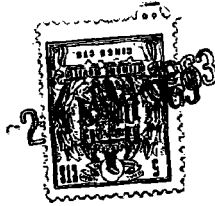


21 JUN. 1963



286515

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

PATENTE D E INVENCION

formulada el 28 de Marzo de 1963, con el Nº 286.515

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de DEUTSCHE ADVANCE PRODUKTION G.m.b.H., entidad alemana, establecida en Nibelungenstrasse 4, Lautern/Odenwald, Alemania, por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA LA ESTABILIZACION DE POLIMERIZADOS HALOGENADOS "

-----

La invención se refiere a la estabilización de polimerizados halogenados, por medio de compuestos de órgano-estaño exentos de azufre, inodoros, sólidos o líquidos. Según la invención el compuesto de órgano-estaño exento de azufre se utiliza como estabilizador fundamental y un tioéter como estabilizador secundario. Mediante el empleo combinado de estos compuestos se mejoran considerablemente, tanto la estabilidad al calor como la estabilidad a la luz de los polimerizados halogenados.

10

mezclando con ellos adicionalmente pequeñas cantida-



des de otras sustancias, se puede aumentar todavía más la actividad.

Es sabido que el calor y la luz ejercen una influencia perjudicial sobre los polimerizados halogenados, lo cual se hace perceptible exteriormente, por una coloración y un empeoramiento de las propiedades mecánicas. Para impedir la acción perjudicial del calor y de la luz, se han añadido a estos polimerizados numerosas sustancias como estabilizadores. Estas sustancias son, en primer lugar, jabones metálicos, compuestos organo-metálicos de estaño y de antimonio, esterres epoxidados, antioxidantes, fosfitos y absorbedores de la luz ultravioleta. Todos estos compuestos producen una estabilización del substrato contra la acción perjudicial del calor y de la luz, pero llevan consigo también algunas desventajas.

Lo más frecuente es que se empleen como estabilizadores, compuestos sulfurados de órgano-estaño, en los que el azufre está directamente unido al dialcohol-estaño. Estos compuestos tienen una buena actividad estabilizadora contra el calor.

Para las elevadas exigencias de la técnica de la elaboración, especialmente en los procedimientos de colada por inyección y para los extrusores de rendija ancha que llevan consigo una fuerte sollicitación por el calor de los polimerizados, no habían sido superados hasta ahora.

Sin embargo, los estabilizadores sulfurados de órgano-estaño tienen ciertas desventajas, entre las cuales son de mencionar, en primer lugar, que su actividad estabilizadora frente a la luz no es tan buena como su actividad estabilizadora contra el calor. La estabilización con

21



tra la luz tampoco puede ser mejorada siempre suficiente-  
mente mediante la adición de absorbedores de ultravioleta.

5 Pero para muchas finalidades de utilización es la  
estabilidad a la luz de una importancia decisiva. En el  
sector de la construcción especialmente, existe un inte-  
rés constantemente creciente para la utilización de pie-  
zas moldeadas de materias sintéticas halogenadas, esta -  
bles a la luz y a la intemperie.

10 Otra desventaja más de los compuestos sulfurados  
de órgano estaño consiste en que la mayor parte de las  
veces son líquidos y, como consecuencia de ello, tienen  
una acción plastificante considerable. Como estos com -  
puestos se emplean principalmente con plastificantes epo-  
xi como estabilizadores secundarios, esta actividad plas-  
15 tificante se eleva todavía más y, en la elaboración de  
PVC duro, conduce con mucha frecuencia a fenómenos inde-  
seados de fragilización, que aparecen usualmente cuando  
se añaden a las masas de materiales sintéticos pequeñas  
cantidades de plastificante.

20 Además, los compuestos de órgano-estaño sulfurados  
tienen frecuentemente un olor desagradable, que se hace  
perceptible de una manera molesta en la elaboración de  
estos productos en laminadoras y extrusores. Además, al-  
gunos compuestos de estaño sulfurados influyen de manera  
25 desfavorable en las propiedades reológicas de las mezclas  
por ellos estabilizadas, y les comunican una insuficiente  
capacidad de deslizamiento.

