

326985



326985

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

a favor de:

FABRIKERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormals Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M) - Hoechst (República Federal Alemana), por:

"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE MASAS DE MOLDEO, ESTABILIZADAS CONTRA LA ACCION DEL CALOR Y DE LA LUZ, A BASE DE POLIMEROS O COPOLIMEROS DE CLORURO DE VINILO QUE CONTIENEN COMPUESTOS DE ORGANOC-ESTAÑO".

Memoria descriptiva

5 Se sabe que pueden estabilizarse de manera sobresaliente contra la influencia de la luz y del calor los polímeros o copolímeros de cloruro de vinilo por la adición de pequeñas cantidades de compuestos de órgano-estaño y que, para este fin, son especialmente apropiados los compuestos de órgano-estaño que contienen azufre. En tiempos recientes, se emplean a menudo derivados de dioctil-estaño de ésteres del ácido tioglicólico. Estos productos son fisiológicamente aceptables (véase Luijten y Pizarro, British Plastics 1957, págs. 183 a 186) y, por consiguiente, pueden utilizarse también para estabilizar aquellos artículos de poli(cloruro de
10 vinilo) que han de entrar en contacto con productos alimenticios, es espe-

25



326985

cial, para hojas transparentes y claras de embalaje para productos alimenticios.

15 Se sabe además que, por la reacción de trihaluros de órgano-estaño de la fórmula general $R\text{SnX}_3$, en la cual R significa un resto orgánico monovalente y X significa halógeno, con hidróxidos alcalinos, sulfuros alcalinos o mezclas de hidróxidos alcalinos y sulfuros alcalinos, se obtienen productos de condensación (los denominados ácidos estannónicos y tioestannónicos) que son también muy apropiados como estabilizadores para poli(cloruro de vinilo) y copolímeros del cloruro de vinilo. Estos
20 productos, como estabilizadores, son más eficaces que los compuestos de dioctilestaño de modo que, basta con cantidades más reducidas y, además, son de fabricación más barata y, también fisiológicamente aceptables.

25 El objeto del invento lo constituyen masas de moldeo, estabilizadas contra la acción del calor y de la luz, a base de polímeros o copolímeros de cloruro de vinilo que contienen compuestos de órgano-estaño, las cuales se caracterizan porque contienen de 0,05 a 5% de compuestos de órgano-estaño producidos por la reacción de trihaluros de órgano-estaño de la fórmula general $R\text{SnHal}_3$, en la cual R significa un resto orgánico con 1 a 20, preferiblemente con 1 a 8, átomos de carbono y Hal significa cloro, bromo o yodo, con una cantidad equivalente, calculada sobre el halógeno, de una mezcla de sulfuro alcalino y a) mercáptidos o mercapturos alcalinos alifáticos o b) sales alcalinas de ácidos
30 mono- o poli-carboxílicos. La estabilidad de las masas de moldeo de acuerdo con el invento es considerablemente mayor que la de masas de moldeo conocidas comparables. Los estabilizadores de órgano-estaño empleados de acuerdo con el invento son nuevos, son también fisiológicamente aceptables y son de fabricación más barata que los conocidos compuestos de dioctil-estaño.

35 La fabricación de los compuestos de órgano-estaño, contenidos en cantidad de 0,05 a 5, preferiblemente de 0,1 a 2,5, en peso, en las masas de moldeo de acuerdo con el invento, puede realizarse por reacción de los trihaluros de alcohol-estaño con las mezclas de sulfuro alcalino y mercáptido alcalino o carboxilato alcalino, ya sea en solución acuosa o en presencia de un disolvente orgánico, por ejemplo benceno. En general,
45 se trabaja a temperaturas desde 20 hasta, como máximo, 100° C. En la

25 FEB



326985

50 reacción, que transcurre de por sí con ligero aumento de la temperatura, los átomos de halógeno del trihaluro de alcohol-estaño son sustituidos por azufre o por restos de ácido carboxílico o de mercaptano. Como producto secundario se produce haluro alcalino que es eliminado lavando con agua o por filtración desde la solución del compuesto de estaño en un disolvente orgánico. La cantidad total de los compuestos alcalinos se calcula siempre de manera que sea aproximadamente equivalente a la cantidad empleada de trihaluro de órgano-estaño, esto es, que por cada átomo de halógeno haya aproximadamente un átomo de álcali.

55 La relación de mezcla entre sulfuro alcalino y mercáptido alcalino o carboxilato alcalino puede variarse a voluntad y adaptarse con él eventualmente a las propiedades del polímero a estabilizar y de la máquina elaboradora (calandria, extrusor, etc.).

