



326534

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de S.A. ARGUS CHEMICAL N.V., entidad belga, establecida en 73, Avenue Louise, Bruselas, Bélgica, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA SAL DE ORGANOESTAÑO CICLICA CRISTALINA DE UN ACIDO CARBOXILICO AROMATICO"

Este invento se refiere a compuestos de organo estaño cíclicos cristalinos y a un procedimiento para preparar dichos compuestos, y más particularmente a sales polímeras de dipropil estaño, dibutil estaño y diamil estaño de ácidos aromáticos, y a un procedimiento para preparar dichas sales polímeras cíclicas cristalinas haciendo reaccionar las correspondientes sales de organoestaño con óxidos de organoestaño. El invento se refiere también a resinas que contienen halógeno estabilizadas con dichos compuestos, a un procedimiento para estabilizar resinas

5

10

326534



que contienen halógeno por incorporación de dichos compuestos en la resina, y también a composiciones estabilizadoras para resinas que contienen halógeno incluyendo un compuesto de organoestaño del invento.

5 Los compuestos de organoestaño generalmente son estabilizadores reconocidos de alta eficacia para resinas que contienen halógeno tales como policloruro de vinilo y copolímeros de cloruro de vinilo y acetato de vinilo u otros monómeros copolimerizables. La mayor parte de los
10 estabilizadores de compuestos de organoestaño comunmente utilizados, son líquidos. Algunos de estos tienen un fuerte olor que no puede ser evitado enteramente en la composición de resina. Un estabilizador líquido es difícil de manipular bajo determinadas condiciones y además, cuando se
15 utiliza en cantidades relativamente grandes, puede disminuir indeseablemente la temperatura de reblandecimiento de la resina. Además, estos compuestos de estaño son usualmente tóxicos y por esto no han sido utilizados en recipientes para alimentos. Esta toxicidad es importante
20 a causa de la solubilidad generalmente alta de los materiales de organoestaño en disolventes orgánicos, lo cual da como resultado la migración o desplazamiento del estabilizador a cualquier material orgánico contenido en los mismos.

25 Dos compuestos bien conocidos de organoestaño que son sólidos, son el óxido de dibutil estaño y el maleato de dibutil estaño. Aunque el óxido de dibutil estaño no es fácilmente soluble, es un estabilizador pobre en resinas que contienen halógeno. El maleato de dibutil estaño
30 tiene buenas propiedades de estabilización pero introduce olores durante el tratamiento y tiende a producir com-



posiciones que se exfolian sobre los rodillos y tienen
pbres propiedades lubricantes. En muchos casos, las compo-
siciones de resina que contienen este estabilizador son
frágiles. La técnica ha aceptado correspondientemente el
5 estado líquido de los estabilizadores de organoestaño como
el estado óptimo, y muchos de estos estabilizadores han si-
do formulados y vendidos en el comercio. Además, los que
trabajan en este campo consideran que es deseable la fácil
solubilidad de los estabilizadores de organoestaño para
10 simplificar el mezclado y la configuración de las composi-
ciones de resina.

Los compuestos de organoestaño que contienen es-
taño unido al carbono en la forma de grupos alcoholo, ari-
lo, heterocíclicos o alicíclicos y al oxígeno en la forma
15 de grupos carboxilato tales como maleato, benzoato, laura-
to o acetato, son el objeto de muchas patentes. La patente
U.S.A. nº 2.307.157 de Quattlebaum y otros, de fecha de
5 de enero de 1943, es una patente muy antigua en este
campo y describe sales de organoestaño de ácidos carboxí-
20 licos alfa, beta-etilénicamente insaturados tales como
dimaleato de dibutil estaño. Quattlebaum y otros establecen
que las sales de organoestaño de ácidos carboxílicos sa-
turados son menos satisfactorias que las sales de los áci-
dos insaturados, a causa de una disminución en la transpa-
25 rencia de la resina acabada.

Las sales de ácidos saturados de bases de organo
estaño están descritas en la patente de Yngve U.S.A. nº
2.307.092, de fecha de 5 de enero de 1.943 y en la patente
U.S.A. 2.560.034 de fecha 10 de julio de 1951 de Eberly.
30 Eberly también describe las sales de alcohol estaño de áci-



dos aromáticos, tales como los benzoatos, de ácidos neterocíclicos tales como los furoatos, y de ácidos dibásicos saturados tales como los succinatos y sebacatos.

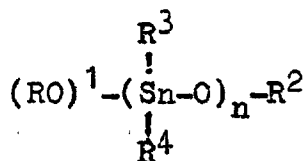
5 Mack y otros en la patente nº 2.592.926 de fecha 15 de abril de 1952 establecen que con una longitud creciente de la cadena carboxílica disminuye la compatibilidad de sales de organoestaño de los ácidos grasos superiores. Si el dilaurato de dibutil estaño es utilizado en cantidades de más de 2 a 3 %, por ejemplo, tiende a exudar dando una
10 película aceitosa o grasienta sobre la superficie. Además, las películas preparadas a partir de dichas resinas muestran una ligera turbidez en lugar de la transparencia deseada.

Las sales de organoestaño de ácidos carboxílicos saturados no han sido, sin embargo, estabilizadores sobresalientes. Correspondientemente la técnica procedió a desarrollar sales de monoéster de tioácido de organoestaño, tales como los ésteres de ácido mercaptoalcanoico de las patentes USA nº 2.641.588 y 2.641.596, de fecha 9 de
15 Junio de 1953, de Leistner y otros, y la patente USA nº 2.648.650 de Weinberg y otros, de fecha 11 de agosto de 1953. Se admite ahora que estos compuestos son los mejores estabilizadores de organoestaño disponibles. Son, desde luego, líquidos pero comunican una sobresaliente estabilidad a las resinas halogenadas que los contienen, y
20 están marcadamente exentos de efectos secundarios indeseables. El único problema es su olor.

Se han efectuado intentos de desarrollar sales polímeras de organoestaño que sean estabilizadores útiles
30 para resinas que contienen halógeno y que tengan bajas

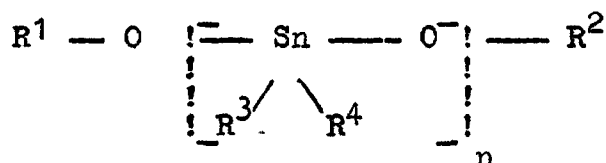


presiones de vapor a las altas temperaturas de tratamiento de la resina. Mack y otros en las patentes U.S.A. número 2.592.926 de fecha 15 de abril de 1952, nº 2.626.953 de fecha 27 de enero de 1953 y nº 2.628.211 de fecha 10 de febrero de 1953, describen un cierto número de compuestos de organoestaño derivados de polímeros de óxidos de dialcohol estaño. Los compuestos descritos en la patente 2.592.926 tienen la fórmula



en que RO^1 es un radical alifático, alicíclico o aril alcoxi, R^2 es el resto de un radical alcoholo, alicíclico o arilo del grupo $(RO)^1$, y R^3 y R^4 representan miembros del grupo compuesto de alcoholo y arilo. n designa el grado de polimerización, y puede ser un número con un valor superior a 1.

Los compuestos de la patente nº 2.626.953 tienen la fórmula



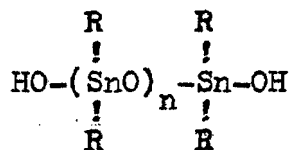
en que R^1 y R^2 son grupos alcoholo, aralcoholo o alicíclicos unidos al oxígeno terminal de la cadena central de óxido de estaño a través de un enlace carbono-oxígeno, R^3 y R^4 representan radicales alcoholo o arilo, y n es cualquier número superior a 1.

Los polímeros de la patente nº 2.628.211 de Mack y otros son los esteres de los estannanodíoles polímeros

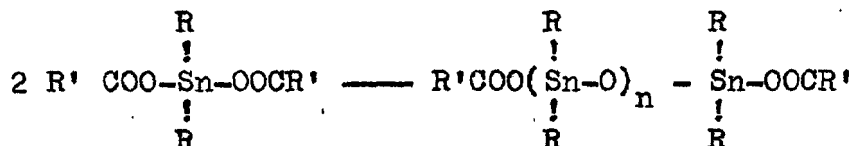
326534



que tienen la fórmula



en que R es alcoholo o arilo, y n es un número de 1 a 11. Estos estannanodioles polímeros lineales son esterificados por reacción con un ácido alifático monocarboxílico o dicarboxílico saturado o insaturado. El material polímero puede ser formado también por la polimerización de la sal monómera, es decir

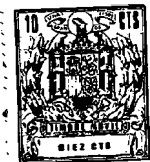


10 El ácido nafténico es citado, y los esteres de ácidos aromáticos son también sugeridos generalmente. Los materiales específicos indicados o ensayados, sin embargo, son todos ellos polímeros lineales, y como tales tienen un punto de fusión relativamente bajo, comparado con un polímero tridimensional del tipo reticulado. Además, Mack y otros

15 indican que ellos necesitan un material de organoestaño que sea soluble y por ésto más fácilmente dispersado en la resina.

Los ejemplos de realización de la patente número

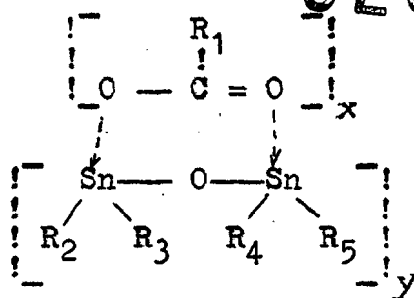
20 2628.211 describen, por ejemplo, la preparación de sales de dialcohol estaño de ácidos carboxílicos alifáticos de fórmula:



El problema con la mayor parte de estos compuestos, sin embargo, consiste en que los compuestos de peso molecular inferior, que son más compatibles con las resinas, son líquidos o sólidos de punto de fusión relativamente bajo, y los compuestos de alto peso molecular, que son sólidos y se asemejan a los óxidos de dialcohol estaño son muy poco compatibles y menos eficaces como estabilizadores que los diacilatos simples de dialcohol estaño (véase patente número 2.628.211, columna 3, líneas 19-28). Además, la mayor parte de los materiales que son sólidos de punto de fusión bastante alto no son cristalinos, sino más bien materiales amorfos y céreos que tienen al menos algunas de las deficiencias estructurales de los líquidos, y no tienen la resistencia a los disolventes de los compuestos cristalinos tridimensionales. Aunque algunos de los acetatos de dibutil estaño básicos son sólidos cristalinos, funden a 80°C o menos y son fácilmente solubles en disolventes orgánicos.

De acuerdo con el invento, se crean sales de dialcohol estaño polímero cristalinos cíclicos de ácidos carboxílicos aromáticos, que tienen las características extremadamente útiles de fundir a una temperatura por encima de 90°C y ser relativamente insolubles en los disolventes orgánicos usuales. Estos compuestos de organoestaño son polímeros de sales de ácidos aromáticos de dipropil-dibutil- o diamil-estaño. Pueden ser definidos por la fórmula:

326534



en que R_1 es un radical aromático, R_2 , R_3 , R_4 y R_5 son radicales alcohilo que tienen de 3 a 5 átomos de carbono tales como n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, butilo secundario, butilo terciario, n-amilo, isoamilo, amilo secundario, 2-metilbutilo ("amilo activo") y amilo terciario, x es un número de 0,7 a 17 e y es un número de 1 a aproximadamente 5, la proporción x/y (el grado de polimerización) está en el margen entre aproximadamente 0,7 y 3,5 y preferiblemente en el margen entre aproximadamente 1 a 3. Los compuestos más preferidos tienen una proporción x/y de aproximadamente 2 (aproximadamente 1,7 a aproximadamente 2,5).