30 Para mejorar las propiedades de la mezcla estabili-  
zada con compuestos sulfurados de órgano-estaño, se pro-  
pusieron ya numerosos compuestos como estabilizadores se-



cundarios. Se trata principalmente de oxibenzofenonas, salicilatos, benzotriazoles, compuestos epoxi, cuerpos fenólicos, esteres alifáticos y aromáticos, así como diversos agentes lubricantes de tipo céreo. Estos productos muestran en parte una actividad mejorada en relación con la estabilidad a la luz y al calor, pero son completamente inactivos sobre el olor de los compuestos sulfurados de órgano estaño y tampoco pueden impedir la fragilización de los materiales sintéticos polimerizados estabilizados.

La presente invención parte de que los compuestos de órgano estaño exentos de azufre son muy buenos estabilizadores frente a la luz, completamente inodoros y en parte fácilmente cristalizables o preparables en forma de polvos fluyentes, y no producen en los polimerizados ninguna clase de fragilización. A estas ventajas se opone como desventaja que los compuestos de órgano estaño exentos de azufre, tienen una reducida actividad estabilizadora contra el calor, de tal manera que hasta ahora eran inferiores a los compuestos de órgano estaño sulfurados.

Se ha descubierto ahora que en las resinas sintéticas o materiales sintéticos que consisten totalmente o en parte en polimerizados o polimerizados mixtos halogenados, se puede mejorar mucho la actividad estabilizadora frente a la acción perjudicial del calor de los compuestos de órgano estaño exentos de azufre, si se añade tioéter junto con estos compuestos. Para ello, se emplea el compuesto de órgano estaño en cantidades de 0,01 a 10, preferentemente de 0,2 a 5% en peso, y el tioéter en cantidades de 0,01 a 5, preferentemente de 0,1 a 1,5% en peso, todas

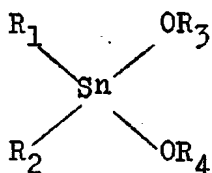


2

ellas con relación al polimerizado a estabilizar.

El procedimiento es utilizable para la estabilización de polimerizados halogenados, como polietileno clorado con un 14 a 75% aproximadamente, por ejemplo un 27% en peso de cloro, poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), poli(bromuro de vinilo), poli(fluoruro de vinilo) y polimerizados mixtos o mezclas de estos compuestos.

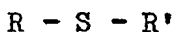
Como estabilizador de estaño exento de azufre se utiliza un compuesto de la fórmula general



en la que  $R_1$  y  $R_2$  son restos orgánicos iguales o diferentes,  $OR_3$  y  $OR_4$  son restos, iguales o diferentes, de alcoholes, de ácidos carboxílicos o de sus derivados.

Compuestos de este tipo son, por ejemplo, dibutildibutoxi-estaño, maleato de dibutil-estaño, dicrotonato de dibutil-estaño, diacrilato de dibutil-estaño, dilaurato de dibutil-estaño, diestearato de dibutil-estaño, di(butilmaleato) de dioctil-estaño, di(2-etilhexil)-maleato de dioctil-estaño, ftalato de dibutil-estaño.

Los tioéteres a utilizar de acuerdo con la invención corresponden a la fórmula general



En esta fórmula, R y R' son restos alifáticos o aromáticos, cicloalifáticos, de cadena recta o ramificada, saturados o no saturados, en los que puede todavía haber presen-

286515



tes también grupos funcionales, como por ejemplo grupos éster, grupos alcohol, etc. R y R' pueden ser idénticos, pero también diferentes.

Ejemplos de tioéteres son sulfuro de dilaurilo, sulfuro de diestearilo, sulfuro de lauril-alilo, sulfuro de lauril-butilo terciario, sulfuro de lauril-ciclohexilo, sulfuro de fenilestearilo, sulfuro de difenilo, sulfuro de deciletilo, sulfuro de laurilcetilo, sulfuro de laurilo-leilo, tiodipropionato de dilaurilo.

