

25



335169

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de BILLITON-M & T CHEMISCHE INDUSTRIE N.V., entidad holandesa, establecida en 19, Louis Couperuslein, La Haya, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES DE POLIMEROS ORGANICOS QUE CONTIENEN HALOGENOS, ESTABLES AL CALOR"

=====

Este invento se refiere a un método para estabilizar polímeros que contienen halógeno, incluyendo poli (cloruro de vinilo), y a nuevas composiciones estabilizadas de polímeros que contienen halógeno.

5

Tal como es bien conocido para los técnicos en la materia, diversos polímeros orgánicos que contienen halógeno particularmente polímeros de halogenuro de vinilo, que incluyen homopolímeros de cloruro de vinilo y copolímeros de cloruro de vinilo con otros monómeros, se pueden degradar cuando son sometidos al calor durante un extremo

10



periodo de tiempo, tal como se evidencia por el oscurecimiento de la resina y por un aumento de la fragilidad. Estos defectos pueden hacer a la resina inapropiada para muchas utilizaciones, ya que el oscurecimiento produce un aspecto feo y desagradable, y la fragilidad aumentada puede originar fallos mecánicos. Hasta ahora se han empleado una gran variedad de materiales para estabilizar polímeros que contienen halógeno. Muchos de estos aditivos han alcanzado un cierto grado de éxito para estabilizar resinas que contienen halógeno contra la acción degradante del calor, pero existen muchas aplicaciones en las que se desea un grado de estabilidad frente al calor mayor que el que ha sido posible obtener con facilidad hasta ahora.

Es particularmente característico de los sistemas estabilizadores de la técnica anterior el hecho de que no evitan completamente el deterioro de resinas o polímeros, incluyendo el poli-(cloruro de vinilo), durante el periodo en que las resinas y la composición estabilizadora pueden ser mantenidas en la amasadora caliente en la que son mezcladas. Durante este periodo, que puede ser de 5 a 30 minutos o superior, los diversos ingredientes, incluyendo por ejemplo pigmentos plastificantes estabilizadores, lubricantes, etc, pueden ser mezclados con la resina, y la mezcla puede ser sometida a la influencia de calor y presión para formar una mezcla sustancialmente homogénea. Durante este periodo de fuerte calentamiento (típicamente a 175°C o más) la resina puede deteriorarse mucho más rápidamente que bajo las condiciones normales de elaboración o manipulación. Así, el producto que procede del mezclador - amasador Banbury o extrusor puede ser

335 169

25 MAR



ser más oscuro que lo que es deseable.

Los técnicos en la materia han intentado hasta ahora eliminar este deterioro, que resulta del calor, por adición de diversos materiales, incluyendo estabilizadores auxiliares frente al calor. Se ha encontrado, sin embargo, que la presencia de estos materiales adicionales da como resultado efectos secundarios indeseables que pueden modificar de manera insatisfactoria las propiedades deseadas de la resina o polímero. Correspondientemente, no ha sido posible hasta ahora preparar composiciones de resina que puedan ser estabilizadas, de manera totalmente satisfactoria, contra el efecto deteriorante del calor.

Es un objeto de este invento crear un método para estabilizar composiciones de resinas o polímeros orgánicos, que contienen halógeno, particularmente polímeros de halogenuro de vinilo, contra el deterioro por el calor. Es otro objeto de este invento crear nuevos polímeros estabilizados que contienen halógeno. Otros objetos resultarán evidentes para los técnicos en la materia. por lectura de la descripción que sigue.

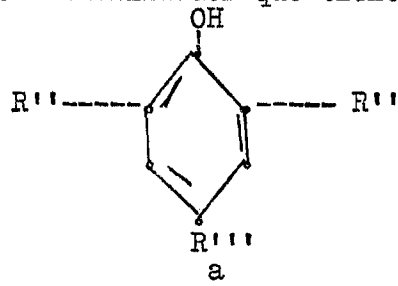
De acuerdo con determinados aspectos suyos, el procedimiento de este invento para preparar una composición estabilizada contra el efecto deteriorante del calor, comprende añadir a un polímero que contiene halógeno una cantidad estabilizadora de un primer estabilizador que tiene la fórmula $(RS_nX_{1,5n})$ en que R está seleccionado del grupo que consiste en alcohilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, arilo, alcohilarilo, aralcohilo y cicloalcohilo, X está seleccionado del grupo que consiste en oxígeno y

