

PATENTE DE INVENCION

ICI 64/19 - Case P.17797

Memoria Descriptiva

sobre

317197



"Procedimiento de polimerización con retardadores azufrosos".

=.=.=.=.=.=.=.

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en: Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

=.=.=.=.=.=.=.

Esta invención se relaciona con polímeros y en particular con un procedimiento de fabricación de composiciones polímeras de cloruro de vinilo que contienen aditivos.

5. Es sabido que los polímeros de cloruro de



vinilo tienden a descomponerse al exponerse al calor y/o a la luz con el resultado, en algunos casos, de un deterioro del color y propiedades de los polímeros.

Para contrarrestar este efecto, es práctica muy conocida

5. añadir ciertos estabilizadores al polímero antes de someterlo a una operación de mezclado, amasado, extrusión o moldeo, todo lo cual requiere o tiene por resultado el calentamiento de la resina. Sin embargo, ha sido difícil proporcionar una dispersión uniforme del estabilizador en el polímero.
- 10.

Es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento de producción de una composición que tenga al aditivo uniformemente disperso en la misma.

15. De acuerdo con la presente invención, proporcionamos un procedimiento de producción de composiciones polímeras, en el que se polimeriza cloruro de vinilo solo o en presencia de una cantidad menor de 1 ó más monómeros etilénicamente insaturados en medio acuoso en un recipiente de reacción y en presencia de un catalizador de polimerización, caracterizado porque se añade un compuesto organometálico que contiene azufre, que retarda la polimerización y en cuyo compuesto el metal tiene una valencia de 2 por lo menos y el azufre está covalentemente ligado, al medio acuoso en el recipiente de reacción mientras se encuentra todavía presente cloruro de vinilo monómero sin reaccionar en dicho recipiente de reacción.
- 20.
- 25.

30. En la producción de polímeros de cloruro de vinilo mediante polimerización en medio acuoso, el

317197



- 3 -

- cloruro de vinilo se emulsiona o dispersa en forma de gotas en el medio acuoso en presencia de un catalizador de polimerización y se mantiene la mezcla a una elevada temperatura. La polimerización tiene lugar
5. formándose polímeros de cloruro de vinilo del monómero. Normalmente, cuando la presión en el recipiente de reacción empieza a descender, se interrumpe liberando el exceso de monómero sin reaccionar. Es un aspecto esencial en la aplicación de la presente invención el que el compuesto organometálico que contiene azufre se añada antes de retirarse este exceso de monómero sin reaccionar del recipiente de reacción. Si el compuesto se añade después de haberse retirado el exceso de monómero sin reaccionar, hemos observado
10. que el resultante polímero no presenta al aditivo total o uniformemente disperso de modo íntimo en el mismo y por consiguiente cuando el aditivo es un estabilizador térmico, la composición presenta una estabilidad térmica igual o inferior a la de los compuestos producidos mediante mezcla del aditivo con el polímero de la manera normal, por ejemplo mezclando el aditivo con el polvo de polímero y moliendo a temperatura elevada.
- 15.
- 20.
- Hemos observado que cuando se añaden muchos
25. compuestos al recipiente de reacción durante la polimerización de cloruro de vinilo, ejercen un efecto inhibitor o retardador a lo largo de la polimerización. Algunos compuestos interrumpen la reacción totalmente, mientras que otros retardan la polimerización en grados variables. El grado en que se retarda la polimerización
- 30.



- se refleja en el tiempo de reacción invertido para conseguir cierto nivel de conversión de monómero a polímero. Naturalmente, el grado de retardamiento depende en gran medida de la etapa de la polimerización en que se añade el compuesto. Así, si un compuesto que, cuando se encuentra presente desde el comienzo de la polimerización, causa un aumento en el tiempo de reacción del 100%, cuando se compara con una polimerización en la que no se añade el compuesto, es decir, una polimerización de control, se añade al recipiente de reacción después de haber progresado la polimerización durante algún tiempo, entonces el aumento del tiempo de reacción puede ser considerablemente inferior al 100% del tiempo de la polimerización de control.
- 5.
- 10.
- 15.

- El grado de retardamiento que puede tolerarse en cualquier formulación de polimerización determinada depende de una serie de factores, entre otros el efecto de un prolongado tiempo de polimerización sobre las propiedades del polímero y también los factores económicos. Por ejemplo, un aumento del 100% en el tiempo de reacción para una polimerización relativamente rápida, por ejemplo un aumento en el tiempo de reacción de 3 a 6 horas puede ser económicamente aceptable, mientras que un aumento en el tiempo de reacción del 75% en una polimerización lenta, por ejemplo un incremento de 10 a 17,5 horas, puede no ser económicamente aceptable.
- 20.
- 25.

- Como variante, el tiempo de reacción puede conservarse igual a expensas de la conversión de monó-
- 30.

317197



- 5 -

mero a polímero o aumentando la cantidad de catalizador añadida.

- Así, la etapa primera en que puede añadirse un compuesto a la reacción de polimerización depende
5. (a) del grado de retardamiento proporcionado por el compuesto, (b) de la cantidad de compuesto añadida, (c) del aumento en el tiempo de reacción que puede tolerarse y/o (d) de la disminución que puede tolerarse en la conversión y (e) del aumento que puede tolerarse en la concentración de catalizador. Los
 10. compuestos que inhiben totalmente solo pueden añadirse por consiguiente después de haberse alcanzado la conversión deseada. Por la expresión "compuesto que retarda la polimerización" queremos indicar un com-
 15. puesto que, cuando se añade a la polimerización, causa un sustancial incremento en el tiempo de reacción, por ejemplo superior al 25%, para obtener una conversión determinada, en comparación con una polimerización en la que el compuesto está ausente. Cuando el
 20. compuesto es un estabilizador térmico, hemos observado que cuanto más retarda el compuesto la polimerización, mejor es la estabilidad térmica del polímero resultante.
- Por consiguiente, preferimos que el com-
25. puesto retarde la polimerización de manera que el aumento en el tiempo de reacción sea por lo menos del 50%, y en particular del 100% por lo menos y más particularmente del 300% por lo menos del tiempo de reacción de una polimerización efectuada en ausencia del
 30. compuesto.



Aunque esta invención es principalmente útil en lo que respecta a los compuestos de las citadas clases que son estabilizadores térmicos, se comprenderá que pueden añadirse otros compuestos de estas clases a polímeros de cloruro de vinilo para otros fines, por ejemplo como pigmentos o lubricantes.

5.

Así, aunque la presente invención se ilustra con referencia a estabilizadores térmicos, el procedimiento es igualmente aplicable a otros compuestos de las clases especificadas.

10.

