaño tienen en común un grupo hidrocarbonado directamente unido al estaño por medio de un átomo de carbono, y un radical, - que contiene azufre, unido al estaño por medio del átomo de azufre.- Se reconoce que esta combinación de radicales da la estabilización óptima, desde el punto de vista de la claridad y de que reduce al mínimo las pérdidas de haluro de hidrógeno de la resina.- Sin embargo, los radicales que contienen azufre crean un problema en cuanto se refiere al olor.

Se han propuesto varios tipos de compuestos de órgano-estaño en los que el estaño no está unido al azufre.- Estos compuestos tienen un grupo hidrocarbonado directamente unido al estaño por medio de un átomo de carbono, y un grupo que contiene oxígeno, tal como un grupo alcoxi o un grupo éster, unido al estaño por medio de oxígeno.- Pero, los radicales que contienen oxígeno no comunican un efecto estabilizante tan bueno como los radicales sulfurados.

De acuerdo con el presente invento, se proporcionan resinas de cloruro de polivinilo, que tienen resistencia mejorada al deterioro cuando se calientan a 176° C., que comprenden un compuesto de órgano-estaño libre de azufre, pero que tienen una estabilidad tan buena como las resinas de cloruro de polivinilo que contienen un compuesto de azufre de órgano-estaño, y menos olor.- Las resinas de cloruro de polivinilo del invento comprenden un compuesto de órgano-estaño conteniendo oxígeno, y

277873

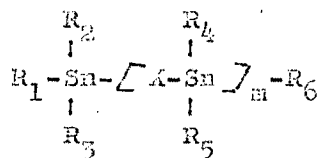


por lo menos un compuesto seleccionado de (a) un compues-
to fenólico y (b) una resina aromática.- El compuesto fe-
nólico debe contener por lo menos un átomo de hidrógeno-
en posición orto con relación a un grupo hidróxilo.- El
5 compuesto fenólico y la resina aromática solos no comuni-
can ningún efecto estabilizante apreciable, pero sinergi-
zan el efecto estabilizante del compuesto órgano-estaño-
de tal manera que la combinación del fenol o de la resina
aromática con el compuesto de órgano-estaño es mucho más
10 efectiva que cualquiera de los componentes solos.

Como 1769 C. es la temperatura normalmente
empleada para calibrar la eficiencia de los estabilizado-
res de resina de cloruro de polivinilo, se proporciona
una protección óptima por medio de la combinación estabi-
15 lizante de este invento.

Los compuestos de órgano-estaño pueden -
caracterizarse por contener grupos orgánicos unidos a es-
taño por medio de átomos de carbono y/o de oxígeno sóla-
mente.

20 Los compuestos de órgano-estaño útiles en
este invento pueden definirse por la fórmula:



25 donde X es oxígeno o un radical de unión bivalente, unido
con estaño a través de oxígeno o carbono, y conteniendo -
de uno a diez, aproximadamente, átomos de carbono, y los
radicales R son grupos orgánicos unidos al estaño por me-
30 dio de carbono u oxígeno, estando unido por lo menos un -

277873

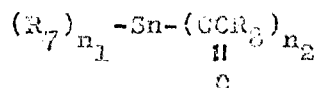


grupo orgánico a través de carbono solamente y por lo me-
nos uno a través de oxígeno solamente y conteniendo de -
uno a, aproximadamente, treinta átomos de carbono, y n es
un entero desde cero a quince aproximadamente.

5 Los grupos R de la fórmula anterior pue-
den escogerse, por ejemplo, de entre grupos arilo, arilo-
xi, alcohilo, alquenoilo, alcoxi, cicloalcohilo, cicloal-
quenoilo, acilo, aciloxi, alcohilarilo mixto, arilalcohi-
lo mixto y heterocíclicos.- Los grupos R pueden contener
10 grupos sustituyentes inertes, tal como halógeno, alcoxi y
éster.

X puede ser, por ejemplo, grupos alquile-
no, arileno, aroileno, alquilenoxi, arilalquileno, alco-
15 hilarileno y heterocíclicos.

Los compuestos de estaño preferidos dentro
de la clase genérica aplicable a este invento pueden defi-
nirse además por la fórmula:



20 En la fórmula anterior, R₇ y R₈ son radi-
cales hidrocarbonados que tienen de uno, aproximadamente,
átomos de carbono, que pueden contener sustituyentes, tal
como grupos halógeno, alcoxi y éster, y $-\text{O} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array}$ es un --
25 grupo carboxilato derivado de un ácido orgánico que puede
contener, si se desea, grupos ácido carbonílico adiciona-
les, grupos éster, grupos éter y grupos hidróxilo.- La -
suma de n₁ y n₂ es cuatro.

30 El grupo $-\text{O} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array}$ deriva de un ácido orgánico



277873

monocarboxílico o policarboxílico, incluyendo ácidos ali-
fáticos aromáticos, cicloalifáticos y heterocíclicos, que
pueden contener sustituyentes inertes, tal como grupos -
halógeno, alquilo, ceto y alcoxi.