335 169



azufre y mezclas de 1 a 10 partes de oxígeno con 10-1 partes de azufre, y n es un número entero de 2 a 1000; y un segundo estabilizador que tiene la fórmula

5



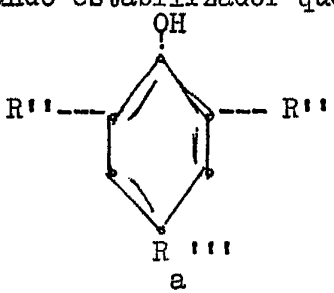
10

en la que R'' es un alcoholo ramificado que contiene menos de aproximadamente de 10 átomos de carbono, R''' es un alcoholo que contiene menos de aproximadamente 10 átomos de carbono, y a es un número de 0 a 1.

15

Ségún otros de sus aspectos, el procedimiento de la invención para preparar un nuevo polímero que contiene halógeno, estabilizado contra los efectos de deterioro del calor, comprende añadir a una resina que contiene halógeno una cantidad estabilizadora de: un primer estabilizador que tiene la fórmula $(RSnX_{1,5n})$, donde R se elige del grupo que consta de alcoholo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, arilo, alcarilo, aralcoholo y cicloalcoholo, y X se elige del grupo que consta de oxígeno y azufre, y mezclas de 1 a 10 partes de oxígeno con de 10 a 1 partes de azufre, y n es un entero de 2 a 1000; un segundo estabilizador que tiene la fórmula:

25



30

donde R'' es un alcoholo ramificado que contiene menos

335 169



de aproximadamente 10 átomos de carbono, R^{111} es un alcoholo que contiene menos de aproximadamente 10 átomos de carbono, y a es un número de 0 a 1; y un tercer estabilizador $R^* Sn (SR^* *)$, donde R^* puede ser un radical hidrocarbonado elegido del grupo que consta de alcoholo, cicloalcoholo, aralcoholo, alcarilo y arilo, R^{**} puede ser un resto de un ácido carboxílico, un resto de un éster de ácido carboxílico, o un radical elegido del mismo grupo que R' , y a es un entero de 1 a 3.

Los polímeros o resinas que pueden ser estabilizados practicando este invento, pueden ser polímeros orgánicos que contienen halógeno, típicamente los que contienen átomos de cloro unidos a la cadena de polímero. Estos polímeros pueden ser homopolímeros, incluyendo polímeros del tipo de poli (cloruro de vinilo), por ejemplo poli (cloruro de vinilo), poli (cloruro de vinilideno), etc. Pueden incluir también copolímeros formados por la copolimerización de cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno con otros monómeros etilénicamente insaturados.

Los monómeros etilénicamente insaturados pueden ser compuestos que contengan dobles enlaces de carbono a carbono polimerizables, y pueden incluir acrilatos tales como ácido acrílico, acrilato de etilo, acrilonitrilo, etc.; monómeros de vinilo tales como estireno, acetato de vinilo, etc.; maleatos tales como ácido maleico, anhídrido maleico, ésteres de maleato, etc. Por razones de conveniencia, se hará referencia en lo que sigue a polímeros de cloruro de vinilo. Los polímeros pueden ser "rígidos" o "flexibles". Cuando se emplean polímeros "rígidos", estos pueden incluir modificadores de propiedades de impacto,

335 169



5 pigmentos y/o materiales de carga, lubricantes, etc., además de la resina y el estabilizador. Cuando se emplean polímeros "flexibles", pueden incluir plastificante (primario y secundario), pigmentos y/o materiales de carga, lubricantes, etc, además de la resina y el estabilizador.

Los polímeros de cloruro de vinilo pueden contener también plastificantes tales como ftalato de dioctilo; agentes lubricantes tales como ácido esteárico; pigmentos; materiales de carga; etc.