60 Para la reacción, pueden emplearse trihaluros de órgano-estaño con restos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos, con preferencia restos de hidrocarburos con hasta 20 átomos de carbono. A manera de ejemplo, citaremos tricloruro de metil-estaño, tricloruro de etil-estaño, tricloruro de butil-estaño, tricloruro de hexil-estaño, tricloruro de octil-estaño, tricloruro de fenil-estaño, tricloruro de toлил-estaño, 65 tricloruro de bencil-estaño o tricloruro de ciclohexil-estaño. Se obtienen los mejores estabilizadores a base de tricloruros de órgano-estaño con sustitución alifática. En lugar de los cloruros, no obstante, se pueden emplear también los tribromuros o los triyoduros de órgano-estaño de estructura análoga. Como es natural, el empleo de los cloruros, por razones 70 económicas, ha de preferirse al de los bromuros y los yoduros.

Como sulfuro alcalino se emplea adecuadamente sulfuro sódico, el sulfuro potásico o los sulfuros de los otros metales alcalinos prestan los mismos servicios, pero son más caros y de acceso más difícil.

75 Para la reacción, pueden emplearse mercáptidos de potasio o de sodio o también mercáptidos de los otros metales alcalinos; sin embargo, a causa de su menor precio, ha de darse la preferencia a los compuestos de sodio. Se preparan a partir de los mercaptanos, de manera conocida, por reacción con lejía de sosa cáustica. Son mercáptidos alcalinos alifáticos apropiados, especialmente, los que tienen hasta 20 átomos de carbono, por 80 ejemplo, etilmercaptano, butilmercaptano, hexilmercaptano, n-octilmercaptano,



326985

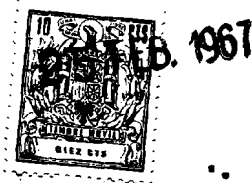
2-etilhexilmercaptano, dodecilmercaptano, tetradecilmercaptano, octadecilmercaptano o también mezclas de diversos mercaptanos, por ejemplo, las preparadas a partir de mezclas de olefinas.

85 Sales alcalinas apropiadas de ácidos mono- y poli-carboxílicos son las de ácidos mono- y poli-carboxílicos saturados o insaturados, alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, o aromáticos, como el ácido acético, el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido cro-
tónico, el ácido levulínico, el ácido sórbico, el ácido 2-etil-hexílico, el ácido laúrico, el ácido esteárico, el ácido oleico, el ácido ricino-
90 leico, el ácido linoleico, el ácido benzoico, el ácido salicílico o el ácido antranílico, el ácido oxálico, el ácido malónico, el ácido succíni-
co, el ácido maleico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido sebáico, el ácido ftálico, el ácido tereftálico, el ácido cítrico, o el ácido piromelítico. Se prefieren aquellos ácidos carboxílicos que lleven
95 uno o más grupos carboxílicos en un resto hidrocarburo que contenga hasta 20 átomos de carbono y que sea saturado o contenga uno o más dobles enlaces C=C. Por razones económicas, finalmente, se prefieren las sales sódicas a las sales potásicas y a las sales de los otros metales alcalinos.

100 Los productos de la reacción son mezclas de diversas sustancias cuya composición depende de la composición de la mezcla empleada de sulfuro alcalino y mercáptido alcalino o, respectivamente, carboxilato alcalino. Contienen siempre ciertas cantidades de ácidos tioestannónicos de la fórmula $(R-Sn-S_{1,5})_n$, que se obtienen por reacción del trihaluro de órgano-
estaño con sulfuro alcalino solo, así como productos que se forman por
105 reacción del trihaluro de órgano-estaño con meroáptido alcalino solo o, respectivamente, carboxilato alcalino solo y que, en último caso citado, no contienen azufre.

110 La mayor parte de los productos de reacción, en el caso del empleo de mercáptidos alcalinos, consiste en general en condensados mixtos en los cuales el átomo de estaño está unido tanto con azufre como también con restos mercaptano y que, por ejemplo, pueden estar estructurados según las fórmulas

326985



145 órgano-estaño descritos en lo que antecede se basa, probablemente, en
la presencia de los condensados mixtos. Esto resalta, por ejemplo, del
hecho de que la mezcla de un ácido tioestannónico, preparado a partir de
145 tricloruro de órgano-estaño y sulfuro alcalino, con el producto de reac-
ción, exento de azufre, de tricloruro de órgano-estaño y la sal alcalina
de un ácido carboxílico, no estabilizan tan bien como el condensado mix-
to preparado a partir de los mismos componentes por la reacción del tri-
150 cloruro de órgano-estaño con una mezcla de sulfuro alcalino y carboxila-
to alcalino. También los correspondientes trimercáptidos de órgano-estaño,
producidos por reacción directa de trihaluros de órgano-estaño con mer-
cáptidos alcalinos así como sus mezclas con ácidos tioestannónicos, son
inferiores en acción estabilizadora a los condensados mixtos emplea-
155 dos de acuerdo con el invento. De todos modos, es digno de mención el
hecho de que, tanto las mezclas de ácidos tioestannónicos con los men-
cionados derivados de ácido carboxílico exentos de azufre como tam-
bién las mezclas de ácidos tioestannónicos con trimercáptidos de órgano-
estaño, son más eficaces que los componentes individuales de los cua-
160 les se componen estas mezclas.