Existen dos clases principales de compuestos organometálicos que contienen azufre. Existen (a) los compuestos en los que un átomo de azufre se fija al metal, como en los sulfuros organometálicos simples, y (b) los compuestos en los que el azufre forma parte del radical orgánico y no está ligado al metal.

15.

A lo largo de esta descripción se emplearán las siguientes abreviaturas: M es un metal de valencia 2 ó más. Los metales que pueden emplearse son preferiblemente seleccionados entre cadmio, estaño y antimonio y en particular nosotros preferimos emplear los compuestos de estaño, puesto que en general, estos son los estabilizadores térmicos más eficaces.

20.

Los grupos R, R^I y R^{II} son residuos hidrocarburos alifáticos o aromáticos monovalentes que pueden ser sustituidos, pudiendo ser iguales o diferentes. Si en cualquier compuesto se presentan los grupos R, R^I y R^{II} más de una vez, pueden ser iguales o diferentes en cada caso. Los radicales R, R^I y R^{II} son preferiblemente seleccionados entre los residuos hidrocar-

25.

30.



- buros que contienen de 3 a 15 átomos de carbono, tales como por ejemplo butilo, exilo, octilo, nonilo, decilo, laurilo, bencilo y fenilo. Pueden sustituirse, por ejemplo, por grupos hidroxilos, aminos o nitros. Cuando el radical se fija al átomo metálico, nosotros preferimos que sea un radical alquilo inferior, por ejemplo butilo, puesto que tales compuestos son generalmente estabilizadores térmicos más eficientes. Sin embargo, en algunos casos pueden ser preferidos los alquilos superiores, tales como los que contienen más de 8 átomos de carbono y los radicales aromáticos, puesto que tienen una menor tendencia a emigrar fuera de las composiciones polímeras y por consiguiente son más deseables cuando se están preparando formulaciones atóxicas.
- 5.
- 10.
- 15.

- R^{III} , R^{IV} y R^V son residuos hidrocarburos alifáticos o aromáticos divalentes que pueden ser sustituidos y pueden ser iguales o diferentes. Si en cualquier compuesto se presentan los grupos R^{III} , R^{IV} o R^V más de una vez, pueden ser iguales o diferentes en cada caso. R^{III} , R^{IV} y R^V son preferiblemente seleccionados entre los residuos hidrocarburos que contienen de 1 a 15 átomos de carbono, tales como por ejemplo radicales metileno, etileno, propileno, butileno, exileno y fenileno y, aunque preferiblemente insustituidos, pueden ser sustituidos, por ejemplo, por grupos hidroxilos, aminos o nitros.
- 20.
- 25.

- n y m son números enteros superiores o iguales a cero y pueden ser iguales o diferentes. p, q y t son números enteros de cero o uno y pueden ser igua-
- 30.



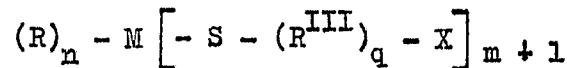
les o diferentes.

$n + m + 1$ es igual a la valencia del metal

M.

Los compuestos preferidos de la clase (a)

5. tienen la fórmula general:

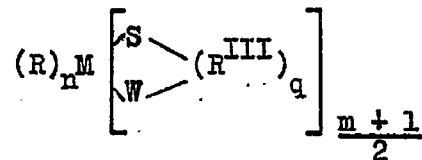


en la que X es $-R^I$, $-OR^I$, $-M(R^I)_{n+m}$, $\underset{Z}{\parallel} -C-Y-R^I$ ó $\underset{Z}{\parallel} -Y-C-R^I$

cuando Y es $-O-$, $-S-$ ó $-NH-$, y Z es $=O$, $=S$ ó $=NR^{II}$.

Sin embargo, cuando m es un número entero impar superior o igual a 1, pueden emplearse compuestos cíclicos, es decir, los de la fórmula general:

10.



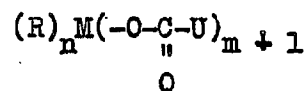
donde W es $-S-$, $-O-$ ó $-S-(R^{IV})_p -V-$

cuando V es $\underset{Z}{\parallel} -C-Y-(R^V)_p -Y-C \underset{Z}{\parallel}$ ó $\underset{Z}{\parallel} -Y-C-(R^V)_p -C-Y-\underset{Z}{\parallel}$

donde Y y Z tienen el mismo significado que anteriormente, y cuando W, V, Y ó Z se presentan más de una vez en el compuesto, pueden ser iguales o diferentes.

15.

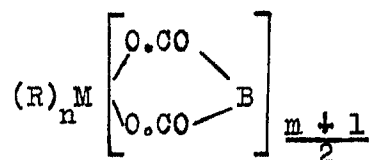
Los compuestos preferidos de la segunda clase principal (b) son sales metálicas de fórmula general:



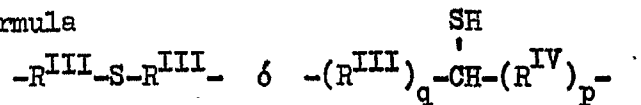


en la que U es un radical alifático o aromático que contiene azufre.

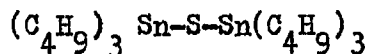
5. Adecuados radicales para U incluyen los de la fórmula general $-R^{III}-SH$ ó $-R^{III}-S-R^I$. Otro tipo preferido es el constituido por los compuestos cíclicos de fórmula



en la que M es un número entero impar y B es un radical de fórmula



10. Ejemplos de compuestos organometálicos que contienen azufre de la primera clase (a) de fórmula general $(R)_n -M-S-(R^{III})_q -X_{m+1}$, en la que q es cero y X es $-M-(R^I)_n + m$, son los sulfuros orgánicos simples tales como el sulfuro de di(tributil-estaño)



15. Otros ejemplos de los compuestos organometálicos que contienen azufre de la primera clase (a) son:

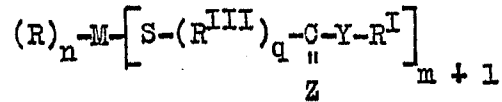
(a¹) Los mercáptidos simples, es decir, compuestos de fórmula general $(R)_n -M-(-S-R^I)_{m+1}$, tales como:



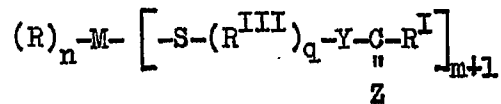
lauril-mercáptido de cadmio $\text{Cd}(-\text{S}-\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2$
 lauril-mercáptido de antimonio $\text{Sb}(-\text{S}-\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3$
 dilauril-mercáptido de dibutil-estaño $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(-\text{S}-\text{C}_4\text{H}_9)_2$

(a²) Mercáptidos sustituidos de fórmula ge-

5. neral:

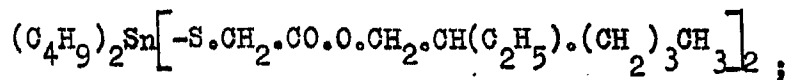


6

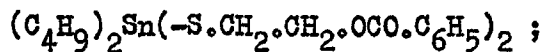


Ejemplos en los que Y y Z son oxígeno son:

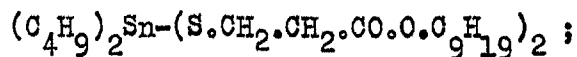
S, S'-di(2-etil-exil-mercpto-acetato) de dibutil-estaño:



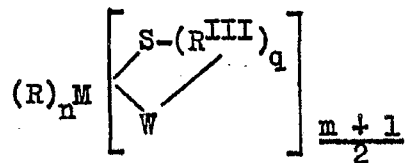
10. S, S'-di(beta-mercpto-etil-benzoato) de dibutil-estaño:



y S, S'-di(nonil-tioglicolato) de dibutil-estaño:



(a³) Compuestos cíclicos de fórmula:

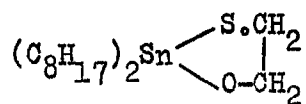


15. incluyen en particular aquéllos en los que W es -O-, tales como el producto de condensación de mercpto-etanol y óxido de dioctil-estaño:

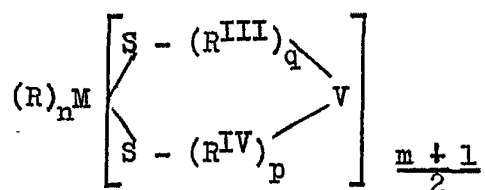
317197

= 7 5/16

- 11 -

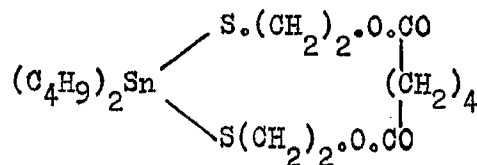


y compuestos cíclicos de fórmula:

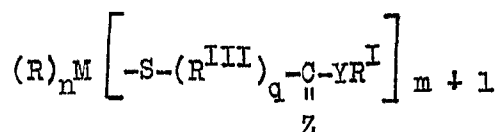


tales como aquéllos en los que V es el grupo $-\text{O}-\text{CO}$.
 $(\text{R}^{\text{V}})_t \cdot \text{CO} \cdot \text{O}-$.

- Ejemplos de este tipo de compuesto incluyen
5. a los compuestos metálicos hidrocarburos enlazados a ésteres de mercapto-alcoholes con ácidos dibásicos, por ejemplo el S,S'-di(mercapto-etanol)adipato de di-n-butil-estaño, :



(a4) Compuestos de fórmula general:

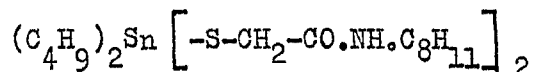


10. en la que Z es $=\text{O}$, $=\text{S}$ ó $=\text{NR}^{\text{II}}$ e Y es NH ó S , tal como

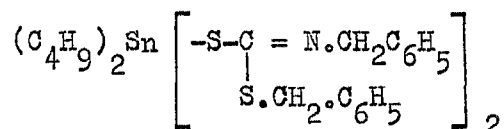


amidas, tiocarbamatos, isotiocarbamatos, ditiocarbamatos e isoditiocarbamatos. Ejemplos de este tipo:

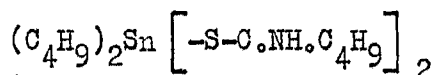
S,S'-di(amil-amida del ácido tioglicólico)
de dibutil-estaño:



5. S-di(N-bencil-S'-bencil-isoditiocarbamato)
de dibutil-estaño:

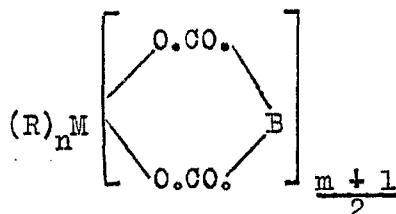


y S-di(N-butil-ditiocarbamato) de dibutil-estaño:



Compuestos cíclicos de la 2ª clase principal

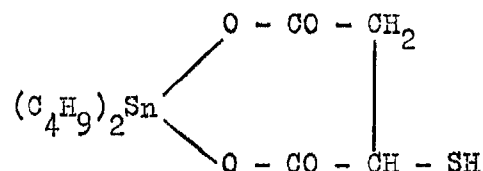
10. (b), es decir, los de fórmula:



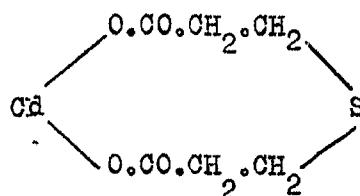
en la que B es $\text{R}^{\text{III}}-\text{S}-\text{R}^{\text{IV}}$ ó $-(\text{R}^{\text{III}})_q-\overset{\text{SH}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}-(\text{R}^{\text{IV}})_p-$



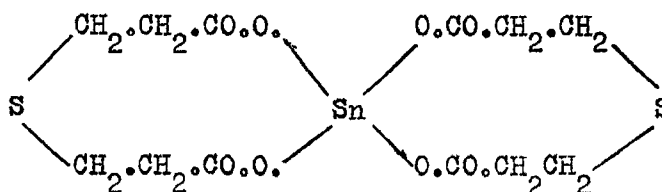
incluyen los tiomalatos y tioglicolatos tales como tiomalato de dibutil-estaño:



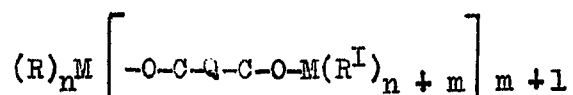
tiodiglicolato de cadmio:



y di(tiodiglicolato) de estaño:



5. Otros compuestos no cíclicos de esta clase incluyen compuestos que tienen la fórmula:

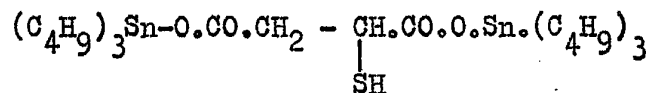


en la que Q es un radical divalente alifático o aromático que contiene azufre. Por ejemplo, Q puede ser un radical de fórmula $-\text{R}^{\text{III}}-\underset{\text{S}-\text{K}}{\text{CH}}-$, en la que K es

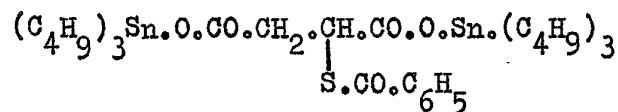


hidrógeno o un radical alifático o aromático.