10 El primer estabilizador que se puede utilizar en ciertos aspectos de este invento puede tener la fórmula $(R\text{SnX})_{1,5n}$. En este compuesto, R puede ser un radical hidrocarbonado seleccionado preferiblemente del grupo que consiste en alcoholo, cicloalcoholo, aralcoholo, arilo, alcoholilarilo, incluyendo dichos radicales cuando están sustituidos de forma inerte. Cuando R es alcoholo, puede ser típicamente alcoholo de cadena recta o alcoholo ramificado, incluyendo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, ter-butilo, n-amilo, neopentilo, 20 isocamilo, n-hexilo, isohexilo, heptilos, octilos, decilos, dodecilos, tetradecilo, octadecilo, etc. Alcoholes preferidos incluyen alcoholes inferiores es decir que tienen menos de aproximadamente 8 átomos de carbono, es decir octilos e inferiores. Cuando R es cicloalcoholo, puede ser típicamente ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, 25 ciclooctilo, etc. Cuando R es aralcoholo, puede ser típicamente bencilo, beta-fenil-etilo, gamma-fenil-propilo, beta-fenil-propilo, etc. Cuando R es arilo, puede ser típicamente fenilo, naftilo, etc. Cuando R es alcohol-arilo, puede ser típicamente toliilo, ililo, p-etil-fenilo, p-nonil 30

335 169

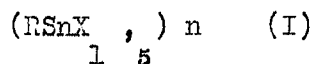


fenilo, etc. R puede estar sustituido de forma inerte, por ejemplo puede llevar un sustituyente no reactivo tal como alcoholo, arilo, cicloalcoholo, aralcoholo, alcohola rilo, éter, etc. Alcoholes sustituidos típicos incluyen 2-etoxi- etilo etc. Cicloalcoholos sustituidos incluyen 4-metilciclohexilo, etc. Arilos inertemente sustituidos incluyen anisilo, bifenilo, etc. Aralcoholos inertemente sustituidos incluyen clorobencilo, p-fenilbencilo, p-metilbencilo, etc. Alcoholarilos inertemente sustituidos incluyen 2,6-di-ter-butyl-4-metilfenilo, etc.

El primer estabilizador que se puede utilizar en ciertos aspectos de este invento puede ser un ácido tios tanónico o un ácido estannico, por ejemplo o ácido alcoholitios tanónico (también citado como ácido alcohol tios-tannico), ácido aralcohol-tio-estannico, ácido alcohol-aril tios-estannico, etc.; y de forma similar para los ácidos estannicos (es decir estannicos). Por razones de conveniencia, se empleará el termino estannico en lugar del término estannico.

Acidos estannicos y ácidos tio-estannicos polímeros pueden incluir los productos de condensación de ácido estannico y ácido tio-estannico respectivamente, teniendo los productos grados de condensación de 2 a aproximadamente 1000 y preferiblemente 2-100.

Estos compuestos pueden estar representados por la fórmula:



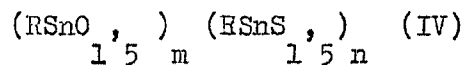
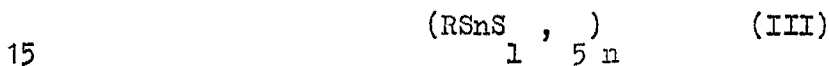
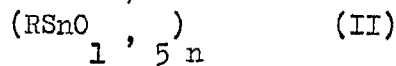
en la que X es oxígeno, azufre, y mezclas de 1 a 10 partes de oxígeno con 10 a 1 partes de azufre, es decir mez-

335 169



clas que contienen estos elementos en una proporción en peso entre 1:10 y 10:1, y n puede ser 2-1000, preferiblemente 2-100.

5 Los ácidos alcohol estannoicos polímeros pueden corresponderse con la fórmula II siguiente, y los ácidos alcohol tio estannoicos polímeros pueden corresponderse con la fórmula III siguiente. En los productos de condensación conjunta, unidades por ejemplo del ácido alcohol estannoico pueden alternarse con unidades por ejemplo de
10 ácido alcohol-tio-estannoico de acuerdo con la fórmula IV dada seguidamente, en cuyo caso m y n pueden ser cada una 2-1000, preferiblemente 2-100.