5

Los ácidos preferidos de donde deriva el
grupo -OCC_2 son los ácidos dibásicos insaturados, así co-
 $\begin{array}{c} \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$
mo los semiésteres o monoésteres de alcohol o poliol de los
mismos.- Se incluyen en este grupo preferido ácido maléi-
co, ácido fumárico, ácido citracónico, ácido mesacónico,-
10 ácido ciclohexeno-1,2-dicarboxílico, ácido itacónico y áci-
do glutacónico y los mono-ésteres de estos ácidos.

10

15

Aunque son algo menos preferidos, con apli-
cables los ácidos polibásicos saturados, tales como adípi-
co, selácico, succínico, tartárico, málico, cítrico, buta-
no-1,2,3,4,-tetracarboxílico y glutárico, y sus ésteres -
parciales.- También pueden utilizarse los ácidos tribási-
cos insaturados, tal como ácido acotónico, pero son menos
preferidos.

20

Cuando se desea, pueden unirse al mismo
átomo de estaño grupos -OCC_2 derivados de varios ácidos
 $\begin{array}{c} \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$
orgánicos diferentes.- Un ejemplo de un compuesto de es-
te tipo es el salcato Laurato de dibutil-estaño.

25

Cuando se desee, pueden emplearse mezclas
de varios compuestos de órgano-estaño que cumplan los re-
quisitos de la definición anterior.

El segundo componente de la combinación
estabilizante de este invento es un fenol o una amina, o
una mezcla de ambos.

30

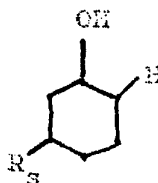
El compuesto fenólico debe contener por

277873



lo menos un átomo de hidrógeno en posición orto con respec-
to por lo menos a un grupo hidróxilo fenólico.- Además, el
compuesto fenólico no contiene, preferiblemente, dos gru-
pos hidroxilo libres en posición para entre sí sobre nin-
gún anillo fenólico, tal como sucede con la hidroquinona.
La parte aromática de la molécula puede estar sustituida
o sin sustituir.

Los compuestos fenólicos preferidos son -
fenoles que tienen la estructura



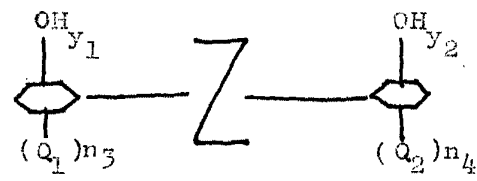
donde R puede ser hidrógeno, grupos alcohol, arilo, al-
quienilo, alcarilo, aralcohol, cicloalcohol que contengan
de uno a 30 átomos de carbono, heterocíclicos, alcoxi, haló-
geno o acilo $\left[R' \text{C} \right]_s$ - donde R' es arilo, alcohol o hidrógeno,
y s es un entero de uno a cuatro.

Entre los monofenoles representativos pue-
den citarse: guayacol, monoacetato de resorcinol, vainilli-
na, salicilato de butilo, 2-terciario-butil-4-metoxi-fenol,
monilfenol, dodecilfenol, 2,4-dinonilfenol, fenilfenol, 2,3,
4,5,-tetradecilfenol, tetrahidro-alfa-naftol, eugenol, iso-
eugenol, timol, monosalicilato de glicerina, p-hidroxiben-
zoato de metilo, p-hidroxicinamato de etilo, 4-benciloxife-
nol, p-acetilaminofenol, p-estearoilaminofenol, p-dicloro-
benzoidaminofenol, y p-hidroxisalicilanilida.

En el caso de fenoles bicíclicos, los ani-
llos pueden estar unidos por grupos oxietér o por grupos -
alquileno, aliciclideno o arilideno.- Tales fenoles bicicli-
cos pueden definirse por la fórmula:

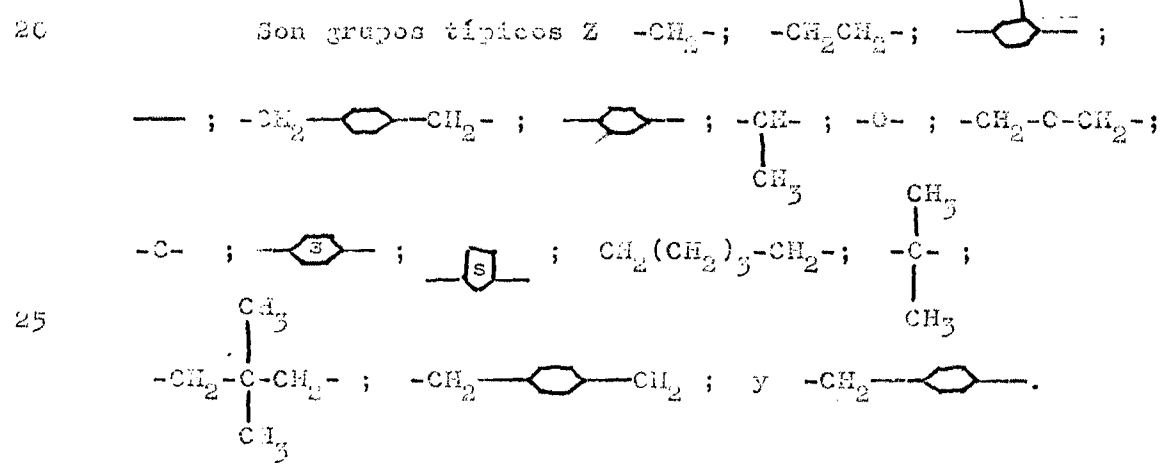


277873



5 donde Z es un enlace sencillo o un átomo de oxígeno o un grupo alquileno o aliciclideno o arileno o un grupo mixto alquileno-aliciclideno o alquileno-arilideno que tiene una cadena normal o ramificada, cuyo número total de átomos de carbono está comprendido preferiblemente entre uno y diez, aproximadamente, y_1 e y_2 son el número de grupos hidroxilo fenólicos OH, n_3 y n_4 son el número de grupos R, y Q_1 y Q_2 son hidrógeno o alcohol de uno a diez, aproximadamente, átomos de carbono.- Preferiblemente, los grupos OH están en posición orto y/o para con relación a Z, y tiene que haber un átomo de hidrógeno en orto con relación a un grupo OH, por lo menos, en la molécula.

La suma de y y n en cada anillo no puede exceder de cinco, como es lógico.



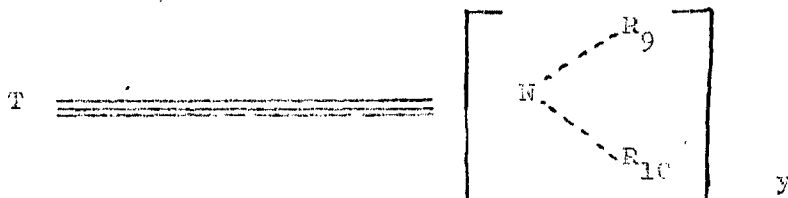
Los diversos grupos Z y Q figuran como ejemplos en los siguientes compuestos.

277873



El componente amina aromática de la combinación estabilizante de este invento puede representarse por la fórmula

5



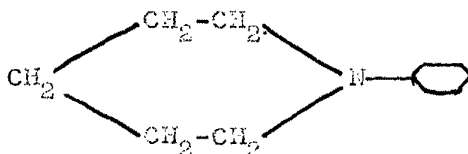
10

donde T es un núcleo aromático que contiene uno o más anillos aromáticos separados o condensados, tal como anillos bencénicos o naftalénicos, estando unido el átomo de nitrógeno al anillo como sustituyente, o constituyendo un átomo del anillo en un anillo heterocíclico, que puede él mismo ser saturado o insaturado, o incluso aromático, y donde R₉ y R₁₀ están presentes dependiendo del número de valencias del nitrógeno no unido al anillo. R₉ y R₁₀ pueden ser hidrógeno o grupos alcohilo alifático, arilo, alcarilo, aralcohilo cicloalcohilo, conteniendo de uno a treinta átomos de carbono.- Preferiblemente, cada uno de los radicales R₉ y R₁₀ contiene de uno a diez átomos de carbono.- Cuando el nitrógeno forma parte de un grupo heterocíclico, R₉ y R₁₀ pueden intervenir juntos como en el caso de N-fenil-piperidina:

15

20

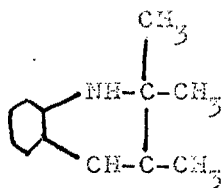
25



o uno de los radicales R puede estar unido al núcleo aromático, tal como en el caso de 2,2,4,-trimetil dihidroquinolina:

30

277873



5

En la fórmula general, y puede ser cualquier entero des-
de uno al número máximo de posiciones disponibles para -
sustituyentes sobre el núcleo aromático, usualmente seis
u ocho por núcleo.- El núcleo aromático puede contener

10

también otros sustituyentes no reactivos con resinas que
contengan halógeno.- Así, por ejemplo, puede haber gru-
pos hidrocarbonados que contengan de 1 a 30, aproximada-
mente, átomos de carbono, tal como grupos alifáticos, --

15

por ejemplo, alcohilo y alquenoilo, grupos aromáticos, --
por ejemplo, fenilo, alcarilo, y aralcohilo, y cicloali-
fáticos, por ejemplo, cicloalcohilo, halógeno, alcoxi o

acilo $\left[\begin{array}{c} \text{R}' - \text{C} - \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right]$ donde R' es alcohilo, arilo o hidróge-
no] como sustituyentes, junto con los grupos arriba sobre
el núcleo arilo.