Se han mostrado como especialmente indicados, los tioéteres alifáticos de cadena recta, con un número de átomos de carbono de  $C_{12}$  a  $C_{20}$ , aproximadamente. Estos compuestos son en su mayor parte sólidos y completamente inodoros. Por su consistencia cerosa comunican a la mezcla de polimerizados una lubricación buena y elevada. Son compatibles con el poli(cloruro de vinilo) y con otros materiales sintéticos polimerizados halogenados, no separándose de éstos ni aún durante un almacenamiento más prolongado. La estabilidad a la luz de los polimerizados así estabilizados, es considerablemente más alta que la de los productos que fueron estabilizados con compuestos de órgano-estaño sulfurados. En la elaboración no muestran olor y pueden ser incorporados a cada uno de los polimerizados, en proporciones completamente iguales.

La actividad de la estabilización de acuerdo con la invención pueden ser aumentada mediante la adición posterior de pequeñas cantidades de sulfóxidos, disulfuros y seleniuros. Estos materiales se emplean en cantidades de hasta un 10% en peso, con relación al tioéter aña



21  
dido. según el compuesto de órgano-estaño utilizado, pueden preferirse sulfóxidos, disulfuros o seleniuros.

Ejemplos de sulfóxidos son: sulfóxido de dilaurilo, sulfóxido de diestearilo, sulfóxido de laurilalilo, sulfóxido de lauril-butilo terciario, sulfóxido de laurilciclohexilo, sulfóxido de fenilestearilo, sulfóxido de difenilo, sulfóxido de decil-etilo y sulfóxido de laurilcetilo.

Ejemplos de disulfuros son: disulfuro de dilaurilo, disulfuro de diestearilo, disulfuro de laurilalilo, disulfuro de lauril-butilo terciario, disulfuro de laurilciclohexilo, disulfuro de fenilestearilo, disulfuro de difenilo, disulfuro de deciletilo, disulfuro de laurilcetilo.

Ejemplos de seleniuros son el seleniuro de dilaurilo y el seleniuro de diestearilo.

De acuerdo con la invención, los componentes de la mezcla estabilizadora pueden incorporarse al polimerizado, como sustancias aisladas o como mezclas de varios compuestos de órgano-estaño o tioéter o sulfóxidos, disulfuros o seleniuros.

Además de la mezcla estabilizadora de acuerdo con la invención, se pueden añadir aditivos usuales, como plastificantes, pigmentos, materiales de carga, colorantes, etc. Otras adiciones de estabilizadores secundarios, como epóxidos y absorbedores de rayos ultravioleta, aumentan correspondientemente la actividad del estabilizador. Mediante la adición de oxibenzofenonas o benzotriazoles se aumenta adicionalmente la estabilidad a la luz del polimerizado. De esta manera, los polimerizados estabiliza-

286515



dos muestran a la intemperie valores inalcanzados hasta ahora, y abren nuevas posibilidades de utilización para los polimerizados halogenados.

Mediante el procedimiento es posible obtener para igual cantidad absoluta de estabilizador, una estabilidad al calor igual que en el caso de los compuestos de órgano estaño sulfurados, o incluso mejorada, pero sin que aparezcan los fenómenos secundarios negativos arriba mencionados del compuesto de órgano-estaño sulfurado. La ventaja esencial de las nuevas mezclas estabilizadoras reside, sin embargo, en el hecho de que, además, prestan al material sintético una estabilidad a la luz aproximadamente doble que en el caso de los compuestos de órgano-estaño sulfurados.

En los ejemplos citados seguidamente para ilustrar la invención, se compararon, respectivamente, dos hojas de comparación A y B. Ambas hojas fueron preparadas respectivamente, sin tener en cuenta el estabilizador, a partir de las mismas mezclas y en las mismas condiciones, sobre un rodillo caldeado. Las hojas A fueron estabilizadas de acuerdo con la invención, mientras que las hojas B contenía un 2% de di-isooctiltioglicolato de dibutilestaño, un estabilizador que se cuenta entre los mejores compuestos de órgano-estaño sulfurados. En las recetas se dan las cantidades como partes en peso. Los ensayos en el fadeometro se realizaron a 55°C y con un contenido de humedad del aire de un 65% aproximadamente.