El grupo R de los ácidos estannoicos o ácidos tioestannoicos polímeros puede incluir preferiblemente grupos alcohol que contengan 1-20 átomos de carbono, y preferiblemente 4 átomos de carbono. Pueden ser eficaces otros ácidos estannoicos incluyendo ácido aril estannoicos y ácidos cicloalcohol-estannoicos y ácidos aril-tio-estannoicos y ácidos cicloalcohol-tio-estannoicos polímeros; pero se prefieren los compuestos alcohólicos.

25 Las composiciones anteriores pueden ser preparadas por ejemplo por la reacción de RSnCl_3 , típicamente tricloruro de butil-estaño, con agentes hidrolizantes alcalinos, tales como amoníaco, hidróxido de sodio, etc. para producir por ejemplo $\left(\text{RSnO} \begin{matrix} \cdot \\ 1 \end{matrix} \begin{matrix} \cdot \\ 5 \end{matrix} \right)_n$, o con sulfuro de sodio, Na_2S , para producir por ejemplo, $\left(\text{RSnS} \begin{matrix} \cdot \\ 1 \end{matrix} \begin{matrix} \cdot \\ 5 \end{matrix} \right)_n$ en que n puede

335 169



ser tal como se define anteriormente. Si RSnCl_3 es hecho reaccionar por ejemplo en medio acuoso con una cantidad de sulfuro menor de la equivalente, el producto puede ser $(\text{RSnO}_{1,5})_m$ $(\text{RSnS}_{1,5})_n$, conteniendo oxígeno y azufre.

5

Los compuestos preferidos pueden ser los que tiene la fórmula $(\text{RSnS}_{1,5})_n$ en que el grupo R es un grupo alcoholo inferior, y más preferiblemente butilo. Preferiblemente también, los compuestos empleados pueden ser aquellos en que n puede ser aproximadamente 2-100.

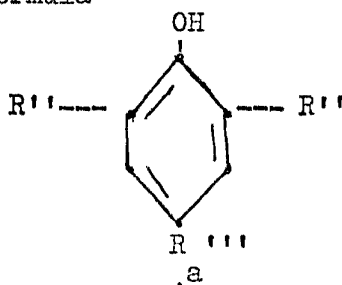
10

Los primeros estabilizadores preferidos pueden incluir típicamente: ácido metil tio-estannico $(\text{CH}_3\text{SnS}_{1,5})_n$ en que n puede ser 2-1000, ácido butil tio-estannico $(\text{C}_4\text{H}_9\text{SnS}_{1,5})_n$ en que n puede ser 2-1000; ácido n-octil tio-estannico $(\text{n-C}_8\text{H}_{17}\text{SnS}_{1,5})_n$ en que n puede ser 2-1000.

15

El segundo estabilizador que se puede utilizar en la práctica de este invento puede ser un compuesto de la fórmula

20

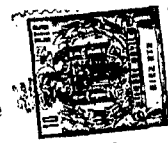


25

en que R'' es un radical alcoholo ramificado que contiene menos de aproximadamente 10 átomos de carbono. R'' puede ser, por ejemplo, isopropilo, ter-butilo, sec-butilo, isobutilo, sec-amilo, ter-amilo, isoamilo y los correspondientes radicales hexilo radicales ramificados heptilo,

30

335 169



5 octilo nonilo. etc. Preferiblemente, ambos radicales R'' pueden ser iguales. Los radicales R'' preferidos pueden ser radicales alcohilo ramificados que contengan 3-5 átomos de carbono, por ejemplo radicales propilo, butilo y amilo ramificados. El radical ter-butilo puede ser muy preferido.

10 El radical R''' puede ser un radical alcohilo que contenga menos de aproximadamente 10 átomos de carbono. El radical R''' puede ser un radical alcohilo de cadena ramificada que puede ser igual o diferente a los radicales alcohilo ramificados R''. R''' puede ser también un radical alcohilo de cadena recta, tal como metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-amilo, n-hexilo, n-heptilo n-octilo, n-nonilo. etc. Preferiblemente, R''' puede ser alcohilo que contenga 1-4 átomos de carbono, por ejemplo metilo, etilo, pro-pilo y butilo. a puede ser de 0 a 1.