20

Estas combinaciones estabilizantes, como
se ha indicado, son particularmente eficaces como estabi-
lizantes para resinas de cloruro de polivinilo de todos
los tipos, cualquiera que sea el procedimiento por el --
cual se preparen, incluyendo resinas polimerizadas en so-
lución, polimerizadas en emulsión y polimerizadas en sus-

25

pensión, por no citar más que algunos tipos.- El término
"cloruro de polivinilo", tal como aquí se emplea, abarca
no solamente homopolímeros de cloruro de polivinilo de -
todos los tipos y cloruro de polivinilo post-clorado si-
no también copolímeros de cloruro de vinilo en una pro-

30

porción preponderante y otros monómeros copolimerizables



277873

en proporción secundaria, tal como copolímeros de cloruro
vinílico y acetato vinílico, copolímeros de cloruro -
vinílico y cloruro de vinilideno, copolímeros de cloruro
vinílico y acrilonitrilo, copolímeros de cloruro viníli-
5 co con ésteres de ácido maléico o ácido fumárico y copo-
límeros de cloruro vinílico con estireno, y también mez-
clas de resinas de cloruro de polivinilo en una propor-
ción preponderante con una proporción secundaria de otras
resinas sintéticas, tal como polietileno clorado, o copo-
10 límeros de acrilonitrilo, butadieno y estireno.- Entre
los cloruros de polivinilo que pueden estabilizarse están
el cloruro de polivinilo orientado por estiramiento uni-
axial que se describe en la patente americana nº 2.984.593
de Isahsem y col., es decir, cloruro de polivinilo sindio-
15 táctico, así como cloruros de polivinilo atácticos e iso-
tácticos.

La cantidad de fenol y/o amina y compues-
tos de órgano-estaño empleada es suficiente para comuni-
car el efecto estabilizante deseado.- Cuanto mayor es la
20 temperatura a que se ha de someter la composición de resi-
na de cloruro de polivinilo, mayor es la cantidad de com-
binación estabilizante del invento que se necesitará en -
general.- Una cantidad de fenol y/o amina tan pequeña co-
mo 0,01 partes en peso por 100 partes de resina de cloru-
ro de polivinilo aumentará el efecto estabilizante del --
25 compuesto de órgano-estaño, y dicha cantidad, junto con -
una cantidad de compuesto órgano-estaño tan pequeña como
0,25 partes en peso por 100 partes de resina de cloruro -
de polivinilo, dará, en general, una composición de resi-
30 na de cloruro de polivinilo estable a temperaturas hasta

277873-6



de 170° C. o más.- No hay límite crítico superior en cuanto a la cantidad de fenol y/o amina ni de compuesto órgano-estaño.- Para cantidades de más de 2 partes de fenol y/o amina y aproximadamente 10 partes de compuesto de órgano-estaño, el incremento en el efecto estabilizante -- puede no ser proporcionado a la cantidad que se emplea, y por tanto, tales cantidades pueden constituir un gasto inútil siendo antieconómicas.- Sin embargo, pueden emplearse cantidades mayores que estas y, en algunos casos, pueden ser necesarias.- Preferible ente, para lograr resultados óptimos, la cantidad de fenol y/o amina está -- dentro de los límites de, aproximadamente, 0,01 a, aproximadamente, 2 partes, y la cantidad de compuestos de órgano-estaño están dentro de, aproximadamente, 0,5 y, -- aproximadamente 5 partes, en peso, por 100 partes de resina.- Cuando se emplea una amina, debe emplearse una cantidad mínima para mantener la estabilidad a la luz.- Cuando la estabilidad a la luz no tiene relativamente importancia, puede usarse toda la cantidad de amina que se desee.

La combinación estabilizante de este invento puede emplearse, si se desea, en unión con otros estabilizantes para resinas de cloruro de polivinilo, tal como, por ejemplo, compuestos orgánicos que contengan por lo menos un grupo epoxi.- Tales estabilizantes adicionales pueden usarse cuando se deseen efectos estabilizadores especiales.- Pueden emplearse absorbedores ultravioleta en unión con la combinación estabilizante del invento.

Si la combinación estabilizante del inven

277873



to ha de emplearse juntamente con otros estabilizadores de resina de cloruro de polivinilo, la cantidad de combinación estabilizante del invento junto con el otro estabilizante será suficiente para comunicar el efecto estabilizante deseado.- La combinación estabilizante del invento, en tal caso, será el estabilizante principal y el estabilizante adicional suplementará la acción estabilizante del primero, estándole comprendida la cantidad de combinación estabilizante entre los límites de, aproximadamente, 0,26 y, aproximadamente 12 partes en peso por 100 partes de resina, y estando el estabilizador adicional en una cantidad comprendida entre, aproximadamente, 0,05 y aproximadamente 10 partes por 100 partes de la resina.

Las composiciones de resina de cloruro de polivinilo pueden contener también un plastificante para la resina, tal como ftalato de dioctilo, sebacato de dioctilo y fosfato de tricresilo.