El anillo aromático puede tener de 1 a 5 sustituyentes por anillo, preferiblemente no más de 3, estando las posiciones orto libres. Grupos sustituyentes apropiados incluyen grupos orgánicos tales como grupos sustituyentes alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y heterocíclicos así como grupos inorgánicos tales como halógeno, nitro o hidroxilo. Preferiblemente, los grupos sustituyentes son grupos alcohilo que tienen hasta 10 átomos de carbono, y grupos arilo, alcohilarilo o aralcohilo y grupos arilo o aralcohilo condensados que tienen hasta 25 átomos de carbono cada uno de ellos y grupos alifáticos insaturados, estando conectados los grupos al anillo directamente o a través de átomos de oxígeno, azufre o nitrógeno. Los gru-



por sustituyentes orgánicos pueden ser hidrocarbonados o pueden estar sustituidos con radicales inertes tales como, por ejemplo, halógeno, fosfato, hidroxilo, carboalcoxi, carbonilo, etc.

- 5 Sustituyentes alcohilo característicos incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, butilo terciario, amilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo y los diversos isómeros de cada uno. Sustituyentes arilo ilustrativos incluyen fenilo, naftilo y fenantrilo.
- 10 Sustituyentes alcohilarilo o aralcohilo ilustrativos incluyen o-tolilo, p-tolilo, m-tolilo, m-xililo, p-xililo, p-butilfenilo, p-isononilfenilo, p-octilo terciario-fenilo, beta-metilnaftilo, alfa-metilnaftilo. Los grupos heterocíclicos incluyen furilo y furfurilo y los grupos cicloalifáticos incluyen ciclopentilo y ciclohexilo.
- 15

- Ejemplos de los grupos R aromáticos preferidos incluyen: p-tolilo, p-fenoxifenilo, 3,4-dimetilfenilo, p-t-butilfenilo, salicilo, p-etilfenilo, p-cresotileno, p-clorofenilo, p-cloroetilfenilo, p-etiltiofenilo, p-nitrofenilo, p-difenilo, betanaftilo, 5-etil-beta-naftilo, 7-cloro-beta-naftilo, p-propilfenilfenilo, p-4-nitrooctilfenilo, p-hidroxietilfenilo, p-estirilfenilo, 7-hexil-beta-naftilo, p-naftilfenilo, p-feniltiofenilo, p-piridinofenilo, p-furfurilfenilo, p-tienilfenilo, p-furilfenilo, piranilfenilo y p-indolilfenilo.
- 20
- 25

- Estos nuevos compuestos de sal polímera están caracterizadas por radicales alcohilo que tienen de 3 a 5 átomos de carbono unidos al estaño a través de carbono, y por radicales carboxilato aromáticos unidos al estaño a través de los átomos de oxígeno del grupo de ácido carboxílico.
- 30

326534

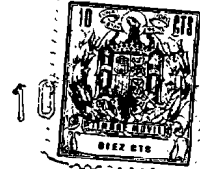


Además, los átomos de estaño están unidos en un anillo a través de átomos de oxígeno y de carbono.

Los compuestos en el grupo preferido de este invento tienen un punto de fusión máximo con un grado de polimerización en que x/y está en el margen entre aproximadamente 1,7 y 2,5 e idealmente en que x/y es igual a 2,0. Este grupo está caracterizado por tener un R_1 que está seleccionado entre el grupo consistente en fenilos sustituidos en meta y para, no sustituidos en la posición orto y grupos beta naftilo.

Este grupo preferido de materiales tiene un punto de fusión máximo cuando x/y está por encima de 2,0, a saber de por encima de 110°C , y no se reblandece por debajo de 100°C . Este material cristalino tridimensional de alto punto de fusión no disminuye la rigidez estructural de una resina no plastificada a la que se añade el material. Además, estos materiales tienen inesperadamente una baja solubilidad en disolventes orgánicos, lo cual desde luego los hace valiosos para resinas utilizadas para fabricar recipientes para materiales orgánicos tales como disolventes o alimentos líquidos. Estos materiales preferidos, como resultado de su baja solubilidad, muestran una menor tendencia a emigrar o desplazarse y por esto son útiles como aditivos para resinas utilizadas en la fabricación de recipientes para alimentos.

La fórmula representativa anterior no es una fórmula estructural, sino que se pretende que sugiera una estructura cíclica. Los compuestos polímeros de la técnica anterior que contienen más de 1 átomo de estaño, tales como los de las patentes núms. 2.592.926, 2.626.953 y 2.628.211,



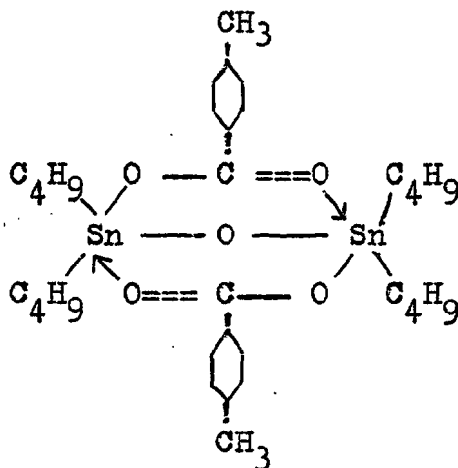
estén representados como polímeros lineales compuestos o sustituidos por unidades $\begin{array}{c} | \\ -\text{Sn}-\text{O}- \\ | \end{array}$. Se supone, sin embargo, que los compuestos preferidos del invento son polímeros cíclicos.

5 A diferencia de los polímeros lineales de la técnica anterior, se cree que los compuestos del invento tienen estructuras cíclicas ilustradas por las siguientes estructuras posibles utilizando como ilustrativo al toluato de dibutil estaño polímero:

$$\underline{x = 2, y = 1}$$

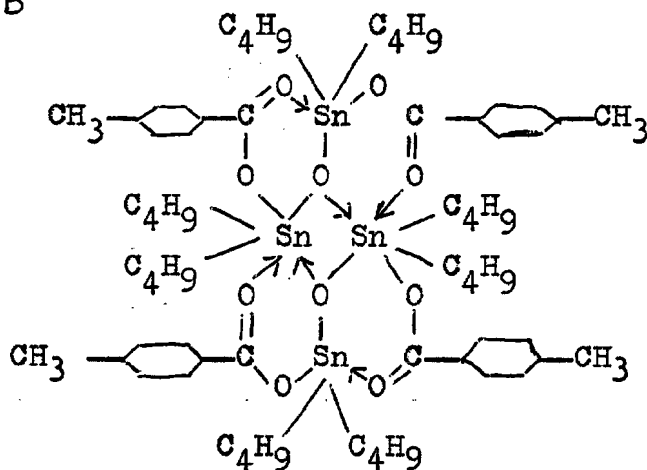
A.

10



$$\underline{x = 4, y = 2}$$

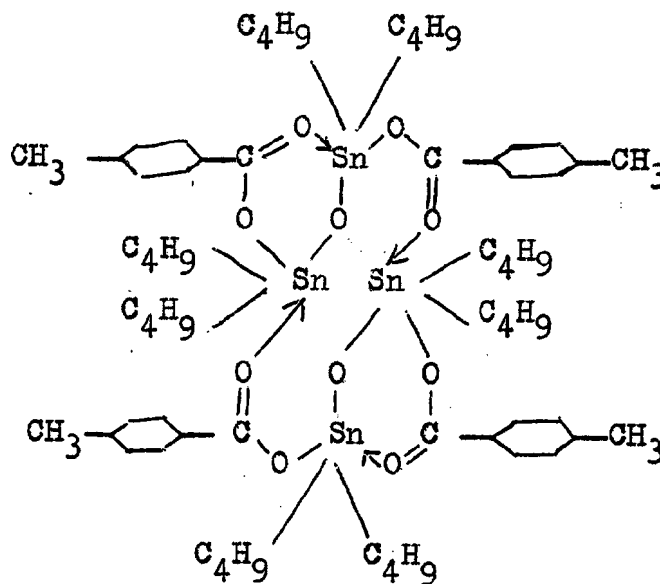
B





x = 4, y = 2

C.

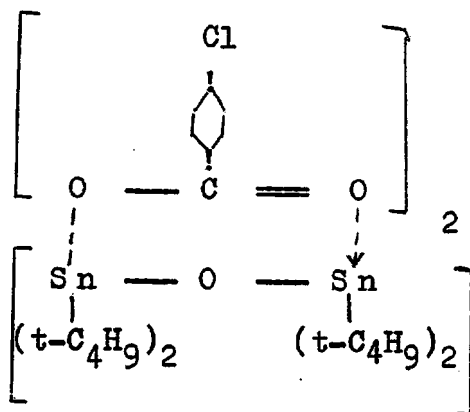


La estructura cíclica exacta no es completamente conocida; sin embargo, se cree que la contribución a la resonancia de los grupos acilo aromáticos puede favorecer la formación de una estructura de anillo que es realmente un híbrido de resonancia de las estructuras mostradas por las fórmulas B y C anteriores, igual que en un anillo aromático. Por ésto, la indicación de enlaces carbono-oxígeno simples y dobles, y de enlaces estaño-oxígeno covalentes y coordinados, es arbitraria. Dicha estructura resonante tendría un alto grado de estabilidad, análogo a un anillo arílico.

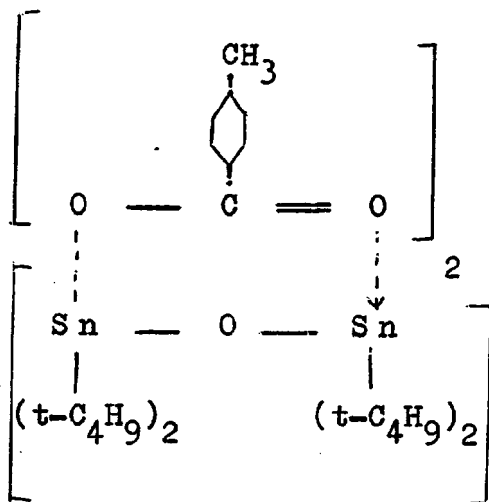
Los siguientes compuestos son ilustrativos de compuestos que entran dentro del invento. Se sobreentenderá que estos compuestos pueden tener una estructura cíclica tal como se indica anteriormente. Las siguientes fórmulas son fórmulas moleculares y sugieren simplemente la estructura cíclica de estos compuestos:



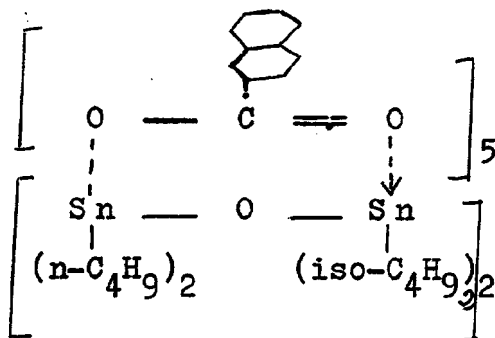
1



2

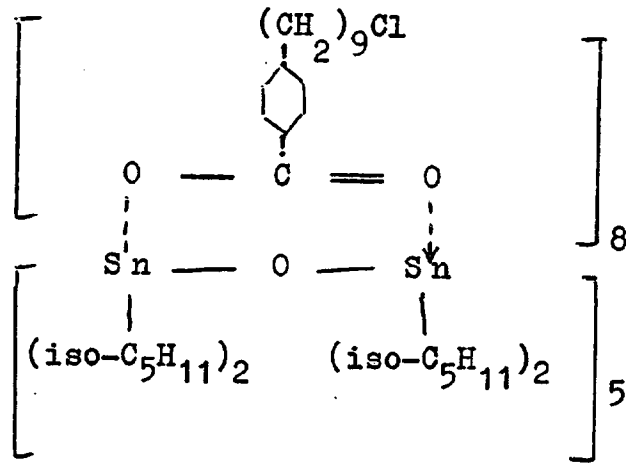


3

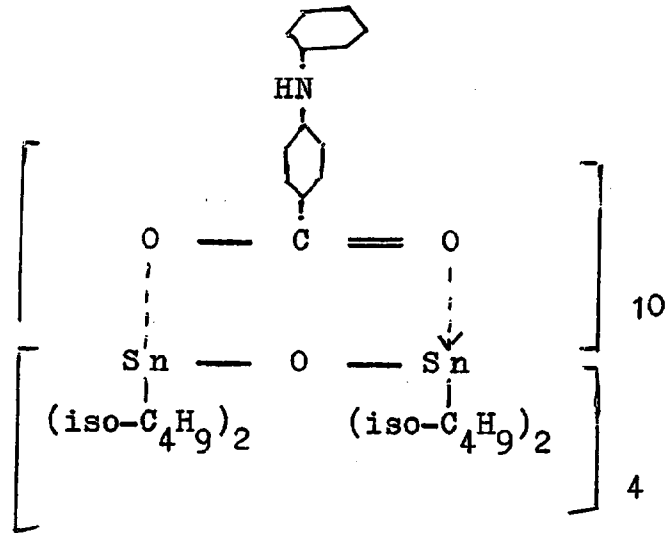




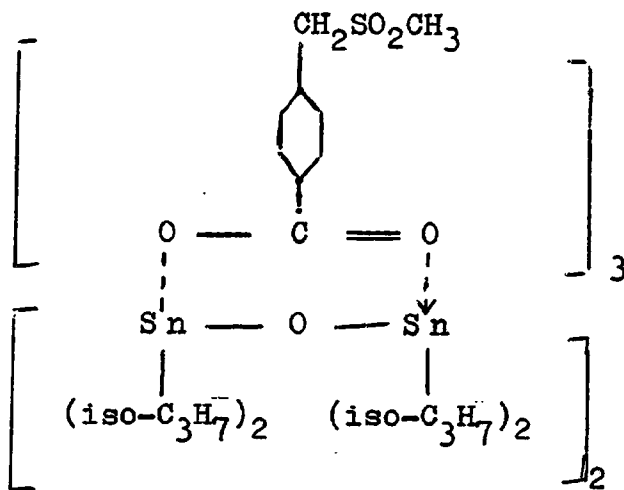
1



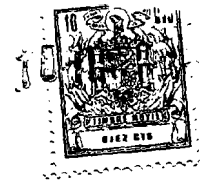
2



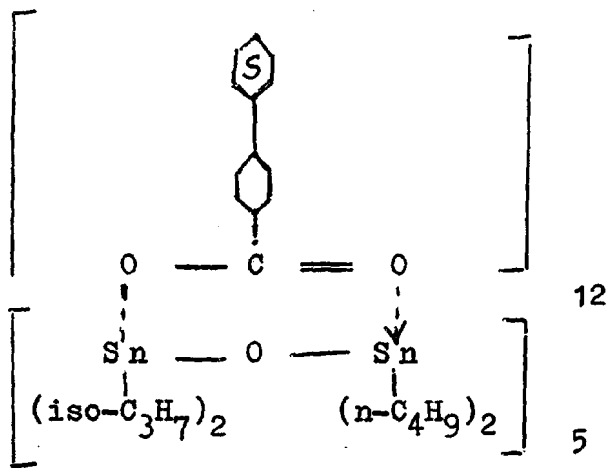
3



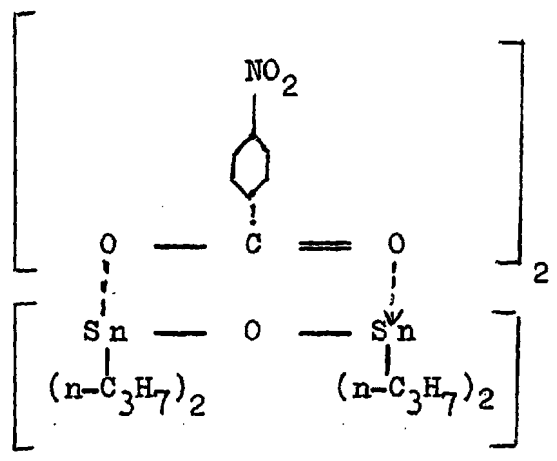
326534



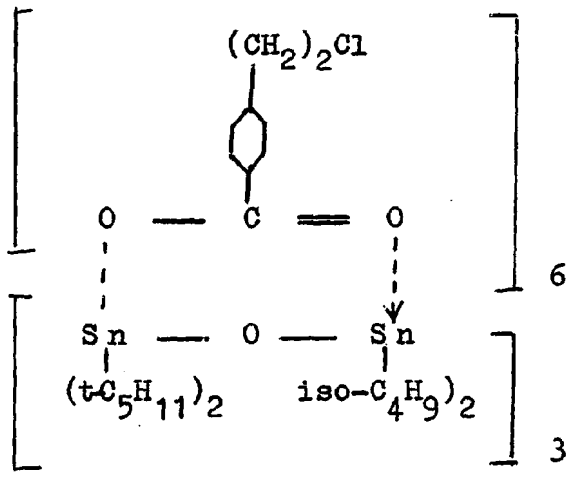
1



2

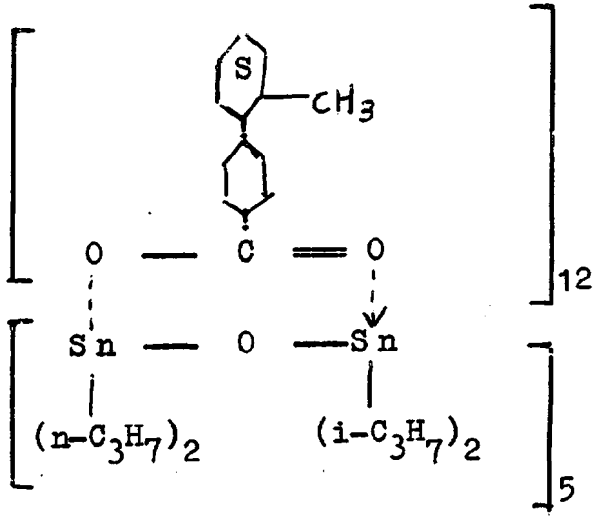


3

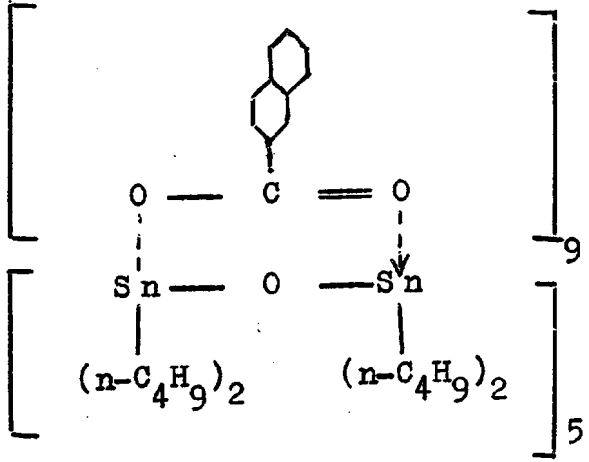




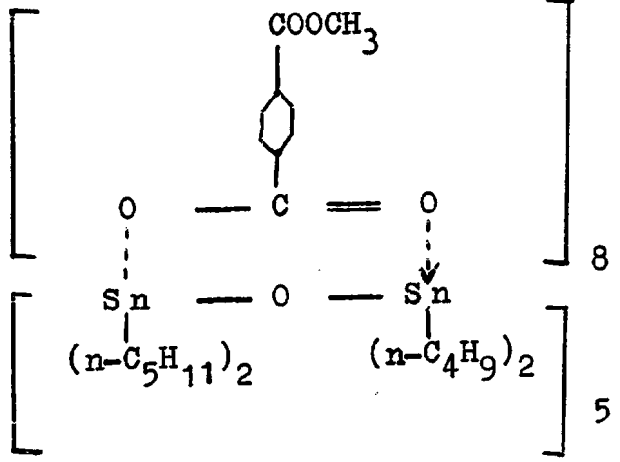
1



2



3

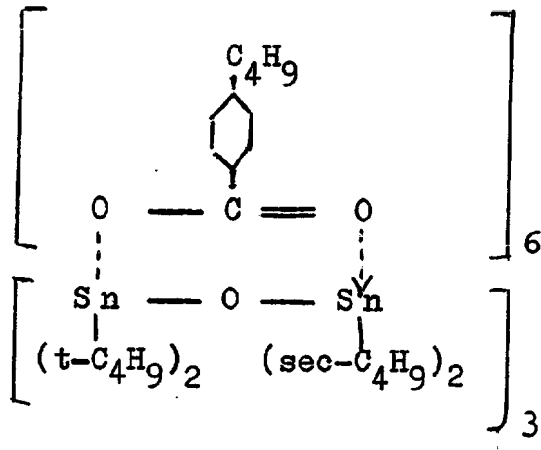


326534

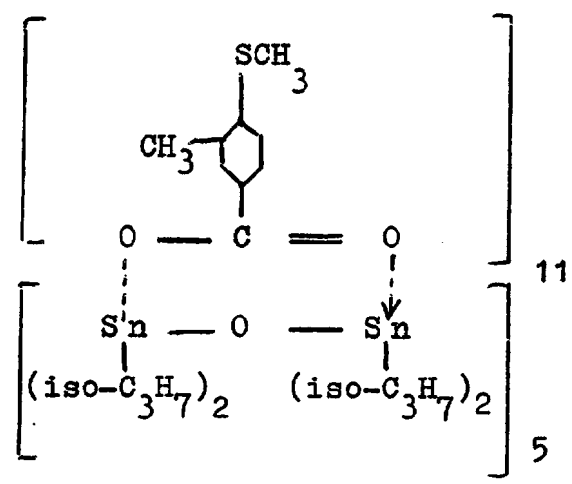
10



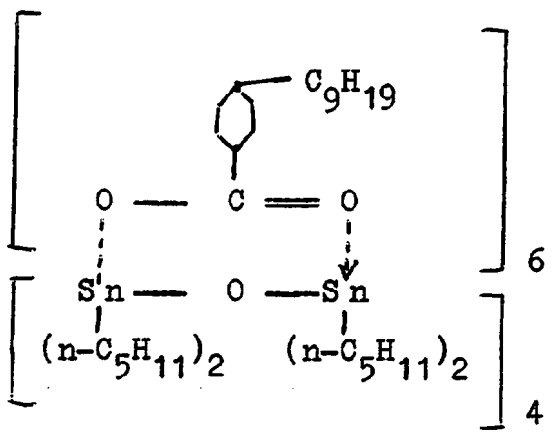
1



2



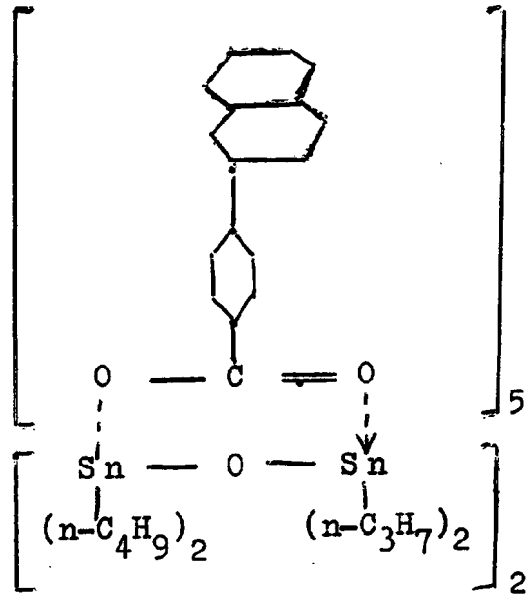
3



326534

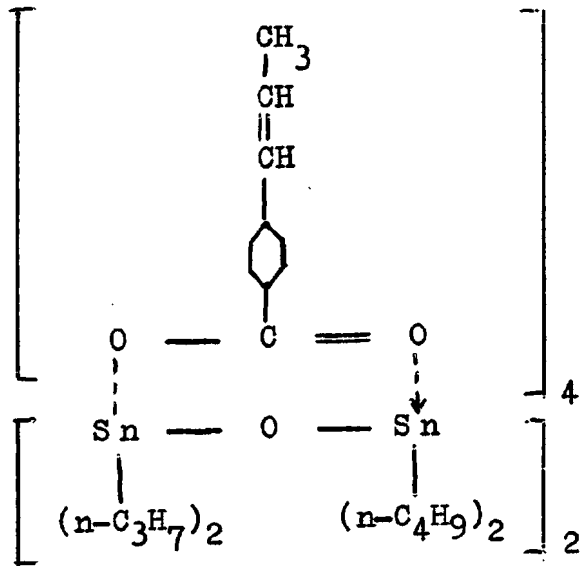


1

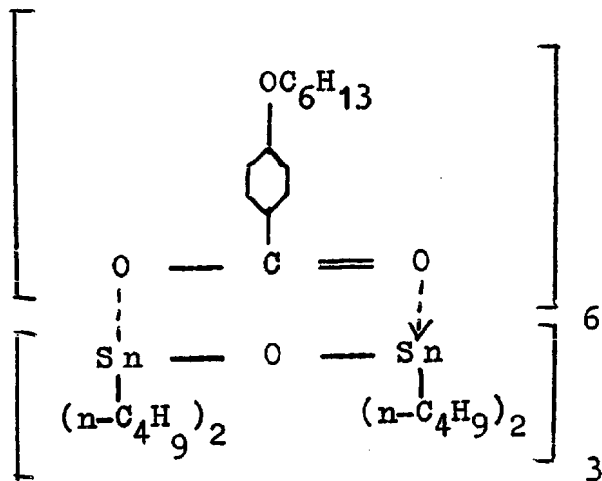


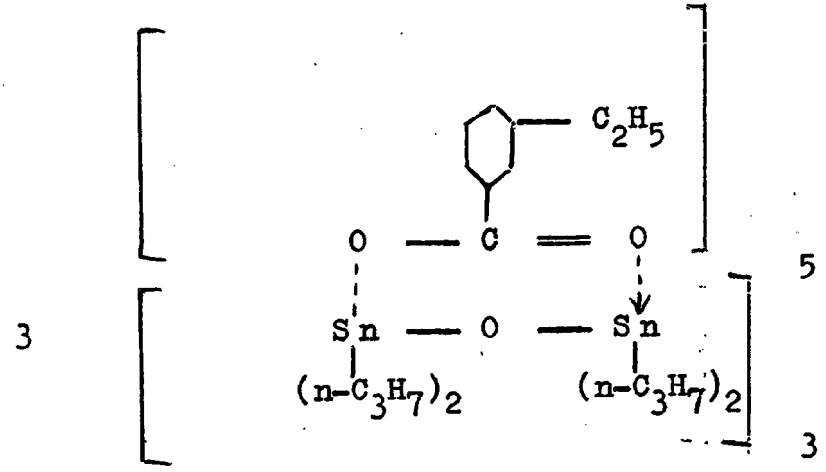
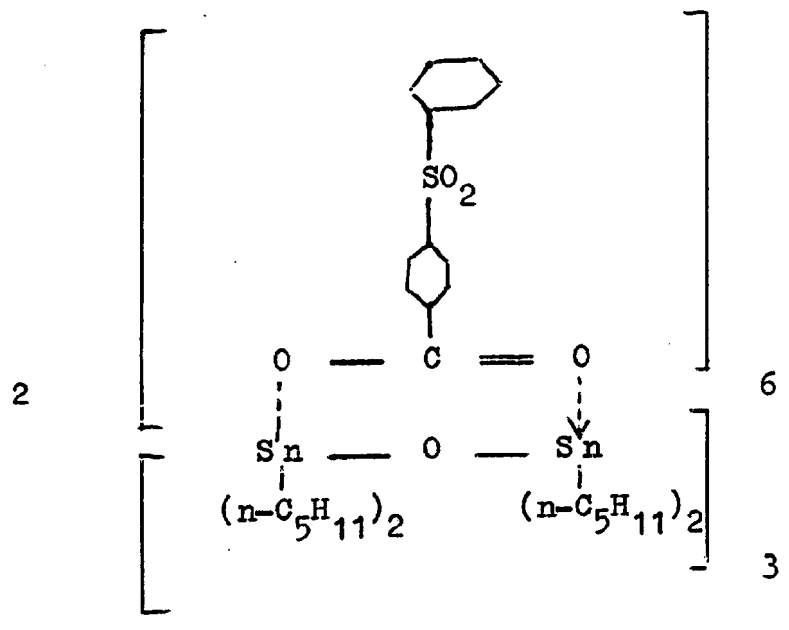
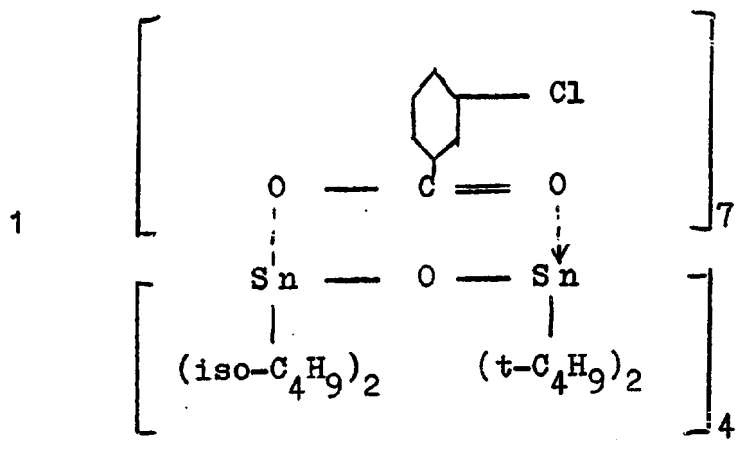
326534

2

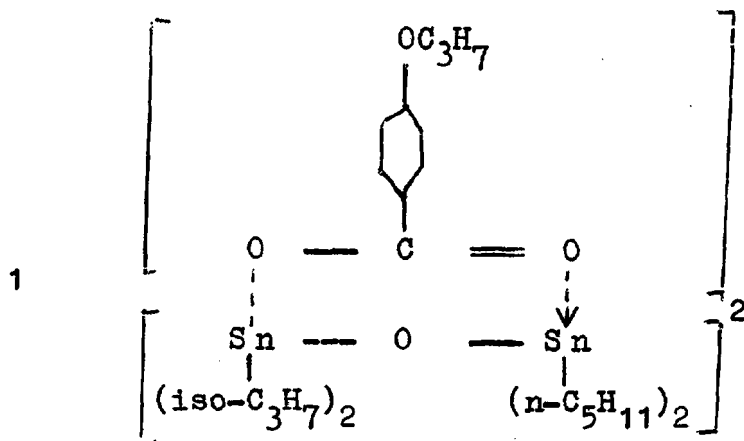


3





326534



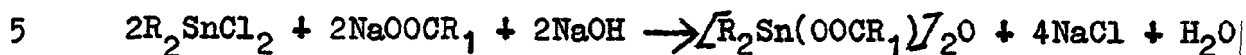
5 Las sales de dialcohol estaño que entran dentro del invento son sólidos cristalinos y tienen puntos de fusión por encima de 90°C, dentro del grado de polimerización arriba indicado. Estos compuestos forman agujas o cristales granulares dependiendo del disolvente a partir del cual son cristalizados.

10 La estructura cristalina no es la misma que la del óxido del dialcohol estaño, mostrando que estas sales polímeras de organoestaño son compuestos verdaderos y no simplemente mezclas del carboxilato de ácido aromático de dialcohol estaño y del óxido de dialcohol estaño. A este respecto, difieren de los polímeros superiores de la patente USA nº 2.628.211. que describe estos sólidos de punto de fusión superior como de naturaleza cética o amorfa, y no cristalina.

20 Estos compuestos pueden ser preparados por reacción del correspondiente ácido aromático con un exceso de óxido de organoestaño sobre el necesario para formar la sal normal, es decir una sal que tenga un único átomo de estaño por molécula, o dos grupos ácidos por átomo de estaño, por ejemplo $(\text{R})_2\text{Sn}(\text{OOCR}_1)_2$.