Esta acción estabilizadora especialmente buena de los compuestos
de mono-órgano-estaño en los que las tres valencias de los átomos de
estaño no unidas a carbono son satisfechas en parte con azufre y en par-
te con mercaptano o, respectivamente, con restos de ácido carboxílico,
165 no era conocida hasta ahora y tampoco era previsible.

Los nuevos estabilizadores pueden emplearse para homopolímeros y
copolímeros del cloruro de vinilo así como para mezclas que contengan
predominantemente polímeros de cloruro de vinilo. Como componentes pa-
ra los copolímeros citaremos: Acetato de vinilo, cloruro de vinilideno,
170 estearato de vinilo, acrilatos, maleatos o mezclas de estos monómeros.

Como componentes de mezclas que contienen polímeros de cloruro de
vinilo citaremos: cauchos sintéticos (copolímeros de butadieno y esti-
reno o acrilonitrilo) y olefinas cloradas o sulfocloradas o sus mezclas.

Los estabilizadores de órgano-estaño de acuerdo con el invento
175 pueden emplearse tanto por sí solos como también en combinación con
agentes de estabilización conocidos de órgano-estaño u otros, por ejem-
plo, epóxidos y, además, con adición de antioxidantes, agentes de geli-

326985



180

ficación, absorbedores del ultravioleta, agentes de protección contra la luz, cargas, colorantes, lubricantes y agentes de acción antiestática.

El invento será explicado con referencia a los ejemplos siguientes:

Ejemplo 1

185

Un poli(cloruro de vinilo) preparado por el procedimiento en suspensión se mezcla con 1% en peso de cera de montana modificada como lubricante y 0,2% en peso de diferentes estabilizadores o mezclas de estabilizadores y las mezclas obtenidas se laminan en el molino de rodillos a 180° hasta que se produzca una coloración negra o la adherencia a los rodillos. El tiempo que transcurre desde la entrega de la mezcla al molino hasta la aparición de la coloración negra o de la adherencia se denomina "termoestabilidad". Se obtienen entonces los resultados agrupados en la siguiente tabla I.

190

TABLA I

	Estabilizador empleado	Termoestabilidad (minutos)
195	0,2% de diisooctiltioglicolato de dioctil-estaño	5
	0,2% de ácido butil-tio-estannónico	25
	0,2% de tridodecilmercáptido de butil-estaño	20
	0,2% de condensado mixto I	42
	0,2% de mezcla II	34
200	0,2% de condensado mixto III	40
	0,3% de condensado mixto IV	35
	0,2% de condensado mixto V	41
	0,2% de condensado mixto VI	40

205

Los condensados mixtos mencionados en la tabla I o, respectivamente las mezclas mencionadas en dicha tabla, se prepararon como sigue:

Condensado mixto I

210

En un matraz de vidrio se agita una solución de 40,4 g. de dodecilmercaptano en 300 ml. de benceno con 40 g. de lejía de sosa cáustica al 20%, se calienta a ebullición y se elimina el agua del recipiente de reacción por destilación de su mezcla azeotrópica con benceno. A la suspensión de mercáptido de dodecil-sodio que queda en el matraz se le añaden,

326985



1967

215 agitando constantemente, 48 g. de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ y luego se añaden a gotas gradualmente 56,4 g. de tricloruro de butil-estaño con agitación. Luego se vuelve a eliminar el agua por destilación azeotrópica con benceno y la solución bencénica del compuesto de órgano-estaño se separa por filtración de la sal común precipitada. Después de evaporar el benceno quedan los compuestos de monobutil-estaño en forma de un aceite claro. Rendimiento, 80 g.

220 Análisis: Sn 28,7%
S 15,4%

Mezcla II

225 a) 40,4 g. de dodecilmercaptano se disuelven en un matraz de vidrio en 300 ml. de benceno; la solución se agita con 40 g. de lejía de sosa cáustica al 20%. Se calienta a ebullición, se elimina el agua como se describió en la preparación del condensado mixto I, por destilación azeotrópica con benceno, se enfría y, a la suspensión del mercáptido obtenida, se le añaden a gotas 18,8 g. de tricloruro de butil-estaño. Luego se calienta todavía durante 1 hora con agitación a reflujo, se separa por filtración el cloruro sódico precipitado y el benceno se evapora del filtrado. Como residuo quedan 51,1 g. de tridodecilmercaptido de butil-estaño en forma de un aceite claro.