Ejemplos de este tipo de compuesto incluyen al tiomaleato de di(tributil-estaño):



y tiomaleato de di(tributil-estaño) S-benzoilo:



5. La cantidad de compuesto organometálico que contiene azufre empleada puede ser del orden del 0,01 al 10% en peso del monómero o monómeros polimerizables, siendo preferiblemente del orden del 0,5 al 3% en peso.
- Otros ingredientes, incluyendo lubricantes
10. y estabilizador adicional, por ejemplo estearato de plomo, estearato dibásico de plomo, estearato cálcico, estearato cádmico y laurato cádmico, así como ceras, pueden incorporarse en la mezcla y en muchos casos pueden añadirse a la misma simultáneamente o antes del
15. azufre o compuesto que contiene azufre. Como variante, los aditivos extras pueden componerse con el polímero del modo normal y también pueden añadirse pigmentos tales como dióxido de titanio y negro de carbón.
- Otros ingredientes que pueden añadirse a la
20. dispersión o al resultante polímero incluyen auxiliares de tratamiento, tales como copolímeros de metacrilato de metilo/acrilato de etilo; copolímeros de estireno/acrilonitrilo; polietileno clorado y agentes perfeccionadores de la resistencia a los golpes, tales

317 197-7



- 15 -

como carbonato cálcico, preferiblemente revestidos con un ácido graso tal como ácido esteárico, copolímeros de acrilonitrilo/butadieno/estireno y copolímeros de etileno/acetato de vinilo.

5. También pueden añadirse plastificadores al polímero si se requiere un producto plastificado.

- Los monómeros que pueden copolimerizarse con cloruro de vinilo incluyen ésteres vinilos tales como acetato de vinilo, cloruro de vinilideno, ésteres alquílicos de ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos insaturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y ácido fumárico, en particular los ésteres metílicos y etílicos de tales ácidos; acrilonitrilo y metacrilonitrilo. La cantidad total de comonómeros empleada deberá ser inferior al 50% en peso del peso total de los componentes monómeros y en particular es inferior al 20% en peso del peso total de los componentes monómeros.
- 10.
- 15.

- Adecuados catalizadores de polimerización
20. incluyen los compuestos peróxidos solubles en agua, tales como peróxido de hidrógeno, las sales metálicas alcalinas y amónicas de ácidos que contienen grupos peróxidos tales como persulfatos, percarbonatos y peracetatos, y los peróxidos solubles en aceites, tales como peróxido de benzoilo y peróxido de lauroilo,
25. peroxidicarbonatos y compuestos azo tales como diazoaminobenceno, alfa, alfa'-azodisobutironitrilo, ésteres del ácido alfa, alfa'-azodibutírico, como por ejemplo los correspondientes ésteres metílico, etílico o
30. butílico, valeronitrilo, alfa, alfa'-azodi-alfa-gamma-



- dimetílico y carbonitrilo alfa, alfa'-azodicicloexano; también pueden emplearse mezclas de catalizadores. La cantidad de catalizador empleada dependerá de la naturaleza del catalizador y de la temperatura de polimerización, pero en general será del orden del 0,005 al 2% en peso del monómero o monómeros polimerizables.
- 5.

- En general, cuando se emplea un procedimiento de polimerización en emulsión, se usan catalizadores solubles en agua, mientras que los catalizadores solubles en aceites se emplean para la polimerización en suspensión. La polimerización se efectúa normalmente a una temperatura del orden de 30 a 80°C y en particular de 40 a 75°C.
- 10.

- Pueden añadirse agentes emulsionadores o dispersantes a la mezcla de polimerización, si se desea. Adecuados agentes emulsionadores incluyen a los agentes emulsionadores aniónicos, tales como las sales sódicas de hidrocarburos sulfatados y sulfonados y ácidos grasos tales como sulfosuccinato dioctil-sódico, aceite diesel sulfonado y lauril-sulfato sódico; agentes emulsionadores catiónicos tales como compuestos amónicos cuaternarios, como el nitrato estearamidopropil-dimetil-beta-hidroxi-etil-amónico, cloruro cetil-piridínico y bromuro cetil-trimetil-amónico; y agentes emulsionadores no iónicos, tales como óxidos polialquílicos, como el óxido polietilénico.
- 15.
- 20.
- 25.

- Los agentes dispersantes, si se emplean, son generalmente coloides protectores tales como gelatina, celulosa metilica y acetatos de polivinilo completa o parcialmente hidrolizados.
- 30.



Las cantidades de agente emulsionador o dispersante, si se emplea, son las normalmente encontradas en la polimerización de cloruro de vinilo, por ejemplo del 0,01 al 5% y preferiblemente del 0,04 al 1% en peso de los monómeros.

5. Las composiciones producidas de acuerdo con el procedimiento de la invención son particularmente útiles para producir barras, tuberías y otros perfiles mediante procedimientos por extrusión.
10. La invención se ilustra, pero en modo alguno se limita, mediante los siguientes ejemplos, en los que todas las partes y porcentajes se expresan en peso.

EJEMPLO I

15. Se añadieron a un autoclave de acero inoxidable 2.000 partes de agua destilada, 1,4 partes de acetato de polivinilo hidrolizado y 0,35 parte de peroxidicarbonato de diisopropilo. Se agitó continuamente el autoclave y se evacuó, purgándose luego con nitrógeno y evacuándose de nuevo. Se añadieron 1.000
20. partes de cloruro de vinilo y se mantuvo el autoclave a una temperatura de 65°C. Cuando hubo descendido la presión del autoclave a 13,36 kg/cm² se inyectó una solución de 16 partes de S,S'-di(nonil-tioglicolato) de dibutil-estaño, $(C_4H_9)_2Sn(S.CH_2.CH_2CO.O.C_9H_{19})_2$,
25. disueltas en 40 partes de dicloruro de etileno. Se agitó la mezcla durante otra media hora, se enfrió y luego se ventiló el autoclave a la atmósfera. Se filtró el polímero del medio acuoso y luego se secó en un horno a 50°C durante 24 horas. La producción de
30. polímero fué de 683 partes y el análisis mostró que

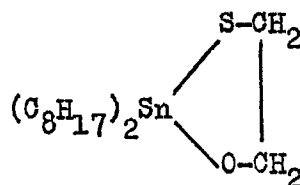


contenía un 1,4% de S,S'-di(nonil-tioglicolato) de dibutil-estaño, que corresponde a una retención del 60% aproximadamente.