Alternativamente, estas nuevas sales cristalinas pueden ser formadas por la reacción del correspondiente dihalogenuro de dialcohol estaño y la sal de ácido aromático en el medio básico, por ejemplo



Un procedimiento preferido consiste en hacer reaccionar la sal normal de carboxilato de ácido aromático de dialcohilestaño con un óxido de dialcohol estaño para formar las sales cristalinas polímeras de este invento.

10 La reacción se efectúa por encima del punto de fusión del producto de sal de carboxilato de dialcohol estaño. El óxido de dialcohol estaño es disuelto en la sal fundida. La masa fundida es mantenida a la temperatura de reacción durante 15 a 30 minutos, y después es enfriada. El producto
15 resultante es cristalino, la temperatura de reacción para la primera reacción entre el óxido y el ácido es la misma.

Estos compuestos son estabilizadores excelentes para resinas que contienen halógeno no plastificadas (rígidas), a causa de que son sólidos cristalinos de alto punto de fusión. A causa de sus altos puntos de fusión, que
20 están muy por encima de la temperatura de deformación por calor del PVC rígido (80°C) no degradan las propiedades mecánicas de la resina por debajo de esta temperatura. Los líquidos y los sólidos de bajo punto de fusión o amor-
25 fos tienden a debilitar estructuralmente una resina cuando están presentes en altas proporciones.

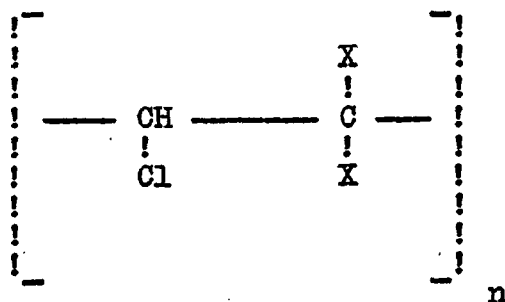
Estas sales polímeras cristalinas son formuladas fácilmente en formulaciones estabilizadoras pulverizadas. Son compatibles con las resinas en las proporciones requeri-
30 das para llevar a cabo una buena estabilización, y corres



pondientemente producen formulaciones transparentes a partir de las cuales el estabilizador no tiene tendencia a exudar. Su solubilidad en la mayor parte de los disolventes orgánicos es inesperadamente menor, y por ello tienen una tendencia mucho menor a ser lixiviadas de la resina, o a desplazarse desde la misma, cuando ésta se utiliza para el embalaje de alimentos o de otros materiales orgánicos.

Estas sales polímeras cíclicas cristalinas son añadidas en la cantidad de 0,5 a 10 partes en peso por cada 100 partes de resina, y preferiblemente de aproximadamente 1 a 5 partes en peso.