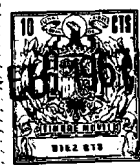
230

		Calculado para $\text{C}_{40}\text{H}_{84}\text{S}_3\text{Sn}$
Análisis: Sn	15,1%	15,2%
S	12,0%	12,3%

235 b) se disuelven 48 g. de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 60 ml. de agua y a la solución obtenida, agitando, se le añade una solución de 37,6 g. de tricloruro de butil-estaño en 100 ml de agua. La mezcla se calienta desde 20 a 35°C. y el ácido butiltioestannónico se separa en forma de precipitado blanco. Se agita todavía durante 1 hora a temperatura ordinaria, se separa por filtración con succión el producto de la reacción, se lava con agua para libertarlo de sal común y se seca. Rendimiento, 29,5 g. de un polvo fino blanco.

240

25



326985

Calculado para $C_{18}H_{38}Sn_2S_3$

245	Análisis: Sn	52,7%	53,1%
	S	21,4%	21,5%

El tridodecilmercaptido de butil-estaño preparado según se indica en a) se mezclan íntimamente con el ácido butiltioestannónico obtenido según se indica en b). La mezcla se prepara a partir de las mismas cantidades de tricloruro de butil-estaño, dodecilmercaptido de sodio y sulfuro de sodio que el condensado mixto 1º, pero no contiene, a consecuencia de la preparación por separado del trimercaptido y del ácido tioestannónico, ningún condensado mixto que esté unido en el mismo átomo de estaño tanto con el azufre como también con el resto mercaptano.

Condensado mixto III

255 110,4 g. de una mezcla de alcoholmercaptanos con 16 a 18 átomos de carbono (peso molecular medio 276) se disuelven en un matraz de vidrio en 1800 ml. de benceno y se agitan con una solución de 16 g. de hidróxido sódico en 64 ml. de agua. Se calienta a ebullición y el agua es eliminada por destilación azeotrópica con benceno. El mercaptido sódico se separa como una masa blanca en el recipiente de reacción. Cuando ya no pasa más agua, se enfría y, agitando constantemente, se añaden primero 96 g. de $Na_2S \cdot 9H_2O$ y luego, lentamente, 112,8 g. de tricloruro de butil-estaño, subiendo la temperatura de 20 a 25° C. Se calienta luego de nuevo a ebullición y se elimina de nuevo el agua por destilación azeotrópica. El producto de órgano-estaño obtenido se disuelve en benceno al paso que el cloruro sódico queda sin disolver y se separa por filtración. Después de evaporar el benceno quedan 187 g. de compuestos de mono-butyl-estaño en forma de una masa cérea.

260	Análisis: Sn	24,3%
265	S	13,1%

Condensado mixto IV

270 55,2 g. de una mezcla de alcoholmercaptanos preparada a partir de olefinas, con un peso molecular medio de 276, se disuelven en 900 ml. de benceno, se agitan en un matraz de vidrio con 40 g. de lejía de sosa cáustica al 20% y se calientan a ebullición. Se elimina el agua por desti-



326985

280 lación azeotrópica con benceno, se enfría a la temperatura ambiente y, agitando constantemente, se añaden 48 g. de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 48 g. de tricloruro de metil-estaño, subiendo la temperatura de 20 a 28° C. Se calienta a ebullición, se elimina el agua por destilación azeotrópica con benceno, la solución bencénica se separa por filtración del cloruro sódico precipitado y se evapora el benceno desde el filtrado. Como residuo se obtienen 82 g. de compuestos de mono-metil-estaño en forma de una masa cérea.

Análisis: Sn 26,9%
S 14,5%

285 Condensado mixto V

Una solución de 80,8 g. de n-dodecilmercaptano en 800 ml. de benceno se calienta a ebullición en un matraz de vidrio con 80 g. de lejía de sosa cáustica al 20%, y el agua se elimina por destilación azeotrópica con benceno. Seguidamente se enfría, se añaden sucesivamente 24 g. de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 67,6 g. de tricloruro de n-octil-estaño, se calienta de nuevo a ebullición y se elimina el agua por destilación azeotrópica con benceno. Se filtra luego la solución bencénica para separar los productos de órgano-estaño del cloruro sódico precipitado y se evapora el benceno. Quedan 124 g. de compuestos de monooctilestaño en forma de masa cérea.