Son plastificantes particularmente útiles los epoxi-ésteres cicvados que tienen desde 22 a 150 átomos de carbonos.- Tales ésteres habrán tenido que tener inicialmente insaturación en la porción ácida o alcohólica de la molécula, que se toma para la formación del grupo epoxi.

Tales compuestos reúnen la acción estabilizante con la acción plastificante a causa de la presencia del grupo epoxi.

Son estabilizadores epoxi típicos que no son plastificantes, los ácidos epoxi-carboxílicos, tal como ácido epoxiesteárico, éteres glicidílicos de polial

277873



5 coholes y fenoles, tal como tri-glicéidilglicerina, éter diglicídico de dietilenglicol, éter glicídil epoxies-tearílico, 1,4-bis(2,3-epoxipropoxi)benzeno, 4,4'-bis -- (2,3-epoxipropoxi)difeniléter, 1,3-bis(2,3-epoxipropoxi) octano, 1,4-bis(2,3-epoxipropoxi) ciclohexano, y 1,3-
10 bis(4,5-epoxipentoxi), 5-clorobenceno, los epoxipoliésteres de polifenoles, obtenidos por reacción de un polifenol con un epóxido que contenga halógeno o una di-halohidrina, tal como los productos de reacción de resorcinol, catecol, hidroquinona, metilresorcinol o fenoles polinucleares, tal como 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano(Disfenol A), 2,2-bis(4-hidroxifenil) butano, 4,4'-dihidroxibenzo-fenona y 1,5-dihidroxinaftaleno con epóxidos conteniendo halógeno, tal como 3-cloro-1,2-epoxibutano, 5-cloro-1,2-epoxioctano, y epiclorhidrina.

Puede incluirse también una pequeña cantidad, usualmente no mayor de 1,5%, de un agente de partición.- Son agentes de partición típicos los ácidos alifáticos elevados y sales que tienen de doce a 24 átomos de carbono, tal como ácido esteárico, ácido láurico, ácido palmítico, y ácido mirístico, estearato de litio, y palmitato de calcio, aceites lubricantes minerales, estearato de polivinilo, polietileno y cera parafínica.

25 La preparación de la composición establecida se realiza fácilmente por procedimientos corrientes. En general, se mezcla la combinación de estabilizador seleccionada con el plastificante, y esto se mezcla luego con la resina de cloruro de polivinilo, empleando, por ejemplo, rodillos de mezclado de plásticos, a una temperatura a la cual la mezcla está fluida, y se facilita el --
30

277873



mezclado completo, moliendo el plastificante y el estabi-
lizador con la resina sobre un molino de 3 rodillos a --
temperatura de entre 121^o C. y 176^o C. durante un tiempo
suficiente para formar una hoja homogénea, usualmente --
5 cinco minutos.- Una vez que la masa se ha hecho unifor-
me, se lamina de la manera usual.

Los siguientes ejemplos, en opinión de -
los inventores, representan realizaciones preferidas de -
composiciones de resina de cloruro de polivinilo de su -
10 invento y presentan el efecto sinérgico obtenido con el -
mismo.

E J E M P L O 1

	<u>COMPOSICION PLASTICA</u>	<u>PARTES EN PESO</u>
15	Geon AC3Ep (homopolímero de cloruro de polivinilo)	150
	Aceite mineral	0,75

El estabilizador se añadió en la propor-
ción indicada en la Tabla I y se mezcló con el cloruro -
20 de polivinilo, y la mezcla se fundió sobre un molino de -
dos rodillos y luego se examinó en una estufa a 176^o C. -
para determinar su estabilidad térmica.- Se observaron -
el cambio de color y la claridad.- En la Tabla I se in-
dica el color.

25



277873

0,1 partes de 4,4'-butilideno-bis-2-t-butil-5-metilfenol

4,25 partes DBT bis DPGME más 0,1 partes 4,4'-butilideno-bis-2-t-butil-5-metilfenol

4,5 partes dibutilestaño dicetil tioglicolato.

Color

Color

Color

Incoloro

Incoloro

Incoloro

Rojo

Incoloro

Incoloro

Verde oscuro

Incoloro

Incoloro

Amarillo muy pálido

Amarillo muy pálido

Amarillo muy pálido

Amarillo pálido

Amarillo muy pálido

Amarillo claro

Amarillo pálido

Amarillo claro

Amarillo claro

Amarillo claro

Amarillo claro

Amarillo

T A B L A I
(176º C.)