5. El polímero, sin ningún otro aditivo, se convirtió luego en una lámina de caucho cilindrándolo durante 5 minutos en una fresa de 2 rodillos, uno de los cuales se mantuvo a 160°C y el otro a 170°C. La lámina de caucho era clara y de color casi transparente.
10. Por comparación, se preparó un polímero mediante el citado procedimiento, omitiéndose la adición de S,S'-di(nonil-tioglicolato) de dibutil-estaño. Se añadieron 2,34 partes de S,S'-di(nonil-tioglicolato) de dibutil-estaño a 100 partes del polvo polímero seco y se fresó la mezcla durante 5 minutos como anteriormente, para producir una lámina de caucho pardo pálido claro. La diferencia de color entre las dos muestras permaneció después de prensarse muestras cortadas de las láminas de caucho durante dos minutos a 190°C.
- 15.
- 20.

EJEMPLO II

25. Se repitió el procedimiento del ejemplo I, empleando un producto de condensación de mercapto-etanol y óxido de dioctil-estaño, es decir, un compuesto de fórmula:



317197



- 19 -

- en lugar del S,S'-di(nonil-tioglicolato) de dibutil-estaño. Se produjeron 813 partes de polímero y el análisis mostró que contenía un 1,4% del producto de condensación de óxido de dioctil-estaño/mercapto-etanol
5. (correspondiente a una retención del 71% aproximadamente). Este polímero fué fresado como en el ejemplo I, dando una lámina de caucho clara de un color amarillo muy pálido. Se produjo un polímero de control polimerizando cloruro de vinilo mediante el anterior procedimiento, pero omitiendo la operación de añadir el producto de condensación óxido de dioctil-estaño/mercapto-etanol. Se añadieron 1,97 partes del producto de condensación a 100 partes del polímero de control y se fresó la mezcla como en el ejemplo I, dando una
10. lámina de caucho pardo pálido claro. La diferencia de color resultó también evidente después de prensarse muestras de la lámina de caucho a 190°C durante 2 minutos.
- 15.

EJEMPLO III

20. Este ejemplo ilustra como el S,S'-di(nonil-tioglicolato) de dibutil-estaño actúa como inhibidor para la polimerización de cloruro de vinilo.

- La formulación y procedimiento de polimerización fueron iguales a los del ejemplo I y a fin de
25. obtener un gráfico de la conversión en diferentes tiempos después de iniciarse la polimerización, en una serie de experimentos, se ventiló el autoclave a presión atmosférica para detener la reacción en diferentes tiempos; no se añadió ningún S,S'-di(nonil-tioglicolato) de dibutil-estaño en esta serie de ex-
- 30.



perimentos.

En una segunda serie de experimentos, se inyectaron 16 partes de S,S'-di(nonil-tioglicolato) de dibutil-estaño en el autoclave en diversos tiempos y se mantuvo el autoclave a la temperatura de polimerización durante un total de 4 horas a partir del comienzo de la polimerización antes de ventilar.

Los resultados se muestran en la siguiente

tabla:

Sin S,S'-di(nonil-tioglicolato) de dibutil-estaño presente		S,S'-di(nonil-tioglicolato) de dibutil-estaño inyectado	
Tiempo transcurrido entre la consecución de la temperatura de reacción y la ventilación (horas)	% Conversión	Tiempo transcurrido entre la consecución de la temperatura de reacción y la inyección de S,S'-di(nonil-tioglicolato) de dibutil-estaño (horas)	% Conversión
0.50	7.5	0.50	8.5
1.00	25.5	1.00	26.5
1.50	42.5	1.50	44.5
2.00	57.0	2.00	58.5
2.33	71.0	-	-
-	-	2.40	75.0
4.00	80.0	-	-

10. Estos resultados se muestran en forma gráfica en la figura 1 de los adjuntos dibujos.

Otro experimento, en el que se añadió S,S'-di(nonil-tioglicolato) de dibutil-estaño al medio acuoso antes de añadirse el cloruro de vinilo, no produjo ningún polímero en absoluto, es decir, la conversión

15.

317197

- 21 -



fué nula.

Se ve que la adición de S,S'-di(nonil-tioglicolato) de dibutil-estaño durante la polimerización causa el cese de la misma.

5.

EJEMPLO IV

Este ejemplo muestra que la adición de estabilizadores térmicos organometálicos no inhibidores o solo ligeramente retardadores que no contengan azufre no muestra la mejora observada con el S,S'-di(nonil-tioglicolato) de dibutil-estaño (ejemplo I) y el producto de condensación de mercapto-etanol y óxido de dioctil-estaño (ejemplo II).

10.

La polimerización se efectuó como en el ejemplo I, con la excepción de añadirse 20 partes de un estabilizador de carboxilato de dioctil-estaño, que no contiene azufre, al medio acuoso antes de añadirse el cloruro de vinilo.

15.

El tiempo de reacción fué de 4,5 horas y la producción del 72%. El análisis mostró que el polímero contenía un 2,16% del estabilizador original, correspondiente a una retención del 77,5%.

20.

Una polimerización de control efectuada bajo las mismas condiciones, pero omitiendo el carboxilato de dioctil-estaño, produjo una conversión del 78,7% después de 3,5 horas de tiempo de reacción.

25.

El polímero producido por polimerización en presencia de carboxilato de dioctil-estaño fué fresa-
do en una fresa de dos rodillos como en el ejemplo I
y se comparó la lámina de caucho con la producida fre-
sando 100 partes del polímero obtenido en la polimeri-

30.



- zación de control con 2,8 partes de carboxilato de dioctil-estaño. Ambas láminas de caucho eran de color ámbar pálido, pero la producida con el polímero preparado por polimerización en presencia de carboxilato de dioctil-estaño era ligeramente más oscura que la preparada fresando el polímero de control con carboxilato de dioctil-estaño. Se obtuvieron resultados similares en un experimento en el que se inyectó el carboxilato de dioctil-estaño en el autoclave cuando la presión hubo descendido desde el valor medio durante la polimerización a 13,6 kg/cm².

- Se efectuó otra comparación añadiendo 20 partes de di(nonil-maleato) de dibutil-estaño, $(C_4H_9)_2 Sn(O-CO.CH=CH.CO.O.C_9H_{19})_2$, en lugar del carboxilato de dioctil-estaño antes de añadirse el cloruro de vinilo. El tiempo de reacción necesario para conseguir una conversión del 78% fué de 4 horas. El polímero contenía un 2,34% de di(nonil-maleato) de dibutil-estaño, correspondiente a una retención del 91%. Este polímero y uno preparado por inyección del di(nonil-maleato) de dibutil-estaño después de que la presión en el autoclave hubo descendido a 13,6 kg/cm², se compararon fresando como en el ejemplo I con una composición preparada por fresado de 100 partes del polímero de control con 2,6 partes de di(nonil-maleato) de dibutil-estaño. Las tres láminas de caucho presentaban análogos colores pardo pálido. De igual modo, láminas prensadas a partir de las precedentes eran de color similar.