295 Análisis Sn 18,0%
S 12,1%

Condensado mixto VI

300 A una solución de 24,2 g. de dodecilmercaptano en 800 ml. de benceno se añaden 24 g. de lejía de sosa cáustica al 20%, se calienta la mezcla a ebullición y se elimina el agua por destilación azeotrópica con benceno. La suspensión de mercáptido de dodecil-sodio que queda en el recipiente de reacción se deja enfriar y se le añaden sucesivamente, con agitación, 129,6 g. de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 112,9 g. de tricloruro de butil-estaño. Se calienta de nuevo a ebullición, se elimina el agua por destilación azeotrópica, se filtra la solución bencénica y se expulsa el benceno por destilación. Como residuo quedan 106,5 g. de compuestos de mono-butyl-estaño en forma de una masa sólida.

305 Análisis: Sn 42,2%
S 19,2%



326985

310 La tabla I muestra que los condensados mixtos I, III, IV, V y VI
provocan una estabilidad sustancialmente mejor que los conocidos esta-
bilizadores de di-isooctil-tioglicolato de dioctil-estaño, ácido butil-
tioestannónico y tridodecilmercáptido de butil-estaño. También la mezcla
315 II de ácido tioestannónico y trimercáptido es superior a los estabiliza-
dores conocidos, pero no logra la acción de los condensados mixtos.

Ejemplo 2

Para averiguar las estabilidades al laminado con adición de mayo-
res cantidades de estabilizadores se mezcla un poli(cloruro de vinilo)
obtenido en suspensión con 1% de lubricante a base de cera de montana y
320 se le añaden las cantidades de diferentes estabilizadores indicadas en
la siguiente Tabla II. Las mezclas se entregan a un molino de rodillos ca-
lentado a 180°C. y se trabajan hasta que se produzca una clara colo-
ración negra o, respectivamente, la adherencia a los cilindros. Las
observaciones realizadas durante esta prueba de estabilidad en el ama-
325 sado se reproducen también en la Tabla II.

De la Tabla II resalta que los condensados mixtos empleados en el
Ejemplo 1, ya en una cantidad de 0,6% estabilizan mejor que los cono-
cidos estabilizadores de di-isooctil-tioglicolato de dioctil-estaño y
di-mercapto-benzo-tiazolato de di-n-octil-estaño, aunque de estos se
330 empleó el 1,5%.



1967

326985



TABLA II

Estabilizador empleado	Coloración de la hoja homogeneizada después de 10 min.	Primer cambio de color después de minutos	Coloración negra o adherencia después de minutos
335			
1,5% de di-isooctil-tioglicolato de dioc-til-estaño	incolora	15	65
340			
1,5% de di-mercapto-benzotiazolato de di-n-octil-estaño	amarilla	inmediatamente después del comienzo	30
345			
0,6% de condensado mixto I	incolora	30	75
0,6% de condensado mixto III	incolora	25	70
0,6% de condensado mixto IV	incolora	35	75
350			
0,6% de condensado mixto V	incolora	30	70
0,6% de condensado mixto VI	incolora	30	70

Ejemplo 3

355 Para la realización de las pruebas de estabilidad al laminado se mez-
 360 cla un polímero de cloruro de vinilo preparado según el procedimiento en
 suspensión con un 1% por peso en cada caso de una cera de montana modifi-
 cada en calidad de lubricante y 0,2, respectivamente, 0,6% de las sustan-
 365 cias a probar como estabilizadores y se lamina la mezcla en un molino de ro-
 dillos a 130°C. hasta que se produzca una coloración negra o una adherencia
 a los rodillos. El tiempo que transcurre desde la carga de la mezcla en el
 molino de rodillos hasta la aparición de la coloración negra o de la adhe-
 rencia se designa como "termoestabilidad". Otros criterios para la valora-
 ción del estabilizador a examinar son el color del material laminado y, res-
 pectivamente, el cambio de color, en función del tiempo de laminado.

De acuerdo con este método se probaron diferentes compuestos de órgano-
 estaño obtenidos de acuerdo con el invento por la reacción de trihaluros de
 órgano-estaño con mezclas de sulfuros alcalinos y sales alcalinas de ácidos

25 FEB 1967

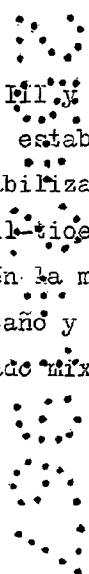


326985

370

carboxílicos. El resultado se ha agrupado en la adjunta Tabla III, muestra que los nuevos productos, en adiciones de sólo 0,2 a 0,6%, estabilizan de una manera sustancialmente mejor que los conocidos estabilizadores di-isooctil-tioglicolato de di-n-octil-estaño y ácido butil-tioestannónico. Mejor que estas dos últimas sustancias estabiliza también la mezcla II de la Tabla III consistente en maleato de monobutil-estaño y ácido butil-tioestannónico, aunque no alcanza la acción del condensado mixto I preparado a partir de los mismos materiales.