Número de la composición

A

Composición estabilizante	4,5 partes de dibutiloestaño -maleato de bis-dipropileno glicol
---------------------------	---

Tiempo de calentamiento

Color

Inicial	Incoloro
Después de 15 min.	Amarillo muy pálido
Después de 30 min.	Amarillo muy pálido
Después de 45 min.	Amarillo pálido
Después de 60 min.	Amarillo
Después de 75 min.	Amarillo
Después de 90 min.	Amarillo más intenso
Después de 105 min.	Pardo amarillo
Después de 120 min.	Carbonizado

a Dibutil estaño-bis-dipropileno glicol maleato

277873



Los resultados indican claramente que las composiciones estabilizantes de este invento, por ejemplo la Composición C, tienen un efecto estabilizante sobre las resinas de cloruro de polivinilo que es mejor que el de un compuesto estabilizador típico de órganoestaño con-
5 teniendo azufre, dibutil estaño dioctil tioglicolato -- ilustrado por la Composición D.- Se ha observado que la Composición D tiene un olor muy pronunciado y fétido mientras que la composición C, composición que incorpora la -
10 composición estabilizante de este invento, no acusaba ningún olor apreciable.

Las composiciones A, B y C, juntas indican claramente el efecto sinérgico obtenido por medio de este invento.- Así, pues, el resultado obtenido con A, dibutil
15 estaño-maleato de bis-dipropileno-glicol solo, o con B, 4, 4'-butilideno-bis-2-t-butil-5-metilfenol solo, no son en modo alguno comparables con los resultados tan favorables que se obtienen con C, composición que emplea los dos com-
puestos juntos.

20 Se obtienen resultados equivalentes cuando se emplea 0,1 parte de fenil-beta-naftilamina en sustitución de 0,1 parte del fenol usado en este ejemplo.- Así, no se consiguió estabilización cuando la amina se empleó sola, y se consiguió una estabilización excelente cuando -
25 la amina se empleó junta con dibutilestaño-maleato de bis-dipropileno-glicol.

E J E M P L O II

Se preparó una formulación de polímero de
30 cloruro de polivinilo que tenía la composición siguiente:

277873



COMPOSICION FLÁSTICA

PARTES DE PESO

Geon 103 Ep (homopolímero de cloro de polivinilo)	240
Durent LD 513 (un polietileno clorado que contiene aproximadamente 38% de cloro)	60
Epoxiestearato de isooctilo	10

Esta composición se dividió después en dos partes iguales, identificadas como composiciones DD y EE.- Sobre la composición DD, se añadieron 4,2 partes de dibutilestaño-(bis-isooctilmaleato) y 0,1 partes de 2-t-butil-4-tertoxifenol.- Sobre la composición EE, se añadieron 4,5 partes de dibutilestaño-triglicolato de -bis-isooctilo.

Ambas composiciones, que eran incoloras, se calentaron luego a 176º C. durante dos horas.- Al cabo de éste tiempo, ambas composiciones eran sustancialmente idénticas en su color amarillo claro.- La composición EE desprendía un olor desagradable característico de compuestos sulfurados mientras que la composición DD, empleando la combinación estabilizante de este invento, era sustancialmente inodora.

Este ejemplo ilustra el hecho de que el invento es aplicable a mezclas de polímeros en las que predomina el cloruro de polivinilo.- También ilustra el uso de un estabilizador suplementario junto con la combinación estabilizante del invento.- En este ejemplo, el estabilizador suplementario fué epoxiestearato de isooctilo.



277873

EJEMPLO III

5 Se preparó, de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo I, una serie de formulaciones que contenían 150 partes en peso de Geon 103 Ep, 0,75 partes de aceite mineral, y combinaciones estabilizantes según se indican en la Tabla II.- Las composiciones resultantes se sometieron al ensayo de estabilidad térmica a 176° C.- Los datos se dan en la Tabla II.

10 Los resultados de la Tabla II muestran la eficacia de varias combinaciones estabilizadoras que están comprendidas dentro de los límites de este invento.- Todas las composiciones de la Tabla II mostraron una mejor estabilidad al calentamiento a 176° C. que el dibutilestano-bis-(dipropileno glicol maleato), estabilizador corriente (Composición A de la Tabla I).

15



277873

PF

CR

EM

II

Di-n-octil esta- ño bis-(dipropi- leno glicol ma- leato) 3,0 partes	Tri-n-octil esta- ño maleato de no- noisocetilo, 4,2 partes	Dibutil estaño bis (maleato de monoisocetilo) 4,0 partes	Dibutil estaño bis (fumarato de monoisoceti- lo) 5,0 partes
--	--	---	--

6-Fenil 2,2,4,tri- metildihidroqui- nina 0,04 partes	6-etoxi-2,2,4-tri- metildihidroqui- nina, 0,06 partes	2,2,4,6-tetra- metildihidro- quinolina 0,06 partes	Fenil-beta-naf- tilamina 0,07 partes
--	---	---	--

Color

Color

Color

Color

Incoloro	Incoloro	Incoloro	Incoloro
Amarillo muy pálido	Amarillo muy pálido	Amarillo muy pá- lido.	Amarillo muy pá- lido
Amarillo muy pálido	Amarillo muy pálido	Amarillo muy pá- lido	Amarillo muy páli- do
Amarillo pálido	Amarillo muy pálido	Amarillo pálido	Amarillo muy páli- do
Amarillo pálido	Amarillo pálido	Amarillo pálido	Amarillo pálido
Amarillo claro	Amarillo pálido	Amarillo pálido	Amarillo pálido
Amarillo claro	Amarillo pálido	Amarillo pálido	Amarillo pálido
Amarillo claro	Amarillo pálido	Amarillo pálido	Amarillo muy pá- lido
Amarillo claro	Amarillo pálido	Amarillo pálido	Amarillo muy pá- lido

TABLE II
(176^a c.)