Los productos de este invento son aplicables a cualquier resina de policloruro de vinilo. El término "policloruro de vinilo" tal como se utiliza aquí incluye cualquier polímero formado, al menos en parte, por el grupo periódico



y que tiene un contenido en cloro por encima de 40%. En este grupo, los grupos X pueden ser cada uno hidrógeno o cloro, y n es el número de tales unidades en la cadena polímera. En homopolímeros de policloruro de vinilo, cada uno de los grupos es hidrógeno - grupos X. Así, el término incluye no solamente homopolímeros de policloruro de vinilo, sino también policloruros de vinilo posteriormente clorados

326534



a título de clase, por ejemplo, los descritos en la patente británica número 893.288, y también copolímeros de cloruro de vinilo en una proporción principal y otros monómeros copolimerizables en una proporción secundaria tales
5 como copolímeros de cloruro de vinilo y acetato de vinilo, copolímeros de cloruro de vinilo con esteres o ácidos maleicos o fumáricos, y copolímeros de cloruro de vinilo con estireno. El invento es también aplicable a mezclas de policloruros de vinilo en una proporción principal con una proporción secundaria de otras resinas sintéticas tales como
10 polietileno clorado o un copolímero de acrilonitrilo, butadieno y estireno.

El invento es de particular aplicación a la estabilización de composiciones de resina de policloruro de vinilo rígidas, es decir composiciones de resina que están
15 formuladas para resistir altas temperaturas de tratamiento, del orden de 190°C y superiores, y cuya resistencia mecánica resultaría desfavorablemente afectada por un aditivo líquido o de bajo punto de fusión. Sin embargo, las composiciones estabilizadoras del invento pueden ser utilizadas
20 con composiciones de resina de policloruro de vinilo plastificados de formulación convencional, incluso aunque la resistencia a la deformación por calor no sea un requisito. Pueden ser empleados plastificantes convencionales bien
25 conocidos para los técnicos en la materia, tales como por ejemplo ftalato de dioctilo, fosfato de octil difenilo y aceite de soja epoxidado.

Plastificantes particularmente útiles son los esteres superiores epóxidos que tienen de 20 a 150 átomos
30 de carbono. Dichos esteres habrán de tener inicialmente



insaturación en la porción de alcohol o de ácido de la molécula, que es afectada por la formación del grupo epóxido.

5 Acidos insaturados característicos son los ácidos acrílico, oléico, linoléico, linolénico, erúcico, ricino
leico y brasídico, y estos pueden ser esterificados con alcoholes monovalentes o polivalentes orgánicos, estando el número total de átomos de carbono del ácido y del alcohol dentro del margen indicado. Alcoholes monovalentes característicos incluyen alcohol butílico, alcohol 2-etilhexílico, alcohol laúrico, alcohol isoocílico, alcohol esteárico, y alcohol oleíco. Se prefieren los alcoholes octílicos. Alcoholes polivalentes característicos incluyen pentaeritrita, glicerina, etilenglicol, 1,2-propilen glicol, 1,4-butilenglicol, neopentilglicol, alcohol ricinoléico, eritrita, 10 manita y sorbita. Se prefiere la glicerina. Estos alcoholes pueden ser esterificados totalmente o parcialmente con el ácido epoxidado. Son también útiles las mezclas epoxidadas de esteres de ácidos grasos superiores que aparecen en aceites de procedencia natural tales como aceite de soja epoxidado, aceite de oliva epoxidado, aceite de coco epoxidado, aceite de semilla de algodón epoxidado, esteres de ácidos grasos de aceite de tall epoxidado y sebo epoxidado. Entre éstos, se prefiere el aceite de soja epoxidado. 25

El alcohol puede contener el grupo epoxi y puede tener una cadena corta o larga, y el ácido puede tener una cadena corta o larga, tal como acetato de epoxiestearilo, estearato de epoxiestearilo, estearato de glicidilo y metacrilato de glicidilo polimerizado. 30



Las sales cristalinas polímeras del invento pueden ser empleadas, si se desea, en unión con otros estabilizadores para resinas de polícloruro de vinilo.

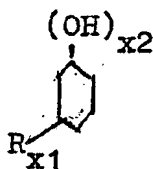
5 Como estabilizadores suplementarios, se pueden emplear estabilizadores de sal metálica del tipo descrito en las patentes de Leistner y otros núms. 2.564.646 y 2.716.092 y en otras patentes de este campo. El estabilizador de sal metálica es una sal de un metal polivalente y de un ácido orgánico que tiene de 6 a 20 átomos de carbono. El ácido debería ser monocarboxílico y no debería
10 contener átomos de nitrógeno en la molécula. Son eficaces a título de clase, ácidos monocarboxílicos alifáticos, aromáticos, alicíclicos y heterocíclicos que contienen oxígeno. Los ácidos pueden estar sustituidos, si se desea, por grupos tales como halógeno, azufre e hidroxilo. Los
15 ácidos heterocíclicos que contienen oxígeno incluyen oxígeno y carbono en la estructura de anillo, de los cuales son ilustrativos los ácidos furoicos alcohol sustituidos. Como ilustrativos de los ácidos pueden ser mencionados
20 los siguientes: ácido caprónico, ácido cáprico, ácido 2-etilhexónico, ácido laúrico, ácido clorocaprónico, ácido hidroxilcáprico, ácido esteárico, ácido hidroxiesteárico, ácido palmítico, ácido oléico, ácido mirístico, ácido dodeciltioéter propiónico $C_{12}H_{25}-S-(CH_2)_2-COOH$, ácido hexahidrobenczoico, ácido benzoico, ácido fenilacético, ácido isobutilbenzoico, éter monoetílico del ácido ftálico, ácido
25 etilbenzoico, ácido isopropilbenzoico, ácido ricinoléico, ácido p-t-butilbenzoico, ácido n-hexilbenzoico, ácido salicílico, ácido naftoico, ácido 1-naftalenoacético, ácido
30 do ortobenzoilbenzoico, ácidos nafténicos derivados del

326534



petróleo, ácido abiético, ácido dihidroabiético y ácido metilfuroico. Estos son utilizados en la forma de sus sales metálicas, particularmente las sales de metal alcalino térreo tal como magnesio, bario, estroncio y calcio y las sales de zinc, cadmio, plomo y estaño. Cuando estas sales no son conocidas, son preparadas por los tipos usuales de reacción tales como por mezcla del ácido, cloruro o anhídrido de ácido con el correspondiente óxido o hidróxido del metal en un disolvente líquido, y por calentamiento, si es necesario, hasta que es completa la formación de sal. Se prefieren los compuestos de bario, cadmio y zinc.

Estabilizadores adicionales que aumentan la eficacia estabilizadora al calor de los compuestos de este invento y que particularmente comunican a las resinas una importante resistencia a la oxidación, son los fenoles. Los compuestos fenólicos tienen la estructura:

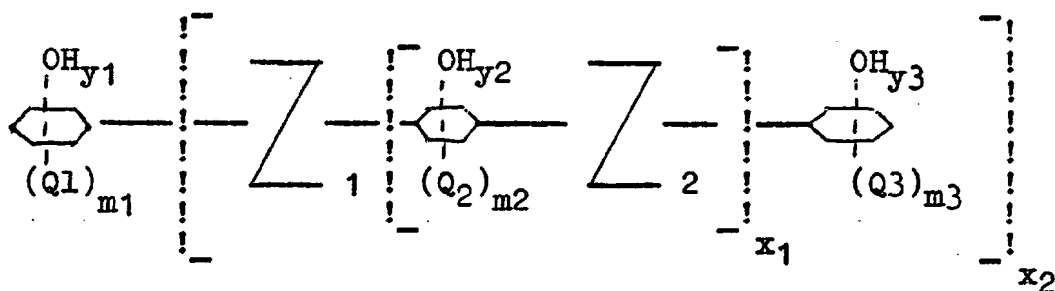


en que R puede ser hidrógeno, alcoholo, arilo, alquenilo, alcoholarilo, aralcoholo, cicloalcoholo, grupos hidrocarbonados que contienen de 1 a 30 átomos de carbono, grupos heterocíclicos que contienen azufre, alcoxi, halógeno o acilo ($R'C = O-$), en que R' es arilo, alcoholo o hidrógeno y x_1 y x_2 son números enteros de 1 a 4 y la suma de x_1 y x_2 no pasa de 6.

Los fenoles policíclicos incluyen grupos que están enlazados por grupos tio éter y oxi éter o por grupos alcoholeno, aliciclono o arileno y están definidos

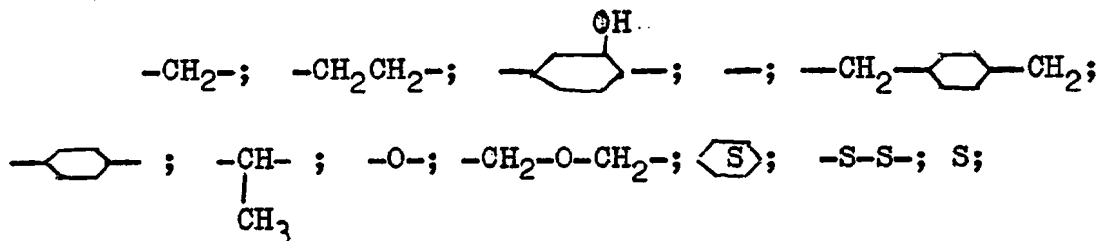


por la fórmula:



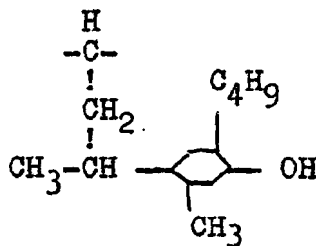
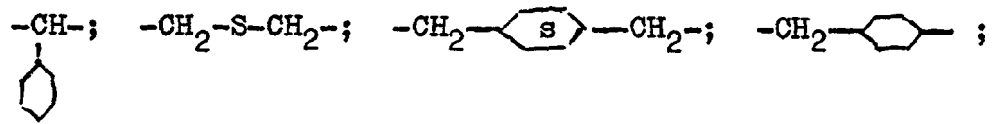
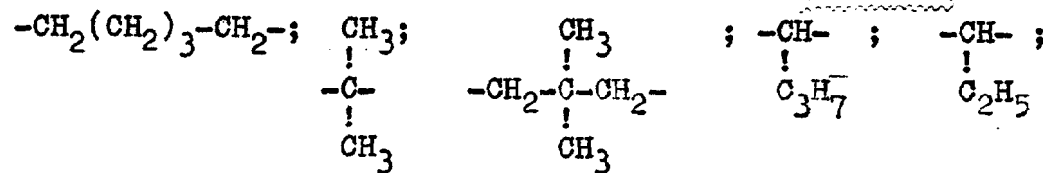
en que Q_1 , Q_2 y Q_3 son cada uno grupos sustituyentes inertes sobre los núcleos de fenilo; Z_1 y Z_2 son radicales de enlace bivalentes; m_1 es un número entero desde 0 hasta un máximo de $5-(x_2+y_1)$, m_2 puede ser un número entero de 0 a 3 y m_3 un número entero de 0 a 4; x_1 puede ser un número entero de 0 a aproximadamente 6, y x_2 un número entero de 1 a 5, preferiblemente 1. Preferiblemente, los grupos hidroxilo en los fenoles policíclicos están situados en las posiciones orto y/o para con respecto a Z. Puede haber uno o más grupos hidroxilo por núcleo de fenilo, representando y_1 , y_2 e y_3 el número de los mismos. Preferiblemente, habrá solamente un grupo hidroxilo por núcleo de fenilo. El hidroxilo fenólico puede estar impedido, es decir sustituido en ambas posiciones orto con relación al grupo hidroxilo, parcialmente impedido o no impedido, es decir sustituido en una posición o en ninguna.