375



320085

25 FEB 1961



Estabilizador empleado	Color de la hoja laminada después de 10 minutos	Primer cambio de color después de minutos	Coloración negra o adherencia después de minutos.
0,2% de di-isooctil-tioglicolato de di-n-octil-estaño	Pardo rojiza	Inmediatamente después de comenzar el laminado	5
0,2% de ácido butil-tioestannoso	Incolora	15-20	25
0,2% de condensado mixto I	Incolora	25	43
0,2% mezcla II	Amarillenta	Inmediatamente después del comienzo del laminado	35
0,2% condensado mixto III	Incolora	30	40
0,2% condensado mixto IV	Incolora	15	45
0,2% condensado mixto VI	Incolora	15	35
0,2% condensado mixto VII	Incolora	20	30
0,2% condensado mixto VIII	Incolora	25	35
0,2% condensado mixto IX	Incolora	25	40
0,2% condensado mixto X	Incolora	30	40
0,2% condensado mixto XI	Incolora	25	30
0,2% condensado mixto XII	Incolora	25	35
0,2% condensado mixto XIII	Incolora	25	40
0,2% condensado mixto XIV	Incolora	25	40
0,6% de di-isooctil-tioglicolato de di-n-octil-estaño	Amarillenta	Inmediatamente después del comienzo del laminado	35
0,6% de condensado mixto I	Incolora	30	60
0,6% de condensado mixto IV	Incolora	10	60
0,6% de condensado mixto V	Incolora	25	55
0,6% de condensado mixto X	Incolora	30	70
0,6% de condensado mixto XII	Incolora	30	50
0,6% de condensado mixto XIII	Incolora	30	60
0,6% de condensado mixto XIV	Incolora	25	55

320085

326985



b. 1967

Condensado mixto I

29,4 g. de anhídrido de ácido maléico se agitan durante media hora en un matraz de vidrio con 300 ml. de benceno y una solución de 24 g. de hidróxido sódico en 48 ml. de agua. Luego, agitando constantemente, se añaden primero 72 g. de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y luego, lentamente, 112,9 g. de tricloruro de butil-estaño. La temperatura aumenta con ello de 25 a 62°C. Se calienta a ebullición y el agua existente en el recipiente de reacción se expulsa por destilación azeotrópica con benceno. Se evapora luego el benceno y el residuo es extraído con cloroformo. Con ello pasa el compuesto de órgano-estaño a solución que, por filtración, se separa del cloruro sódico insoluble. Después de evaporar el cloroformo, queda la mezcla de los compuestos de butil-estaño en forma de polvo blanco. Rendimiento, 103 g.

Análisis: Sn 42,0%
 S 8,5%

Mezcla II

a) 29,4 g. de anhídrido de ácido maléico se agitan con 200 ml. de benceno y una solución de 24 g. de hidróxido sódico en 60 ml. de agua. Se elimina el agua por destilación azeotrópica con benceno y, a la suspensión obtenida de maleato sódico se le añaden gradualmente 56,4 g. de tricloruro de butil-estaño. Se agita seguidamente durante una hora a 40-50°C., se evapora el benceno y se extrae el residuo en frío con cloroformo. El compuesto de órgano-estaño pasa a solución y queda el cloruro sódico formado en la reacción. Después de evaporar el cloroformo se obtienen 63 g. del maleato de mono-butilestaño en forma de polvo blanco.

Análisis: Sn 34,7% Calculado para $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6$ Sn: 34,2%

b) Se disuelven 72 g. de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 100 ml. de agua y a la solución obtenida se le añade gradualmente, agitando, una solución de 56,4 g. de tricloruro de butil-estaño en 70 ml. de agua. La mezcla se calienta de 20 a 32°C. y el ácido butil-tioestannónico se separa como precipitado blanco. Se sigue agitando todavía durante una hora, se filtra con succión el producto de la reacción, se libera de sal común por lavado con agua y se seca.

Rendimiento: 44,2 g. de polvo blanco



326985

440	Análisis: Sn	52,8%	Calculado para $C_8H_{18}Sn_2S_3$
	S	21,4%	Sn 53,1%
			S 21,5%

445 El maleato de monobutil-estaño obtenido según a) se mezcla íntimamente con el ácido butil-tioestannónico preparado según b). La mezcla está preparada a partir de las mismas cantidades de tricloruro de butil-estaño, maleato sódico y sulfuro sódico que el condensado mixto I pero, a consecuencia de la preparación por separado del maleato de butil-estaño y del ácido butil-tioestannónico, no contiene condensados mixtos cuyos átomos de estaño estén unidos tanto con azufre como también con restos de ácido maléico.