Número de composición

EE

Compuesto organoestaño

Dibutilestaño-bis
(maleato de mono-
isooctilo)
4,2 partes

Compuesto amínico

Octildifenilaminas
0,03 partes (+)

Tiempo de calentamiento

Color

Inicial

Incolore

Después de 15 minutos

Amarillo muy pálido

Después de 30 min.

Amarillo muy pálido

Después de 45 min.

Amarillo pálido

Después de 60 min.

Amarillo pálido

Después de 75 min.

Amarillo pálido

Después de 90 min.

Amarillo pálido

Después de 105 min.

Amarillo pálido

Después de 120 min.

Amarillo pálido

(+) Una mezcla comercial de octildifenilaminas conocida con el nombre de "Agerite Stalite"

277873

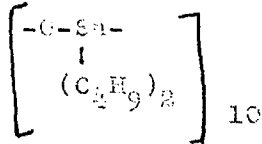


Entre los compuestos de Órgano estaño re-
presentativos adicionales que pueden usarse en la práctica
de este invento figuran los siguientes; dilaurato de di-
metil-estaño; bis(n-octilmaleato) de etil-n-butilestaño;
5 bis (etilsuccinato) de dilaurilestaño; dilaurato de di-
sooctilestaño; bis(propilenglicolmonomaleato) de diiso-
butilestaño; bis(dipropilenglicol monomaleato) de diiso-
propilestaño; tris(dipropileno glicol mono-maleato) de n-
-butilestaño; monolaurato bis(di-etilenglicol monomaleato)
10 de n-butilestaño; bis(2-etoxietilmaleato) de di-n-butiles-
taño; mono-iso-estanoato [bis(ciclohexanocarboxilato)]
de pentilestaño; etilenglicol monomaleato de trihexilesta-
ño; mono-enantato (etileno glicol monomaleato) de didecil-
estaño; mono-caproato mono-valerianato mono-isocaproato
15 de n-butilestaño; tris(β -metoxietil maleato) de isobu-
tilestaño; monolaurato (dipropileno glicol monomaleato)
(disooctilmaleato) de disooctilestaño; bis(1,2,3 propano-
triol mono-itacato) de di-n-butilestaño; bis(etileno-
glicol mono-2,3 dihidroxi butanodioato) de di-n-butiles-
20 taño; bis(etileno glicol monomaleato) de diisopropilesta-
ño; dncaprilato (neopentil glicol mono-maleato) de isopro-
pilestaño; etilenglicol monomaleato de tri-n-octilestaño;
etilenglicol monomaleato de fenil diisobutilestaño; bis
(etil maleato) de difenilestaño; bis(octil glutarato) de
25 dicitlohexilestaño; laurato de trihexilestaño; (dipropi-
leno glicol mono-maleato) de fenil di-p-tolilestaño; bis
(metilmaleato) de ditetrahidrofurfuril-estaño; dibenzoato
de dihexilestaño; propil tereftalato de trifeniles-
taño; furoato de diheptilestaño; (mono-itaconato) (etile-
30 noglicol mono-itaconato) de didecilestaño; dipelargonato

277873



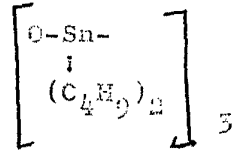
de tetrametilenoestaño; dibutirato de pentametilenoestaño; un dilaurato de polidibutilestaño que tiene el grupo



5

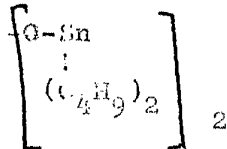
; dibutirato de dibencilestaño; caprilato de tribencilestaño; bis(dibutilestaño monolaurato)

maleato; un monobenzoato (2 etil hexil maleato) de polidibutilestaño que contiene el grupo



10

un dibutóxido de polidibutilestaño que contiene el grupo



; hendecanoato de doundecil monolauroxiestaño; etil maleato de dibutil monolauroxiestaño; y butiltrilauroxiestaño.