#### Ejemplo 1

Para la preparación de una masa de moldeo de po-

280515



li(cloruro de vinilo) estabilizada, se preparó una mezcla con los componentes siguientes:

100 partes de poli(cloruro de vinilo) (SOLVIC 229)  
1 parte de maleato de dibutil estaño  
0,5 partes de sulfuro de dilaurilo  
0,05 partes de disulfuro de dilaurilo

SOLVIC 229 es un polimerizado en suspensión de la Deutsche SOLVAY-Werke GmbH, y tiene un valor K de 60.

La hoja A preparada a partir de la mezcla arriba indicada, se mantuvo durante 60 minutos en una estufa de secado, a 180°C, sin que apareciese amarilleamiento. La hoja de comparación B tratada de la misma manera, mostró ya al cabo de 45 minutos un amarilleamiento evidente.

Una comparación de la estabilidad frente a la luz de ambas hojas en el fadeómetro, dió como resultado que la hoja B presentaba ya después de 400 horas una coloración evidente, mientras que la hoja A permanecía inalterada al cabo de 800 horas.

### Ejemplo 2.

Para la preparación de una masa de moldeo de poli(cloruro de vinilo) estabilizada, se preparó una mezcla con los siguientes componentes:

100 partes de poli(cloruro de vinilo)  
(VESTOLIT SK-60)  
1 parte de maleato de dibutil-estaño  
0,5 partes de sulfuro de lauriloleilo  
0,05 partes de sulfóxido de dilaurilo



VESTOLIT SK-60 es un polimerizado en suspensión de la  
Chemische Werke Huls y tiene un valor K de 60.

Para comparar la estabilidad al calor, se mantuvo  
la hoja A durante 60 minutos en una estufa de secado a  
5 180°C, sin que apareciese amarilleamiento. La hoja de  
comparación B tratada de igual manera, mostraba ya al  
cabo de 45 minutos un evidente amarilleamiento.

Una comparación de la estabilidad a la luz de am-  
bas hojas en el fadeómetro, dió como resultado que la ho  
10 ja B presentaba ya al cabo de 300 horas una evidente co-  
loración, mientras que la hoja A permanecía inalterada al  
cabo de 700 horas.

### Ejemplo 3

15 Para la preparación de una masa de moldeo de poli  
(cloruro de vinilo) estabilizada, se preparó una mezcla  
con los siguientes componentes:

100 partes de poli(cloruro de vinilo) (VESTOLIT SK-70)

20 30 partes de ftalato de dioctilo

1 parte de dicrotonato de dibutil-estaño

0,5 partes de sulfuro de laurilestearilo

VESTOLIT SK-70 es un polimerizado en suspensión de la Che-  
mische Werke Huls y tiene un valor K de 70.

25 Para comparar la estabilidad al calor, se mantuvo  
la hoja A durante 60 minutos en una estufa de secado a  
180°C, sin que apareciese amarilleamiento. La hoja de com  
paración B tratada de igual manera, mostraba ya al cabo  
de 45 minutos un amarilleamiento evidente.

30 comparando la estabilidad a la luz en el fadeómetro,



la hoja A permanecía inalterada al cabo de 1400 horas,  
mientras que la hoja B se había coloreado ya después  
de 800 horas.

#### Ejemplo 4

Para la preparación de un polimerizado mixto haloge-  
nado y estabilizado, se preparó una mezcla con los si-  
guientes componentes:

100 partes de VINNOL H 13/55

1 parte de maleato de dioctil-estaño

0,5 partes de tiodipropionato de dilaurilo

0,05 partes de seleniuro de dilaurilo

El VINNOL H 13/55 es un copolimerizado de la firma Wacken  
Chemie GmbH, Munich, que consiste en 87% de poli(cloruro  
de vinilo) y 13% de poli(acetato de vinilo) con un valor  
K de 55.

Para comparar la estabilidad al calor se mantuvo  
la hoja A durante 60 minutos en una estufa de secado a  
170°C, sin que apareciese amarilleamiento. La hoja de  
comparación B tratada de igual manera, mostraba ya al  
cabo de 45 minutos un evidente amarilleamiento.

Comparando la estabilidad a la luz en el fadeóme-  
tro, la hoja A permanecía inalterada después de 1300 ho-  
ras, mientras que la hoja B mostraba ya al cabo de 500  
horas una coloración evidente.