Condensado mixto III

455 A una solución de 480 g. de $Na_2S \cdot 9H_2O$ y 276 g. de levulinato sódico en 2 litros de agua se añade gradualmente, agitando, una solución de 564,4 g. de tricloruro de butil-estaño en 4 litros de agua. La temperatura aumenta de 20 a 32° C. y el producto de monobutil-estaño se separa como precipitado blanco. Para completar la reacción, se agita todavía durante una hora a 80°C., se filtra luego con succión, se lava con agua para libertarlo de la sal común obtenida como producto secundario y se seca. Se obtienen 581 g. de un polvo blanco fino.

460	Análisis: Sn	37,0%
	S	10,1%

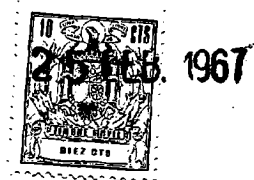
Condensado mixto IV

465 En un matraz provisto de agitador se disuelven 77,4 g. de ácido crotonico en 900 ml. de lejía de sosa cáustica 1N y, agitando, se añaden 108 g. de $Na_2S \cdot 9H_2O$. A la solución transparente obtenida se le añade, lentamente, agitando, una solución de 169,2 g. de tricloruro de butil-estaño en 900 ml. de agua. Se sigue agitando todavía durante una hora, se filtra con succión el producto de la reacción separado como precipitado blanco, se lava con agua para libertarlo de sal común y se seca. Se obtienen 178 g. de un polvo blanco.

470	Análisis: Sn	36,5%
	S	7,1%

Condensado mixto V

Se agitan 600 ml. de lejía de sosa cáustica 1N con 120 g. de ácido



326985

475 láurico y 72 g. de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$. A la mezcla se le añade a gotas, agitando cons-
 tantemente, una solución de 112,9 g. de tricloruro de butil-estaño, aumen-
 tando la temperatura de 22 a 31° C. Se agita todavía durante un corto tiem-
 po, se separa el producto de reacción semilíquido de la fase acuosa por
 480 extracción con cloroformo y se evapora el disolvente. Se obtienen como
 residuo 192 g. de los compuestos de mono-butyl-estaño en forma de una
 sustancia pastosa amarillenta.

Análisis: Sn 24,0%
 S 5,1%

Condensado mixto VI

485 Una solución acuosa de salicilato sódico obtenida mezclando 32,8 g.
 de ácido salicílico con 600 ml. de lejía de sosa cáustica 1N se agita en
 un matraz de vidrio con 144 g. de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 200 ml. de agua. A la so-
 lución transparente obtenida, con agitación continuada, se le añaden
 490 169,3 g. de tricloruro de butil-estaño disueltos en 900 ml. de agua, hacien-
 do la adición con lentitud. Los compuestos de monobutil-estaño se separan
 en forma de precipitado blanco que es filtrado con succión, libertado
 de sal común por lavado con agua y secado. Rendimiento, 186 g. de polvo
 blanco.

Análisis: Sn 34,6%
 S 8,9%

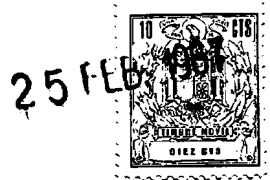
Condensado mixto VII

Se trabaja como en la preparación del condensado mixto VI pero, en
 lugar del ácido salicílico, se emplean 82,2 g. de ácido antranílico.
 Como producto de reacción se obtienen 183 g. de compuestos de monobutil-
 500 estaño en forma de un polvo blanco esponjoso.

Análisis: Sn 34,9%
 S 9,4%

Condensado mixto VIII

505 Por mezcla de 47,2 g. de ácido succínico con 800 ml. de lejía de
 sosa cáustica 1N se prepara una solución de succinato sódico, se añaden
 192 g. de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y a la solución transparente obtenida, agitando, se le
 añade lentamente una solución de 225,8 g. de tricloruro de butil-estaño en
 1.200 ml. de agua. Se sigue agitando todavía durante 1 hora a 60°C.,
 se filtra con succión el producto de monobutil-estaño separado en forma
 510 de un precipitado blanco, se lava con agua para libertarlo de sal común



326985

y se seca. Rendimiento, 191 g. de polvo blanco fino.

Análisis:	Sn	44,4%
	S	12,1%

Condensado mixto IX

515

Se procede como en la preparación del condensado mixto VIII, pero, en lugar del ácido succínico, se emplean 52,8 g. de ácido glutárico. Como producto de reacción se obtienen 199 g. de compuestos de monobutil-estaño en forma de polvo blanco.

Análisis:	Sn	43,8%
	S	12,1%

520

Condensado mixto X

En un matraz de vidrio se agitan 58,4 g. de ácido adípico, 400 ml. de lejía de sosa cáustica 2N, 192 g. de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 250 ml. de agua.