15

Como aminas aromáticas representativas adicionales que pueden usarse en la práctica de este invento figuran las siguientes; Isopropoxidifenilamina, -

20

anilina, N-metil-anilina; fenil- β -naftilamina, N-bencil-anilina, difenilamina, fenil- α -naftilamina, monoctil-

difenilamina, producto de reacción de difenilamina y acetona, producto de condensación de butiraldehído-anilina,

25

p-(p-tolil-sulfonilarido)-difenilamina, di-p-metoxidifenilamina, p-fenilenodiamina, N,N'-difenil-p-fenileno-

diamina, α -naftil-p-fenilenodiamina, N-ciclohexil-

N'-fenil-p-fenilenodiamina, dioctil-p-fenileno diamina, -

N,N'-difeniletilenodiamina, N,N'-diorto-toliletilenodiamina,

difenilpropilenodiamina, N,N'-di-sec-butyl-p-fenileno-

30

diamina, diaminodifenilacetona, N-isopropil-N'-fenil-p-

fenilenodiamina, m-toluenodiamina, 6-fenil-2,2,4-trime-

tildihidroquinolina, 6-etoxi-2,2,4-trimetildihidroquino-



277873

lina, 1,6-di-etil-2,5,4-trimetildihidroquinolina, 2,2,4-trimetildihidroquinolina (monómera o polimerizada).

Esta solicitud, que corresponde a la pre
sentada en E.U.A. el 30 de octubre de 1961, bajo el núme
ro 148.627, 19 de Diciembre de 1961, número 161.769 y 8
de Enero de 1962, Núm. 164.974, se acoge a los beneficios
del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad In-
dustrial.

--- N O T A ---

Los puntos de invención propia y nueva -
que se presentan para que sean objeto de ésta Patente de
Invención en España, por VEINTE años, con los siguientes:

1.- Mejoras introducidas en la fabrica-
ción de composiciones de resina de cloruro de polivinilo
que tienen una mayor resistencia al deterioro cuando se
calientan a 176º C, que comprenden una resina de cloruro
de polivinilo, un compuesto de organoestaño que tiene ra-
dicales orgánicos unidos al estaño sólo por carbono y --
oxígeno, y, por lo menos, un compuesto seleccionado del
grupo de (a) un compuesto fenólico que contiene por lo -
menos un átomo de hidrógeno en posición orto con respec-
to a un grupo hidroxilo y (b) una amina aromática en una
cantidad que aumenta el efecto estabilizador del compues



277873

to de organoestaño.

2.- Mejoras como se indican en el punto 1, según las cuales por lo menos uno de los radicales orgánicos unidos al átomo de estaño deriva de un ácido dicarboxílico no saturado.

3.- Mejoras como se indican en el punto 2, según las cuales el ácido dicarboxílico no saturado es ácido maleico.

4.- Mejoras como se indican en el punto 2, según las cuales el ácido dicarboxílico no saturado es ácido fumarico.

5.- Mejoras como se indican en el punto 1, según las cuales el compuesto de organoestaño contiene por lo menos un grupo unido al átomo de estaño a través de un oxígeno, el cual es un sustituyente de un ácido dicarboxílico no saturado con un alcohol que tiene de 1 a 2 grupos hidroxilo.

6.- Mejoras como se indican en el punto 5, según las cuales el ácido dicarboxílico no saturado es ácido maleico.

7.- Mejoras como se indican en el punto 1, según las cuales el compuesto fenólico contiene un grupo hidroxilo fenólico unido a cada anillo aromático.

8.- Mejoras como se indican en el punto 2, según las cuales el compuesto fenólico es 4,4'-butileno-bis-(2-t-butil-5-metilfenol).

9.- Mejoras como se indican en el punto 2, según las cuales el compuesto fenólico es 2-t-butil-4-metoxifenol.

10.- Mejoras como se indican en el punto



077873

2, según las cuales el compuesto fenólico es 2,4,6-trinitrofenol.

11.- Mejoras como se indican en el punto 2, según las cuales el compuesto fenólico es 2,2'-bis-(4-hidroxifenil)propano.

12.- Mejoras como se indican en el punto 1, según las cuales el compuesto de amina aromática - contiene un átomo de nitrógeno heterocíclico.

13.- Mejoras como se indican en el punto 1, según las cuales la amina aromática es un compuesto de quinoleína.

14.- Mejoras como se indican en el punto 1, según las cuales dichas composiciones contienen -- también un compuesto orgánico epoxi como estabilizador - suplementario.

15.- Un procedimiento para mejorar la - resistencia de una composición de resina de cloruro de - polivinilo a la decoloración cuando se calienta a 176°C, que comprende incorporar a dicha resina un compuesto de - organoestaño que tiene radicales orgánicos unidos al es- taño sólo por carbono y oxígeno, y por lo menos un com- puesto del grupo de (a) un compuesto fenólico que contiene por lo menos un átomo de hidrógeno en posición orto con respecto a un grupo hidroxilo, y (b) una amina aromática en cantidad suficiente para aumentar el efecto estabilizador del compuesto de organoestaño



277873

16.- Un procedimiento como se indica en el punto 15, en el cual se incorpora a la resina un compuesto orgánico epoxi, como estabilizador suplementario.

5 17.- MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE COMPOSICIONES DE RESINA DE CLORURO DE POLIVINILO.

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

10 Esta Memoria consta de veinticinco hojas escritas por una sola de sus caras.

Madrid, 28 AGO 1962

P. A.

Alberto de Elzabur
Por Poder