- Se efectuó una tercera comparación empleando

317197



- 23 -

20 partes de dilaurato de dibutil-estaño en lugar de di(nonil-maleato) de dibutil estaño. Cuando se añadió el dilaurato de dibutil-estaño antes del cloruro de vinilo, la conversión fué del 78% al cabo de 4 horas de tiempo de reacción. El polímero contenía un 2,03% del estabilizador original, correspondiente a una retención del 79% aproximadamente.

5. Tanto este polímero como uno preparado por inyección del dilaurato de dibutil-estaño después de que la presión en el autoclave hubo descendido a 13,6 kg/cm², se compararon haciendo como en el ejemplo I con una composición preparada por fresado de 100 partes del polímero de control con 2,6 partes de dilaurato de dibutil-estaño. De nuevo, todas las láminas de caucho tenían colores pardo pálido similares y las láminas prensadas a partir de las anteriores eran de color similar.

EJEMPLO V

10. Este ejemplo muestra que no se observa ninguna mejora en estabilidad térmica, como se observó en el ejemplo I, si el S,S'-di(nonil-tioglicolato) de dibutil-estaño se añade después de haberse ventilado el exceso de monómero.

15. La polimerización del ejemplo I se repitió, pero las 16 partes de S,S'-di(nonil-tioglicolato) de dibutil-estaño se añadieron después de ventilarse el exceso de monómero del autoclave. El medio acuoso y el polímero se agitaron a 50°C, tomándose muestras a intervalos.

20. Las muestras se fresaron como en el ejemplo

25.

30.



- I y se compararon las láminas de caucho con otras preparadas fresando 100 partes del polímero de control con 2,34 partes de S,S'-di(nonil-tioglicolato) de dibutil-estaño. Las láminas de caucho de muestras tomadas después de 1, 3 y 16 horas de agitación presentaban todas ellas un color inferior a la mezcla fresada.
- 5.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a dos solicitudes de patentes británicas, números: 36603/64, presentadas con fechas 7 de septiembre de 1964 y 26 de agosto de 1965, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España:
- 10.
- 15.
- 20.
- "PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION CON RETARDADORES AZUFROSOS"; caracterizándose por lo siguiente:

- 1ª.- Procedimiento de polimerización con retardadores azufrosos, en el que se polimeriza cloruro de vinilo solo o en presencia de una cantidad menor de uno o más monómeros etilénicamente insaturados en un medio acuoso en un recipiente de reacción y en presencia de un catalizador de polimerización, caracterizado porque un compuesto organometálico que contiene azufre y que retarda la polimerización, y en
- 25.
- 30.



- el que el metal tiene una valencia de dos por lo menos y el azufre está covalentemente enlazado, se añade al medio acuoso en el recipiente de reacción mientras se encuentra todavía presente cloruro de vinilo monómero sin reaccionar en dicho recipiente de reacción.
5. 2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el compuesto organometálico que contiene azufre es uno que retarda la polimerización de cloruro de vinilo, de tal manera que una polimerización efectuada en presencia del compuesto tiene un tiempo de reacción por lo menos un 50% más largo que una polimerización similar efectuada en ausencia del compuesto.
10. 3^a.- Procedimiento según la reivindicación 2^a, en el que el compuesto organometálico que contiene azufre es uno que retarda la polimerización de cloruro de vinilo, de tal manera que una polimerización efectuada en presencia del compuesto, tiene un tiempo de reacción por lo menos un 100% más largo que una polimerización similar efectuada en ausencia del compuesto.
15. 4^a.- Procedimiento según la reivindicación 3^a, en el que el compuesto organometálico que contiene azufre es uno que retarda la polimerización de cloruro de vinilo, de tal manera que una polimerización efectuada en presencia del compuesto tiene un tiempo de reacción por lo menos un 300% más largo que una polimerización similar efectuada en ausencia del compuesto.
20. 5^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 4^a, en el que el compuesto organometálico que contiene azufre se añade al medio
- 25.
- 30.



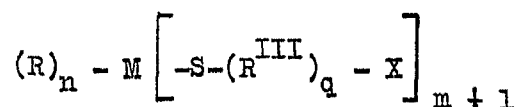
acuoso en el recipiente de reacción cuando la polimerización ha alcanzado el grado deseado de conversión.

5. 6ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que el compuesto organometálico que contiene azufre se añade al medio acuoso en el recipiente de reacción después de que la presión en este último ha empezado a descender desde el valor medio alcanzado durante la polimerización.

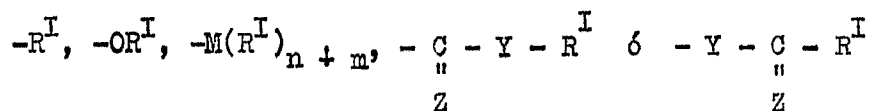
10. 7ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, en el que el compuesto organometálico que contiene azufre es un compuesto orgánico de estaño.

15. 8ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, en el que el compuesto organometálico que contiene azufre es uno en el que un átomo de azufre está covalentemente enlazado a un átomo metálico.

20. 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 8ª, en el que el compuesto organometálico que contiene azufre tiene la fórmula general:

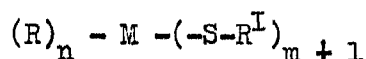


en la que M es un metal de valencia por lo menos de 2, R es un residuo hidrocarburo alifático o aromático monovalente que puede ser sustituido, X es un radical de fórmula:



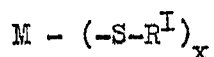
donde Y es -O-, -S- ó -NH- y Z es =O, =S ó =NR^{II}, donde R^I y R^{II} son residuos hidrocarburos alifáticos o aromáticos monovalentes que pueden ser iguales o diferentes y pueden ser sustituidos, R^{III} es un residuo hidrocarburo alifático o aromático divalente, n es un número entero superior o igual a 0, m es un número entero superior o igual a cero, n + m + 1 es igual a la valencia del metal M y q es un número entero de 0 ó 1.

5. 10^a.- Procedimiento según la reivindicación 9^a, en el que el compuesto organometálico que contiene azufre es un mercáptido de fórmula:



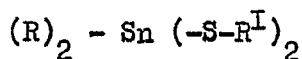
en la que los símbolos tienen los significados definidos en la reivindicación 9^a.

10. 11^a.- Procedimiento según la reivindicación 10^a, en el que el compuesto organometálico que contiene azufre es un mercáptido de fórmula:



en la que M y R^I tienen los significados definidos en la reivindicación 9^a y X es igual a la valencia del metal.