525

A la solución acuosa transparente obtenida de adipato disódico y sulfuro sódico se le añade con agitación constante una solución de 225,8 g. de tricloruro de butil-estaño en 1200 ml. de agua. La temperatura sube entonces de 20 a 31°C. y precipita una mezcla de compuestos de monobutil-estaño en forma de polvo blanco insoluble. Se sigue agitando todavía durante algún tiempo a 30°, se filtra luego el producto con succión, se lava con agua para libertarlo de sal común y se seca. Se obtienen 209,5 g. de un polvo fino blanco.

530

Análisis:	Sn	42,5%
	S	11,7%

Condensado mixto XI

535

A partir de 33,2 g. de ácido tereftálico y 400 ml. de lejía de sosa cáustica 1N se prepara una solución acuosa de tereftalato disódico, se mezcla ésta con 96 g. de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 180 ml. de agua y a la mezcla, lentamente, con agitación, se le añade una solución de 112,9 g. de tricloruro de butil-estaño en 600 ml. de agua. El producto de reacción precipita en forma de sedimento blanco. Se agita todavía durante una hora, se filtra con succión, se lava con agua para libertarlo de sal común y se seca. La mezcla de los compuestos de monobutil-estaño obtenidos forma un polvo blanco. Rendimiento, 112 g.

540

Análisis:	Sn	41,2%
	S	10,8%

545

25



326985

Condensado mixto XII

550 50,4 g. de ácido adípico, 800 ml. de lejía de sosa cáustica 1N y 192 g. de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ se agitan en un matraz de vidrio. A la solución acuosa transparente obtenida se le añade a gotas, con agitación, una solución de 192,2 g. de tricloruro de metil-estaño en 1200 ml. de agua. Aumentando la temperatura de 20 a 32° C., precipita una mezcla de compuestos de metil-estaño en forma de sedimento blanco. Se sigue agitando todavía durante una hora a 30°C., se filtra con succión, se elimina la sal común por lavado con agua y se seca. Se obtienen 168 g. de un polvo blanco y esponjoso.

555 Análisis: Sn 50,4%
S 13,8%

Condensado mixto XIII

560 Lo mismo que en el ejemplo 12, por mezcla de 50,4 g. de ácido adípico; 800 ml. de lejía de sosa cáustica 1N y 192 g. de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, se prepara una solución acuosa de adipato sódico y sulfuro sódico y, lentamente, con agitación, se le añaden 270,6 g. de tricloruro de n-octil-estaño. Con ligero aumento de la temperatura, precipita una mezcla de compuestos de mono-octil-estaño en forma de polvo blanco que, después de agitar brevemente, se filtra con succión, se lava para liberarla de sal común y se seca. Rendimiento, 242 g.

565 Análisis: Sn 35,8%
S 9,7%

Condensado mixto XIV

570 Se mezcla una solución de 11,4 g. de adipato disódico en 250 ml. de agua con 129,6 g. de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y, a la solución transparente obtenida, agitando, se le agrega una solución de 112,9 g. de tricloruro de butil-estaño en 600 ml. de agua. La temperatura aumenta de 20 a 35°C. y el producto de la reacción precipita como sedimento blanco, que es filtrado con succión, lavado con agua y secado. Se obtienen 91 g. de un polvo blanco esponjoso.

575 Análisis: Sn 49,9%
S 18,3%

Esta solicitud corresponde a las presentadas en Alemania el 21 de Mayo de 1.965 bajo los números F 46 113 IVc/39b y F 46 114 IVc/39b,

326985

25



580

se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES

585

1) Procedimiento de fabricación de masas de moldeo, estabilizadas contra la acción del calor y de la luz, a base de polímeros o copolímeros de cloruro de vinilo, que contienen compuestos de órgano-estaño, caracterizado porque las masas de moldeo contienen 0,05 a 5% de compuestos de órgano-estaño obtenidos por la reacción de trihaluros de órgano-estaño de la fórmula general $RS Hal_3$, en la cual R significa un resto orgánico con 1 a 20, preferiblemente con 1 a 8 átomos de carbono, y Hal significa cloro, bromo o yodo, con una cantidad, equivalente respecto al halógeno, de una mezcla de sulfuro alcalino y a) mercáptidos alcalinos alifáticos o b) sales alcalinas de ácidos mono- o poli-carboxílicos.

590

595

2). "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE MASAS DE MOLDEO, ESTABILIZADAS CONTRA LA ACCION DEL CALOR Y DE LA LUZ, A BASE DE POLIMEROS O COPOLIMEROS DE CLORURO DE VINILO QUE CONTIENEN COMPUESTOS DE ORGANO-ESTAÑO".

Esta Memoria consta de veinte hojas foliadas y mecanografiadas por un sólo lado de sus caras.

Madrid, 20 de Mayo de 1.966