#### Ejemplo 5

Para la preparación de una masa de moldeo de poli-  
(cloruro de vinilo) estabilizada, se preparó una mezcla  
con los siguientes componentes:

286515



100 partes de poli(cloruro de vinilo) (SOLVIC 229)

1 parte de maleato de dibutil-estaño

0,5 partes de sulfuro de lauril-butilo terciario

Para comparar la estabilidad al calor se mantuvo la  
5 hoja A en una estufa de secado a 180°C durante 60 minutos,  
sin que apareciese amarilleamiento. La hoja de comparación  
B tratada de igual manera, mostraba ya al cabo de 45 mi-  
nutos un amarilleamiento evidente.

Comparando la estabilidad a la luz en el fadeómetro,  
10 la hoja A permanecía inalterada después de 1400 horas  
mientras que la hoja B se había coloreado ya al cabo de  
800 horas.

#### Ejemplo 6

15 para la preparación de una masa de moldeo de poli  
(cloruro de vinilo) estabilizada, se preparó una mezcla  
con los siguientes componentes:

100 partes de poli(cloruro de vinilo) (SOLVIC 229)

2 partes de di(butilmaleato) de dioctilestaño

20 0,5 partes de sulfuro de diestearilo

3 partes de aceite de soja epoxidado

0,5 partes de 2-oxi-4-metoxibenzofenona.

Para comparar la estabilidad al calor, se mantuvo  
la hoja A en una estufa de secado a 180°C durante 90 mi-  
25 nutos, sin que apareciese amarilleamiento. La hoja de  
comparación B tratada de la misma manera, mostraba ya  
al cabo de 60 minutos un amarilleamiento evidente.

Comparando la estabilidad a la luz en el fadeóme -  
tro, la hoja A permanecía inalterada al cabo de 3000 ho-  
30 ras, mientras que la hoja B se había coloreado ya al ca-



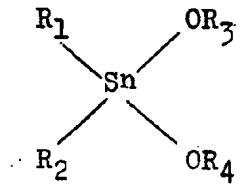
bo de 1200 horas.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Alemana, con fecha 6 de Abril de 1962, bajo el No D 38.602 Ivd/39b, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Procedimiento para estabilizar polimerizados halogenados contra la acción del calor y la luz, utilizando estabilizadores de órgano-estaño exentos de azufre, de la fórmula general



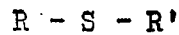
en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son restos orgánicos iguales o diferentes, OR<sub>3</sub> y OR<sub>4</sub> son restos iguales o diferentes de alcoholes, ácidos carboxílicos o sus derivados, caracterizado porque al polimerizado a estabilizar se le añade un estabilizador de estaño exento de azufre, en cantidades de 0,01 a 10% en peso, preferentemente de 0,2 a 5% en peso, y un tioéter en cantidades de 0,01 a 5% en peso, preferentemente de 0,1 a 1,5% en peso.

286515



21

2.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado porque se utiliza un tioéter de la fórmula general



5 en la que R y R' son restos alifáticos o aromáticos, cicloalifáticos, de cadena recta o ramificada, saturados o no saturados, en los que puede haber presentes también grupos funcionales, como por ejemplo grupos éster, grupos alcohol, etc, y R y R' pueden ser iguales o diferentes.  
10

3.- Procedimiento según los puntos 1 ó 2, caracterizado porque se utiliza un tioéter con un número de átomos de carbono de aproximadamente C<sub>12</sub> a C<sub>20</sub>.

4.- Procedimiento según los puntos 1 a 3, caracterizado porque se mezclan adicionalmente sulfóxidos, disulfuros o seleniuros, en cantidades de hasta un 10% en peso con relación al tioéter añadido.  
15

5.- Procedimiento según los puntos 1 a 4, caracterizado porque se emplean uno o varios componentes de la mezcla estabilizadora como mezclas de varios compuestos de organoestaño o de tioéter o sulfóxidos, disulfuros o seleniuros.  
20

6.- Un procedimiento para la estabilización de polimerizados halogenados.

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

286515



La presente Memoria consta de quince hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 21 JUN. 1963

*[Handwritten signature]*  
Ministro de Hacienda

**286515**

~~PPR~~