Z puede ser un simple enlace tal como en el difenilo o un grupo bivalente, tal como:



326534

10



- Fenoles representativos incluyen guayacol, mono-
- 5 acetato de resorcina, vanillina, salicilato de butilo, 2,6-di-ter-butil-4-metilfenol, 2-ter-butil-4-metoxi-fenol, 2,4-dinonilfenol, 2,3,4,5-tetradecilfenol, tetrahidro-alfa-naftol, orto, meta y para cresol, orto, meta y para-fenilfenol, orto, meta y para-xilenoles, los carvenoles, xilenol simétrico, timol, orto, meta y para-nonilfenol, orto, meta y para-dodecilfenol y orto, meta y para-octilfenol, o- y m-terbutil-p-cresol, p-n-deciloxi fenol, p-n-deciloxi cresol, nonil n-deciloxi cresol, eugenol, isoeugenol, mono
- 10 salicilato de glicerilo, p-hidroxibenzoato de metilo, p-hidroxicinamato de etilo, 4-benciloxi fenol, p-acetilaminofenol, p-estearilaminofenol, p-di-clorobenzoilaminofenol y p-hidroxisalicil anilida.
- 15

Fenoles polivalentes ilustrativos son orcinol, galato de propilo, catecol, resorcina, 4-octilresorcina, 4-dodecilresorcina, 4-octadecil-catecol, 4-isooctil-floro

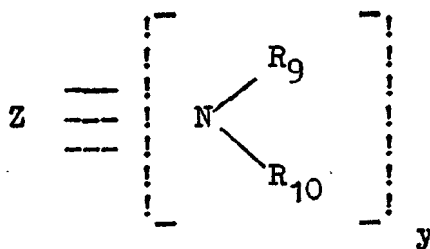
20



glucina, pirogalol, hexahidroxibenceno, 4-isonexil-catecol, 2,6-di-butilo terciario-resorcina, 2,6-diisopropilfloroglucina.

Bisfenoles polivalentes ilustrativos son metileno bis (2,6-di-butilo terciario-fenol), 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano, metileno-bis-(p-cresol)4,4'-oxobis-(3-metil-6-isopropilfenol), 2,2'-oxobis-(4-dodecilfenol), 4,4'-n-butilideno bis(2-butilo terciario-5-metilfenol), 4,4'-benzilideno bis-(2-butilo terciario-5-metilfenol), 4,4'-ciclohexilideno bis-(2-butilo terciario-fenol), 4,4'-tiobisfenol, 4,4'-tiobis(3-metil-6-butilo terciario-fenol), 2,2'-tiobis(4-metil-6-butilo terciario-fenol), 2,2'-metileno bis(4-metil-6-(1'-metilciclohexil)-fenol), 2,6-bis(2'-hidroxil-3'-butilo terciario-5'-metilbencil)-4-metilfenol, 1,1,3-tris(2'-metil-4'-hidroxil-5'-butilo terciario-fenil)butano.

Aminas aromáticas que pueden ser añadidas a las sales cristalinas de este invento como estabilizadores suplementarios están ya representados por la fórmula:



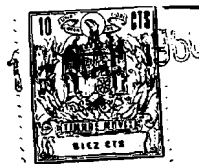
en que Z es un núcleo aromático que contiene 1 o más anillos aromáticos separados o condensados; tales como anillos benceno y naftaleno, estando el átomo de nitrógeno unido al anillo como un sustituyente, o constituyendo un átomo del anillo en un anillo heterocíclico, que a su vez puede estar saturado o insaturado, o ser incluso aromático, y en



que R_9 y R_{10} están presentes dependiendo del número de va-
lencias del nitrógeno no unidas al anillo. R_9 y R_{10} pueden
ser cada uno hidrógeno o grupos hidrocarbonados alcohilo,
arilo, alcohilarilo, aralcohilo o cicloalcohilo que con-
5 tienen de 1 a 30 átomos de carbono. Preferiblemente, cada
 R_9 y R_{10} contiene de 1 a 10 átomos de carbono. y puede
ser cualquier número entero desde 1 al número máximo de
posiciones disponibles para los sustituyentes sobre los
núcleos aromáticos, usualmente 6 u 8 por núcleo. Estos es-
10 tabilizadores de amina aromática están indicados más com-
pletamente en la solicitud USA serial nº 161.769, solici-
tada el 19 de diciembre de 1961 por Otto S. Kauder.

Son también eficaces como estabilizadores com-
puestos orgánicos que contienen al menos un grupo epoxi.
15 Estos compuestos pueden ser utilizados para suplementar
los estabilizadores esenciales. Su cantidad puede oscilar
entre 0 y 100 partes en peso por cada 100 partes de resina,
dependiendo del efecto deseado; ya que muchos compuestos
epóxidos son también plastificantes para las resinas de
20 policloruro de vinilo, la cantidad a añadir dependerá de
si se desea o no plastificar la resina.

Se puede utilizar cualquier compuesto epóxido.
Los compuestos pueden ser de carácter alifático o ciclo-
alifático, pero pueden estar también presentes grupos aro-
25 máticos, heterocíclicos y alicíclicos. Los compuestos tie-
nen de 10 a 150 átomos de carbono. Los compuestos de cade-
na alifática más larga de 22 átomos de carbono y más son
también plastificantes. Estos están citados más completa-
mente en la solicitud USA serial número 161.769, solici-
30 da el 19 de diciembre de 1961 por Kauder. Compuestos esta-

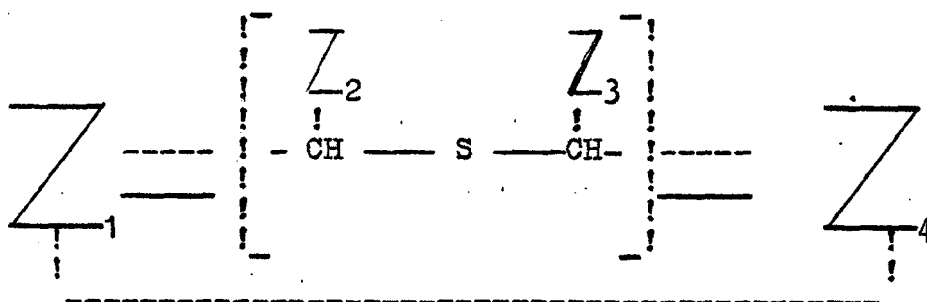


bilizadores epóxidos característicos que no son también
 plastificadores incluyen ácidos epoxicarboxílicos tales
 como ácido epoxiesteárico, éteres de glicidilo de alcoho-
 les polivalentes y fenoles, tales como triglicidol glice-
 5 rina, diglicidil éter de dietilenglicol, glicidilepoxies-
 tearil éter, 1,4-bis(2,3-epoxi-propoxi)benceno, 4,4'-bis
 (2,3-epoxipropoxi)difenil éter, 1,8-bis(2,3-epoxipropoxi)
 octano, 1,4-bis(2,3-epoxipropoxi)ciclohexano, y 1,3-bis
 (4,5-epoxipentoxi)5-clorobenceno, los epoxipoliéteres de
 10 fenoles polivalentes, obtenidos haciendo reaccionar un fe-
 nol polivalente con un epóxido que contiene halógeno o
 dihalohidrina, tales como los productos de reacción de
 resorcina, catecol, hidroquinona, metilresorcina o fenoles
 polinucleares tales como 2,2'-bis(4-hidroxifenil)propano
 15 (bisfenol A), 2,2-bis(4-hidroxifenil)butano, 4,4'-dihidroxí
 benzofenona y 1,5-dihidroxinaftaleno con epóxidos que con-
 tienen halógeno tales como 3-cloro-1,2-epoxibutano, 3-clo
 ro-1,2-epoxioctano y epiclorhidrina.

Sulfuros orgánicos que contienen el núcleo
 20 $>CH-S-CH<$ en la molécula, son estabilizadores suplemen-
 tarios extremadamente eficaces con los materiales de orga-
 noestaño de este invento. Este grupo, puede estar unido
 a otras estructuras formando sulfuros saturados o insa-
 turados, de cadena abierta recta o ramificada o carbocí-
 25 clicos o heterocíclicos no aromáticos. Los grupos unidos
 al núcleo pueden estar sustituidos con otros grupos tales
 como grupos alcoholilo, arilo, carbonilo, alcoxi, ariloxi,
 amido, nitrilo, éster, oxiéter, tioéter, hidroxilo y haló-
 geno.



Los sulfuros orgánicos preferidos pueden estar caracterizados por la fórmula:



5 en que Z_1 , Z_2 , Z_3 y Z_4 pueden ser cada uno hidrógeno o un grupo orgánico que contiene desde 1 hasta aproximadamente 30 átomos de carbono. Z_1 y Z_4 pueden ser tomados juntamente como un anillo heterocíclico incluyendo el azufre. Z_1 , Z_2 , Z_3 y Z_4 pueden ser por ejemplo radicales hidrocarbónicos saturados o insaturados tales como alcohilo, alqueno, cicloalcohilo, arilalcohilo, y alcohilarilalcohilo, 10 o radicales que incluyen grupos oxigenados y/o ácidos oxi- y tio-carboxílicos adicionales, ésteres oxi- y tio-carboxílicos, grupos hidroxilo, amido, nitrilo, oxietér, tioéter y carbonilo, y átomos de halógeno tales como cloro, 15 bromo y yodo.

Entre los compuestos de azufre sólidos de alto punto de fusión que se pueden añadir por sus propiedades estabilizadoras al calor, están incluidos el ácido tiomálico, que es excelente por su buena retención del calor y su 20 moderado olor. Otros aditivos de azufre sólidos útiles incluyen azufre elemental, ácido 2-mercaptobenzoico, ácido tiodipropiónico y ácido tiodiacético.

Otro grupo de compuestos orgánicos que contienen azufre y son excelentes estabilizadores suplementarios para



su utilización con los compuestos de organoestano cristalin
linos de este invento son los compuestos mercapto ácidos.
Estos incluyen los ácidos alifáticos, aromáticos, ciclo-
alifáticos y heterocíclicos, que contienen al menos un gru-
5 po mercapto, y pueden contener tambien sustituyentes iner-
tes tales como grupos halógeno, hidroxilo, ceto y alcoxi
tales como por ejemplo ácido mercaptoacético, ácido mercap
topropiónico, ácido mercaptolinoleico, ácido mercaptooleico,
ácido mercaptoricinoleico, ácido mercaptoesteárico, ácido
10 mercaptobutírico, ácido mercaptovalérico, ácido mercapto-
hexanoico, ácido mercaptooctanoico, ácido tioláctico, ácido
mercaptolevulínico, ácido mercaptolaúrico, ácido mercapto-
behénico, ácido tiotartárico, ácido mercaptopalmítico,
ácido mercaptometilbenzónico, ácido mercaptociclohexano
15 carboxílico, ácido mercaptofuroico, ácido mercaptoalutárico,
ácido mercaptoazelaico, ácido mercaptomalónico, ácido mer
captoadípico, ácido mercaptopimélico, ácido mercaptosubé-
rico, ácido mercapto sebácico y ácido mercaptotereftálico
y sus sales metálicas y esteres de los mismos con alcoholes
20 mono y poli-valentes que tienen desde uno hasta aproximada-
mente 30 átomos de carbono.

Un total de 0,5 a 10 partes en peso de los esta-
bilizadores puede ser utilizado por cada 100 partes en pe-
so de la resina. Se puede utilizar más composición estabi-
25 lizadora, pero usualmente no se obtienen mejores resultados
y por esto dichas cantidades son antieconómicas y despilfa-
rradoras. Además, para conservar las ventajas de utilizar
las sales cristalinas de alto punto de fusión de este in-
vento con resinas de policloruro de vinilo rígidas, si se
30 utiliza cualquier aditivo suplementario líquido, éste debe-



rá ser mantenido en un mínimo.