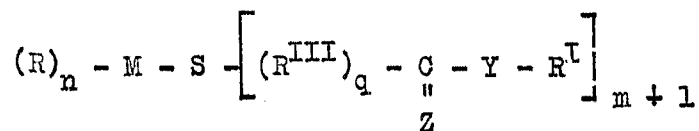
20. 12^a.- Procedimiento según la reivindicación 10^a, en el que el compuesto organometálico que contiene azufre es un mercáptido de estaño de fórmula:



en la que R y R^I tienen los significados definidos en la reivindicación 9ª.

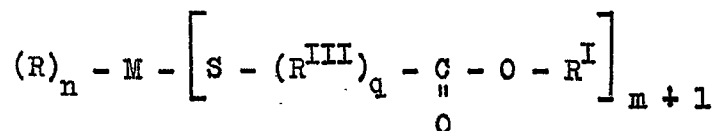
5. 13ª.- Procedimiento según la reivindicación 12ª, en el que el compuesto organometálico que contiene azufre dilauril-mercáptido de dibutil-estaño.

14ª.- Procedimiento según la reivindicación 9ª, en el que el compuesto organometálico que contiene azufre es un mercáptido sustituido de fórmula:



10. en la que los símbolos tienen los significados definidos en la reivindicación 9ª.

15ª.- Procedimiento según la reivindicación 14ª, en el que el compuesto organometálico que contiene azufre es un mercáptido sustituido de fórmula



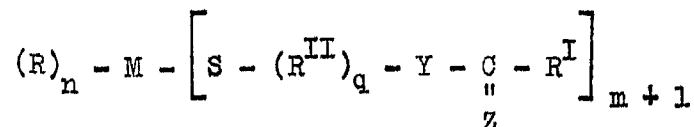
15. en la que los símbolos tienen los significados definidos en la reivindicación 9ª.

16ª.- Procedimiento según la reivindicación 15ª, en el que el compuesto organometálico que contiene azufre es S,S'-di(nonil-tioglicolato) de dibutil-estaño.

20. 17ª.- Procedimiento según la reivindicación

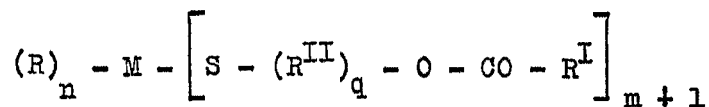


9ª, en el que el compuesto organometálico que contiene azufre es un mercáptido sustituido de fórmula:



18ª.- Procedimiento según la reivindicación 17ª, en el que el compuesto organometálico que contiene azufre es un mercáptido sustituido de fórmula:

5.



en la que los símbolos tienen los significados definidos en la reivindicación 9ª.

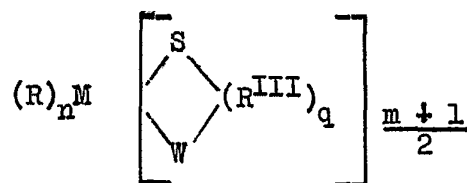
19ª.- Procedimiento según la reivindicación 18ª, en el que el compuesto organometálico que contiene azufre es S,S'-di(2-etilhexil-mercapto-acetato) de dibutil-estaño.

10.

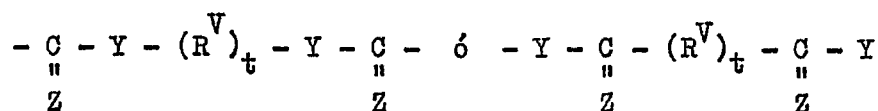
20ª.- Procedimiento según la reivindicación 18ª, en el que el compuesto organometálico que contiene azufre es S,S'-di(beta-mercapto-etil-benzoato) de dibutil-estaño.

15.

21ª.- Procedimiento según la reivindicación 8ª, en el que el compuesto organometálico que contiene azufre tiene la fórmula:

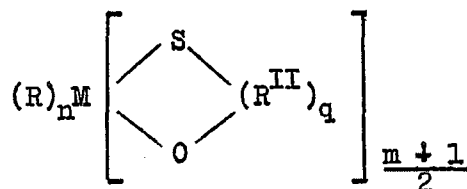


5. en la que R, M, R^{III}, n y q tienen los significados definidos en la reivindicación 9ª, m es un número entero impar superior o igual a 1, n + m + 1 es igual a la valencia del metal M y W es -S-, -O- ó -S-(R^{IV})_p-V, donde p es un entero de un valor de 0 ó 1, R^{IV} tiene el mismo significado que R^{III} pero puede ser diferente de este último y V es un radical divalente de fórmula:



10. donde Y y Z tienen los significados definidos en la reivindicación 9ª, t es un número entero de un valor de 0 ó 1 y R^V tiene el mismo significado que R^{III} pero puede ser diferente de este último.

22ª.- Procedimiento según la reivindicación 21ª, en el que el compuesto organometálico que contiene azufre tiene la fórmula general:

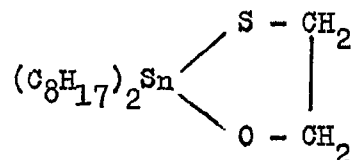


15. en la que los símbolos R, M, R^{III}, n y q tienen los significados definidos en la reivindicación 9ª, y m es

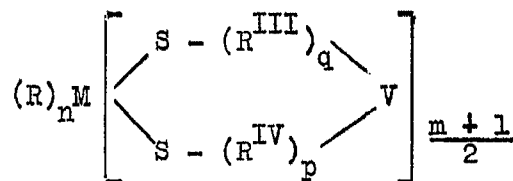


un número entero impar superior o igual a 1 y $n + m + 1$ es igual a la valencia del metal.

5. 23ª.- Procedimiento según la reivindicación 22ª, en el que el compuesto organometálico que contiene azufre es un producto de condensación de mercapto-etanol y óxido de dioctil-estaño, de fórmula:

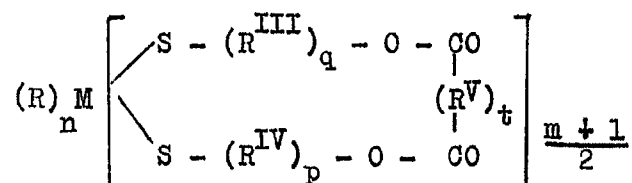


- 24ª.- Procedimiento según la reivindicación 21ª, en el que el compuesto organometálico que contiene azufre tiene la fórmula general:



10. en la que los símbolos tienen los significados definidos en la reivindicación 21ª.

- 25ª.- Procedimiento según la reivindicación 24ª, en el que el compuesto organometálico que contiene azufre tiene la fórmula general:

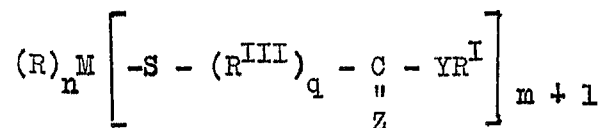




en la que los símbolos tienen los significados definidos en la reivindicación 21ª.