Se puede incluir también una pequeña cantidad, usualmente de no más de 1,5% de un agente de separación o desmoldeo. Agentes característicos de separación o desmoldeo son los ácidos alifáticos superiores que tienen de 12 a 24 átomos de carbono, tales como ácido esteárico, ácido laúrico, ácido palmítico y ácido mirístico, aceites lubricantes minerales, éster de 1,3-butilenglicol de ácidos grasos de ozoquerita o cera Montana oxidada, poliestearato de vinilo, polietileno y cera de parafina.

Este nuevo material estabilizador sólido puede ser utilizado desde luego con muchos de los aditivos líquidos de la técnica anterior antes enumerados. Sin embargo, es evidente que cuando se utilizan estos aditivos líquidos o cuando se utiliza resina plastificada, se pierden muchas de las ventajas ganadas en las propiedades mecánicas de la resina por la utilización del estabilizador sólido, o resultan innecesarias. Por esto, son los aditivos sólidos combinados con estas sales cristalinas de organoestaño básicas las que proporcionan la mejor combinación de aditivos.

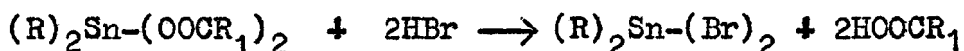
La preparación de la composición estabilizada se logra fácilmente por procedimientos convencionales. La combinación estabilizadora seleccionada es mezclada ordinariamente con la resina de policloruro de vinilo utilizando por ejemplo rodillos mezcladores de plásticos, a una temperatura a la que la mezcla es fluida y se facilita un mezclado íntimo, amasando el estabilizador con la resina sobre un molino de dos rodillos entre 121 y 176,5°C durante un tiempo suficiente para formar una lámina homogénea, 5 minutos usualmente. Si se desea, se puede añadir un plasti-



ficante a la mezcla de resina cualquier momento antes de amasar la mezcla. Después que la masa es uniforme, es laminada de la forma usual.

Ejemplo 1

5 Se preparó una sal cristalina cíclica de alto punto de fusión, di-(p-t-butilbenzoato) de bis (dibutilestaino), haciendo reaccionar óxido de dibutil estaño con ácido p-butilo terciario-benzoico a 180°C en la proporción de 1:1. El producto era un sólido cristalino que fundía a aproximadamente 169-172°C. El producto fue analizado para obtener el contenido en óxido de alcohol estaño valorando muestras de un gramo del compuesto de organoestaño disueltas en 25 cm³ de ácido acético glacial con un HBr 2N/10 disuelto en ácido acético glacial de acuerdo con la ecuación, para una sal normal, por ejemplo:



15 Se continúa la valoración hasta un punto final indicado por Crystal Violet. Los resultados están mostrados en la tabla I. En este ejemplo y en los siguientes, R₂, R₃, R₄ y R₅ son generalmente los mismos grupos salvo que se indique lo contrario. El "grado de polimerización" está dado como la proporción x/y.

Ejemplos 2 a 6

25 Se hizo reaccionar óxido de dibutil estaño con ácido para-toluico a 180°C. Una porción fue hecha reaccionar en una proporción molar de óxido a ácido de 1,5:2, otra porción en una proporción molar de 1,9:2 y una tercera porción en una proporción molar de 1:1. Porciones de óxido de dibutil estaño fueron hechas reaccionar también con ácido orto-toluico en proporciones molares de 3:2 y 2:1. Los

30

326534



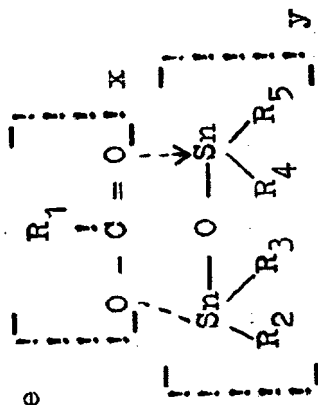
puntos de fusión fueron determinados y están dados también en la tabla I siguiente como ejemplos 2 a 6 respectivamente.

Ejemplos 7 a 20.

5 Similarmente, se obtuvieron puntos de fusión para otras diversas sales cristalinas de dialcohol estaño formadas tal como se describe en los ejemplos 1 a 6 utilizando los correspondientes óxidos de dialcohol estaño y ácidos aromáticos. Estos materiales están enumerados en la Tabla I como ejemplos 7 a 20, junto con sus puntos de fusión.

TABLA I

Puntos de fusión de



Ejemplo nº	R ₁	R ₂ R ₃ R ₄ R ₅	$\frac{x}{y}$	Punto de fusión °C	Análisis (% R ₂ , 3, 4, 5) Sn)
1	p-(CH ₃) ₃ C-C ₆ H ₄	n-C ₄ H ₉	2,0	169-172	54,5
2	p-CH ₃ C ₆ H ₄	n-C ₄ H ₉	2,7	107-114	56,3
3	p-CH ₃ C ₆ H ₄	n-C ₄ H ₉	2,0	144-147	61,8
4	p-CH ₃ C ₆ H ₄	n-C ₄ H ₉	1,9	112-126	64,0
5	o-CH ₃ C ₆ H ₄	n-C ₄ H ₉	1,3	89-93	70,5
6	o-CH ₃ C ₆ H ₄	n-C ₄ H ₉	1	104-107	74,0
7	B-C ₁₀ H ₇	n-C ₄ H ₉	2,5	97-99	50,8
8	B-C ₁₀ H ₇	n-C ₄ H ₉	2,0	135-137	56,1
9	B-C ₁₀ H ₇	n-C ₄ H ₉	1,9	116-119	57,4
10	B-C ₁₀ H ₇	n-C ₄ H ₉	1,7	112-115	59,5



326534

326534



TABLA I continuación

Ejemplo nº	R ₁	R ₂ R ₃ R ₄ R ₅			x		Punto de fusión °C	Análisis (% (R ₂ , 3, 4, 5) 2 Sn)
						y		
11	p-ClC ₆ H ₄	n-C ₄ H ₉				2,5	119-123	53,0
12	p-ClC ₆ H ₄	n-C ₄ H ₉				2,0	145-149	59,4
13	p-ClC ₆ H ₄	n-C ₄ H ₉				1,9	130-136	59,2
14	p-ClC ₆ H ₄	n-C ₄ H ₉				1,7	116-119	61,0
15	p-C ₆ H ₅ C ₆ H ₄	n-C ₄ H ₉				2,7	106-108	50,9
16	p-C ₆ H ₅ C ₆ H ₄	n-C ₄ H ₉				2,1	117-119	55,7
17	p-C ₆ H ₅ C ₆ H ₄	n-C ₄ H ₉				2,0	123-125	61,2
18	p-C ₆ H ₅ C ₆ H ₄	n-C ₄ H ₉				1,8	110-112	80,9
19	p-(CH ₃) ₃ C-C ₆ H ₅	n-C ₃ H ₇				2,0	161-164	53,9
20	m-CH ₃ C ₆ H ₅	n-C ₃ H ₇				2,0	149-152	58,8



La propiedad singular de las sales en el grupo más preferido, es decir el que tiene un punto de fusión máximo cuando x/y es aproximadamente 2,0, se muestra comparando los puntos de fusión de los ejemplos 2-4, 7-10, 11-14 y 15-18. En cada uno de estos casos, el punto de fusión está en un máximo cuando x/y es aproximadamente 2,0.

Ejemplo 21

Se preparó una serie de formulaciones plastificadas que tenían la siguiente composición:

10	<u>Composición plástica</u>	<u>Partes en peso</u>
	Geon 101 EP (homopolímero de cloruro de vinilo)	100
	Ftalato de dioctilo	50
15	Wax E (éster de 1,3-butilenglicol de ácidos de ozoquenita o cera montana oxidada)	0,25
	Estabilizador	El mostrado en la Tabla II

El estabilizador fue añadido en las proporciones enumeradas en la Tabla II y fue mezclado con la resina de policloruro de vinilo. La mezcla fue fundida sobre un molino de dos rodillos y fue laminada. Se cortaron muestras de la lámina y fueron calentadas en un horno a 176,5°C para determinar la estabilidad al calor. Se retiraron muestras a intervalos de 15 minutos, y se anotó la decoloración. El color está registrado en la Tabla II siguiente:

TABLA II

A

Composición 2 partes de dilaurato de dibutil estaño

E

1,75 partes de di-(p-ter-butil)benzoato de dibutil estaño (sal normal)

Ejemplo 21

1,25 partes de di-(p-ter-butilbenzoato) de bis-dibutil estaño (x/y = 2) *

Tiempo de caldeo

Color

Color

Color

0

Incoloro

Incoloro

Incoloro

15 minutos

Amarillo pálido

Amarillo pálido

Amarillo muy pálido

30 minutos

Amarillo

Amarillo

Amarillo pálido

45 minutos

Amarillo

Amarillo

Amarillo

60 minutos

Amarillo intenso

Amarillo intenso

Amarillo intenso

75 minutos

Amarillo oscuro

Amarillo oscuro

Amarillo oscuro

90 minutos

Pardo amarillo

Pardo amarillo

Pardo amarillo

105 minutos

Pardo amarillo (con puntos negros)

Pardo amarillo (con puntos negros)

Pardo amarillo

120 minutos

Carbonizado

Carbonizado

Pardo amarillo

* Identificado como el compuesto del Ejemplo 1.

326534





Los resultados de la Tabla II muestran que las sales cristalinas polímeras de este invento (Ejemplo 21) son superiores a las sales monómeras de los ácidos carboxílicos aromáticos y a las sales de dialcohol estaño de ácidos alifáticos utilizados más comunmente, en su eficacia estabilizadora.

Ejemplos 22 a 25

Se repitió el ejemplo 21 utilizando una formulación de resinas de PCV no plastificada rígida que tenía la siguiente composición:

	<u>Partes en peso</u>
Homopolímero (Diamond 450)	150
Acido tiomálico	0,3
2,6-di-t-butyl-p-cresol	0,6
15 Compuesto de organoestaño	El mostrado en la Tabla III

La formulación fue mezclada, configurada y ensayada tal como se describe en el Ejemplo 21 efectuándose los ensayos a 176,5°C y a 190,5°C. Los compuestos de organoestaño añadidos a la formulación de base están indicados en la Tabla III con los resultados de los ensayos.

Los compuestos cristalinos de organoestaño añadidos están identificados con referencia a ejemplos anteriores donde están completamente descritos.

TABLA III

Ejemplo nº	Compuestos de organo estaño mostrados en la Tabla I	Partes en peso	Color inicial	Tiempo para alcanzar	
				un moderado cambio de color a 176,5°C	una fuerte descoloración a 176,5°C a 190,5°C
Testigo	Nada	-	amarillo muy claro	15 min.	45 min.
22	Ejemplo 5	1,5	Incoloro	90 min.	Más de 120 min.
23	Ejemplo 3	1,5	Incoloro	90 min.	Más de 120 min.
24	Ejemplo 8	1,65	Incoloro	90 min.	Más de 120 min.
25	Ejemplo 12	1,5	Incoloro	105 min.	Más de 120 min.

326534



326534



La tabla III indica el color inicial de la muestra y el tiempo que tarda en aparecer un "moderado cambio de color" así como el tiempo para que tenga lugar una "fuerte descoloración". Por "fuerte descoloración" se entiende la formación de un aspecto opaco, extremadamente oscuro o carbonizado.

La Tabla III muestra la eficacia como aditivo estabilizador para resinas de policloruro de vinilo de los compuestos cristalinos de organoestaño de este invento a temperaturas de 176,5°C y 190,5°C, Muestra la aumentada estabilización obtenida cuando los compuestos de organoestaño son añadidos a una muestra testigo que contenía solo un anti-oxidante fenólico y un compuesto mercaptoácido.

Ejemplo 26

Se repitió el procedimiento de los Ejemplos 22 a 25 utilizando como resina 127,5 partes en "Vinylite VYHH" un copolímero de 87% de cloruro de vinilo y 13% de acetato de vinilo, y 22-1/2 partes de "Vinylite VYNS" un copolímero de 90% de cloruro de vinilo y 10% de acetato de vinilo. Esta resina copolímera fue mezclada, configurada y ensayada como en los Ejemplos 22 a 25. Los materiales no se carbonizaron después de más de 120 minutos en el horno a 190,5°C indicando que la combinación estabilizadora de este invento es también eficaz con copolímeros de cloruro de vinilo.

Ejemplos 27 a 30.

Se repitió el procedimiento de los ejemplos 22 a 25 para mezclar, configurar y ensayar una formulación de resina rígida que tenía la siguiente composición:



326534

Partes en peso

	Homopolímero de PCV (Diamond 450)	150
	Wax E (éster de 1,3-butilenglicol de ácidos de ozoquerita o cera montana oxidada)	0,15
5	1,1,3-tris(2'-metil-4'-hidroxi-5'-t-butil-fenil)butano (antioxidante)	0,15
	di-(p-t-butil-benzoato) de bis(di-n-butil-estaño (y = 1) (x = 2) (Ejemplo 1)	2,5
	Estabilizador suplementario	El mostrado en la Tabla IV

10 Los resultados de ensayo de los ejemplos 27 a 30 están dados en la Tabla IV siguiente:

TABLA IV

15	<u>Ejemplo nº</u>	<u>Aditivos</u>	<u>Partes en peso</u>	<u>Color inicial</u>	<u>Tiempo para llegar a una fuerte descoloración a 176,5°C a 190,5°C</u>	
	Testigo	Nada	-	Canela claro	90 min.	45 min.
	27	Azufre	0,3	Incoloro	Más de 120 min.	75 min.
20	28	Acido tiomálico	0,3	Incoloro	Más de 120 min.	120 min.
	29	Acido tiopropiónico	0,3	Incoloro	Más de 120 min.	90 min.
25	30	Acido mercaptobenzóico	0,3	Incoloro	Más de 120 min.	90 min.

30 Los resultados de la Tabla IV muestran las ventajas de creciente eficacia estabilizadora que garantiza el mezclado de las sales de organoestaño cíclicas cristalinas de este invento con los estabilizadores suplementarios antes descritos. Tal como se muestra en la Tabla IV, una interacción sinérgica verdadera da como resultado una actividad estabilizadora muy superior.

Ejemplo 31

La solubilidad de las sales de organoestaño cíclicas cristalinas fue determinada y comparada con la sal normal correspondiente del material cristalino. Varias muestras de 1 g de di(p-t-butilbenzoato) de dibutilestaño normal $\left[(t-C_4H_9-C_6H_4-CO_2)_2 SnBu_2 \right]$ de la correspondiente sal de organoestaño polímero cíclica cristalina de este invento en que $x/y = 2,0$, fueron pesadas en recipientes tarados separados y fueron agitadas con porciones de 10 ml de los disolventes mostrados en la Tabla V siguiente. Si los compuestos de organoestaño no se disolvían completamente en el disolvente a la temperatura ambiente, la mezcla fue calentada hasta durante 1 hora en un baño de vapor de agua. Si el compuesto de organoestaño se disolvía completamente después de 1 hora de caldeo, la mezcla fue dejada sedimentar y el líquido flotante fue separado por decantación y los sólidos remanentes fueron llevados entonces con un líquido en el que no eran solubles, y finalmente fueron calentados y secados en un horno a 70°C. El material sólido secado, todavía en el recipiente tarado, fue finalmente pesado para determinar que porción del material original se había disuelto. Las solubilidades de la sal cíclica cristalina de este invento en los diversos disolventes ensayados están mostradas en la Tabla V como gramos de compuestos por 100 ml del disolvente y también en término, de gramos de estaño disueltos por 100 ml de disolvente.



TABLA V

	Disolvente	g de compuesto de organoestaño cristalino disuelto/100 ml de disolvente.	g de estaño/100 ml de disolvente	Temperatura requerida para efectuar la disolución
5	Agua	0,2	0,057	60°C
	Metanol	1,0	0,285	60°C
	Acetona	1,7	0,485	60°C
10	Isopropanol	0,6	0,171	60°C
	Metiletilcetona	6,8	1,94	60°C
	Hexano	7,5	2,14	60°C
	Tolueno	7,9	2,25	60°C
	Cloroformo	10 ó más	2,85	60°C

15 La sal normal de organoestaño se disolvió completamente en todos los anteriores disolventes, excepto en agua, a una temperatura de menos de 45°C mostrando una solubilidad de "10 g ó más" por cien ml de disolvente. En agua, la solubilidad era de 0,2 g por 100 ml de disolvente.

20 Tal como se muestra en la Tabla V anterior, sin embargo, la sal cíclica polímera cristalina de este invento es menos soluble en todos los disolventes orgánicos ensayados, con la excepción del cloroformo. Además, la sal de organoestaño cíclica cristalina de este invento se disolvió solamente cuando el disolvente alcanzó una temperatura de 60°C.

Ejemplos 32-34

30 Se repitió el procedimiento de los ejemplos 23 a 25 para mezclar, configurar y ensayar a 176,5°C una formulación plastificada que tenía la siguiente composición:

326534



Partes en peso

	Homopolímero de PCV (Solvic 229)	127,5
	Polietileno clorado	22,5
	Aceite de soja epoxidado	7,5
5	2,6-di-terbutil-p-cresol	0,6
	Aditivos estabilizadores	Los mostrados en la Tabla VI.

Los resultados de ensayo para los ejemplos 32 a 34 están dados en la Tabla VI siguiente.

TABLA VI

10	Ejemplo nº	Aditivos	Partes en peso	Color inicial	Tiempo para alcanzar una fuerte descoloración a 176,5°C
	Testigo	Compuesto del Ejemplo 1	2,4	Blanco turbio	30 min.
15	32	Compuesto del Ejemplo 1 Azufre	1,8 0,6	Blanco turbio	75 min.
	33	Compuesto del Ejemplo 1	1,8	Blanco transparente	105 min.
20		Acido tiodiá cetico	0,6		
	34	Compuesto del Ejemplo 1	1,65	Blanco transparente	120 min.
25		Acido tío-málico	0,3		

Los resultados de la Tabla VI muestran las ventajas de eficacia estabilizadora aumentada que garantiza el mezclado de las sales de organoestaño cíclicas cristalinas de este invento con los estabilizadores suplementarios antes descritos. Tal como se muestra en la Tabla VI una verdadera interacción sinérgica da como resultado una actividad estabilizadora muy superior.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 11 de Mayo de 1965, bajo

326534



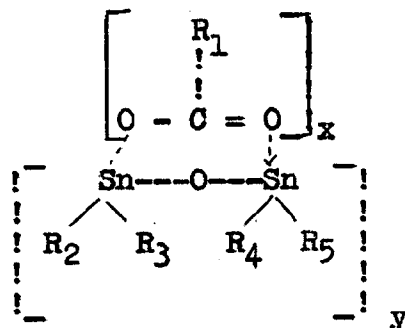
el número 454.966, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

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

1º.- Un procedimiento para preparar una sal de organoestaño cíclica cristalina de un ácido carboxílico aromático, teniendo la sal cíclica cristalina la fórmula:

10



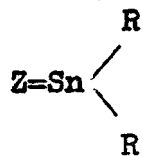
15

en la que R_1 es un radical aromático que tiene hasta aproximadamente 30 átomos de carbono, R_2 , R_3 , R_4 y R_5 son radicales alcohilo que tienen de 3 a 5 átomos de carbono, x es un número dentro del margen de aproximadamente 0,7 a 17, y es un número de aproximadamente 1 a aproximadamente 5, y la proporción x/y está en el margen de aproximadamente 0,7 a 3,5, y teniendo dicha sal un punto de fusión de al menos 90°C, caracterizado dicho procedimiento por hacer reaccionar la sal normal de dialcohilestaño correspondiente de un ácido carbo-

20



xílico aromático con un compuesto que tiene la fórmula



en la que Z está seleccionado del grupo que consta

5 de un solo átomo de oxígeno y de dos átomos de halógeno, y los grupos R, que pueden ser iguales o diferentes, son grupos alcohilo que tienen de 3 a 5 átomos de carbono.

10 2º.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R₁ está seleccionado entre el grupo que consiste en fenilo para- y meta-sustituído, no sustituido en la posición orto, y beta-naftilo.

3º.- Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la proporción de x/y está en el margen de aproximadamente 1,7 a aproximadamente 2,5.

15 4º.- Un procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque R₂, R₃, R₄ y R₅ son todos butilo.

5º.- Un procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque R₂, R₃, R₄ y R₅ son todos propilo.

20 6º.- Un procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque R₂, R₃, R₄ y R₅ son todos amilo.

7º.- Un procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque R₁ es fenilo para-sustituído, no sustituido en la posición orto.

25 8º.- Un procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque R₁ es un fenil p-alcohol sustituido, no sustituido en la posición orto.

9º.- Un procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque R₁ es un fenilo p-halo sustituido no sustituido en la posición orto.

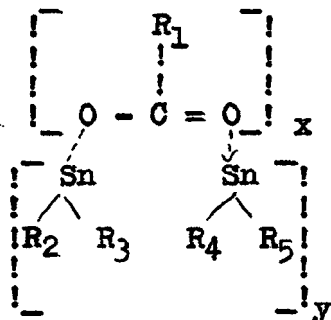
30 10º.- Un procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado



terizado porque R_1 es un grupo p-arilfenilo no sustituido en la posición orto.

11º.- Un procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque R_1 es beta-naftilo.

12º.- Un procedimiento para mejorar la resistencia a la degradación de una composición de resina de cloruro de vinilo cuando es calentada a $176,5^{\circ}\text{C}$, que comprende incorporar en dicha resina una sal de organoestaño cíclica cristalina de un ácido carboxílico aromático, teniendo la sal cristalina la fórmula:



en que R_1 es un radical aromático que tiene hasta aproximadamente 30 átomos de carbono, R_2 , R_3 , R_4 y R_5 son radicales alcoholo que tienen de 3 a 5 átomos de carbono, x es un número dentro del margen de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 17, y es un número desde aproximadamente 1 a aproximadamente 5, y la proporción x/y está en el margen de aproximadamente 0,7 a 3,5 caracterizada por un punto de fusión de al menos 90°C .

13º.- Un procedimiento según la reivindicación 12, en el que la sal cristalina está presente en una cantidad dentro del margen de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 10%.

326534



14º.- Un procedimiento según la reivindicación 12, en el que la resina de policloruro de vinilo es un homopolímero de policloruro de vinilo.

15º.- Un procedimiento según la reivindicación 12, en el que se incorpora a la resina de policloruro de vinilo un segundo compuesto estabilizador constituido por un fenol.

16º.- Un procedimiento según la reivindicación 12, en el que se incorpora a la resina de policloruro de vinilo un segundo compuesto estabilizador constituido por un sulfuro orgánico.

17º.- Un procedimiento según la reivindicación 12, en el que se incorpora a la resina de policloruro de vinilo un segundo compuesto estabilizador constituido por un compuesto mercapto-ácido.

18º.- Un procedimiento según la reivindicación 12, en el que se incorpora a la resina de policloruro de vinilo un segundo compuesto estabilizador constituido por ácido tiomálico.

19º.- Un procedimiento según la reivindicación 12, en el que se incorpora a la resina de policloruro de vinilo un segundo compuesto estabilizador constituido por un compuesto epoxídico.

20º.- Un procedimiento para preparar una sal de organoestaño cíclica cristalina de un ácido carboxílico aromático.

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

326534



Esta Memoria consta de cincuenta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

7 MAR 1967

P.A.