5. 26ª.- Procedimiento según la reivindicación 25ª, en el que el compuesto organometálico que contiene azufre es S,S'-di(mercapto-etanol) adipato de di-n-butil-estaño.

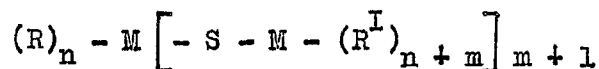
27ª.- Procedimiento según la reivindicación 9ª, en el que el compuesto organometálico que contiene azufre tiene la fórmula:



10. en la que R, M, R^I, R^{III}, n, q, m y Z tienen los significados definidos en la reivindicación 9ª e Y es NH ó S y n + m + 1 es igual a la valencia del metal M.

15. 28ª.- Procedimiento según la reivindicación 27ª, en el que el compuesto organometálico que contiene azufre es seleccionado entre S,S'-di(amilamida del ácido tioglicólico) de dibutil-estaño, S,di(N-bencil-S'-bencil-isoditilcarbamato de dibutil-estaño y S-di(N-butil-ditiocarbamato) de dibutil-estaño.

20. 29ª.- Procedimiento según la reivindicación 9ª, en el que el compuesto organometálico que contiene azufre es un sulfuro de fórmula:



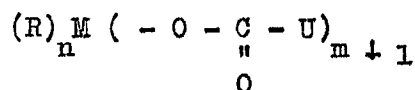


en la que los símbolos tienen los significados definidos en la reivindicación 9ª.

5. 30ª.- Procedimiento según la reivindicación 29ª, en el que el compuesto organometálico que contiene azufre es sulfuro de di(tributil-estaño).

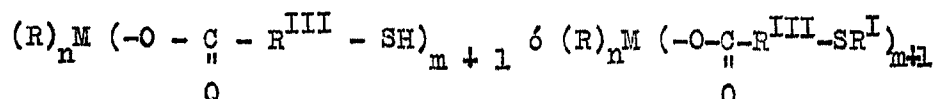
10. 31ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, en el que el compuesto organometálico que contiene azufre es uno en el que el átomo o átomos de azufre forman parte del radical orgánico y no están enlazados directamente al átomo o átomos metálicos.

32ª.- Procedimiento según la reivindicación 31ª, en el que el compuesto organometálico que contiene azufre es una sal metálica de fórmula:



15. en la que R, M, n y m tienen los significados definidos en la reivindicación 9ª, n + m + 1 es igual a la valencia del metal M y U es un radical alifático o aromático que contiene azufre.

20. 33ª.- Procedimiento según la reivindicación 32ª, en el que el compuesto organometálico que contiene azufre tiene la fórmula:

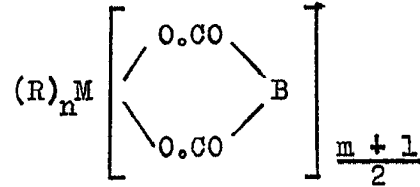


en la que los símbolos tienen los significados definidos en la reivindicación 9ª.

25. 34ª.- Procedimiento según la reivindicación 31ª, en el que el compuesto organometálico que contiene



azufre tiene la fórmula:



en la que R, M y n tienen los significados definidos en la reivindicación 9ª, m es un número entero impar superior o igual a 1, n + m + 1 es igual a la valencia

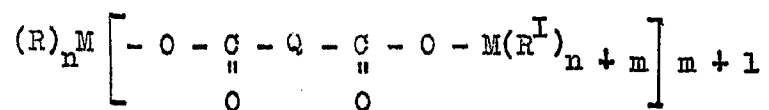
5. del metal M y B es un radical de fórmula:
- $$- R^{III} - S - R^{IV} - \quad \text{ó} \quad - (OR^{III})_q - \overset{SH}{\underset{|}{CH}} - (R^{IV})_p -$$

en las que R^{III}, y q tienen los significados definidos en la reivindicación 9ª, y R^{IV} y p tienen los significados definidos en la reivindicación 21ª.

10. 35ª.- Procedimiento según la reivindicación 34ª, en el que el compuesto organometálico que contiene azufre es un tiomalato o tioglicolato.

15. 36ª.- Procedimiento según la reivindicación 35ª, en el que el compuesto organometálico que contiene azufre es seleccionado entre tiomalato de dibutil-estaño, tiodiglicolato de cadmio y di(tiodiglicolato) de estaño.

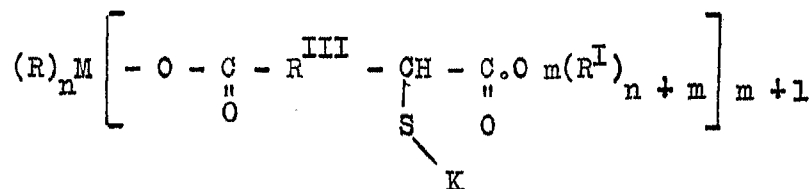
37ª.- Procedimiento según la reivindicación 32ª, en el que el compuesto organometálico que contiene azufre es una sal metálica de fórmula:





en la que R, M, R^I, n y m tienen los significados definidos en la reivindicación 9ª, n + m + 1 es igual a la valencia del metal M y Q es un radical divalente alifático o aromático que contiene azufre.

5. 38ª.- Procedimiento según la reivindicación 37ª, en el que el compuesto organometálico que contiene azufre es una sal metálica de fórmula:



10. en la que R, M, R^I, R^{III}, n y m tienen los significados definidos en la reivindicación 9ª, n + m + 1 es igual a la valencia del metal M y K es -H ó un radical alifático o aromático.

15. 39ª.- Procedimiento según la reivindicación 38ª, en el que el compuesto organometálico que contiene azufre es tiomalato de di(tributil-estaño) o tiomalato de di(tributil-estaño) S-benzoilo.

20. 40ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 39ª, en el que la cantidad de compuesto organometálico que contiene azufre añadida al medio acuoso en el recipiente de reacción es del orden del 0,01 al 10% en peso, basado en el peso original de monómero o monómeros polimerizables.

25. 41ª.- Procedimiento según la reivindicación 40ª, en el que la cantidad del compuesto organometálico que contiene azufre añadida al medio acuoso en el recipiente de reacción es del orden del 0,5 al 3% en

317197

- 36 -



27 SEP 1911

peso, basado en el peso original del monómero o monómeros polimerizables.

5. 42ª.- "Procedimiento de polimerización con retardadores azufrosos"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en el adjunto dibujo.

Esta memoria consta de treinta y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 SEP 1911

IMPERIAL CHEMICAL
INDUSTRIES LIMITED.-

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY
p. p. Fimeyca y Fernández Ruiz

317197