15 Segundos estabilizadores típicos, que entran dentro de la descripción anterior, incluyen 2,6-di-teramil-p-cresol; 2,6-di-ter-butyl-p-cresol; 2,6-di-isopropil-4-etil fenol; 2,6-di-ter-butyl-4-nonilfenol; 2,4,6 tri-ter-butylfenol; 2,6-diisoamil-4-etil-fenol; 2,6di-teramil-4-n-amilfenol; 2,6-disovutil-p-cresol; 2,6-di-sec-butyl-4-n-propil fenol; 2,6-di-ter-butyl-fenol; 2,6-di-isopropil feno; 2,6-di-ter-amil fenol; 2,6-di-isobutil fenol, etc. Segundos estabilizadores preferidos pueden incluir: 2,6-di-ter-butyl-p-cresol; 2,4,6-tri-isopropil fenol; 2,6-di-ter-butyl fenol.

25 El tercer estabilizador que puede hallar uso en la práctica de la invención puede ser un compuestos de fórmula $R^* \underset{a}{S_n} (SR^{**})_{4-a}$, donde a es un entero igual a

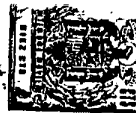
335.169



1, 2 ó 3. En esta fórmula R* puede ser un radical hidro-
carbonado elegido del grupo que consta de alcoholo, ci-
cloalcoholo, aralcoholo, alcarilo y arilo. R** se puede
elegir del mismo grupo que R* , o puede ser también un
5 resto de ácido carboxílico, -R' 'COOH, o un resto de
un éster de ácido carboxílico, -R' 'COOR' ' '. En es-
tas fórmulas, R' ' ' y R' ' ' se pueden elegir del mismo
grupo del que se elegie R, con la estipulación de que
R' ' ' sea divalente, debido a la separación de un átomo
10 de hidrógeno. Cuando R** es un resto de un ácido carboxi-
lico, el residuo se puede ciclar (o polimerizar-ciclar),
tal como lo tipifica el compuesto beta-mercaptopropionato
de dibutil-estaño, debido a la presencia del número adecua-
do (5 a 8) de átomos que se pueden ciclar. Se puede em-
15 plear la bis-omega-carboxilauril-mercaptida de dibutil-es-
taño. Entres los terceros estabilizadores típicos se pue-
den incluir el tris-(iso-octil-mercaptoacetato) de butil-
estaño y la lauril-mercaptida de tributil-estaño. Los ter-
ceros estabilizadores preferidos pueden ser los R* Sn(SR**
2 2

20 Entres los terceros estabilizadores preferidos
típicos se pueden incluir la bis-lauril-mercaptida de di-
butil-estaño, bis-octil-mercaptida de dibutil-estaño, bis-
bencil-mercaptida de dibutil-estaño-, bis-xilil-mercaptida
de dibutil-estaño, bis-ciclohexil-mercaptida de dibutil-es-
15 taño, bis-fenil-mercaptida de dibutil-estaño, bis-lauril-
mercaptida de dioctilo, bis-octil-mercaptida de dioctilo,
bis-bencil-mercaptida de dioctilo, bis-xilil-mercaptida
de dioctilo, bis-ciclohexil-mercaptida de dioctilo, bis-
laurilmercaptida de dicitclohexil-estaño, bis-lauril-mer-
20 captida de dimetil-estaño, bis-bencil-mercaptida de dimetil

335 169



estaño, bis-ciclohexilmercaptida de dimetil-estaño xilil-
bis-mercaptida de dimetil-estaño, bis-omega-carboxil-lau-
ril-mercaptida de dibutil-estaño, beta-mercaptopropionato
de dibutil-estaño, beta mercaptopropionato de dioctil-
5 estaño, bis-iso-octilmercaptoacetato de dibutil-estaño,
bis-iso-octilmercaptoacetato de dioctil-estaño, bis-iso-
octilmercaptoacetato de dicitclohexil-estaño, bis-iso-oc-
tilmercaptoacetato de dimetil-estaño, bis-iso-octilmercap-
toacetato de difenil-estaño, bis-laurilmercaptoacetato de
10 dibutil-estaño, bis-bencilmercaptoacetato de dibutil-esta-
ño, bis-ciclohexilmercaptoacetato de dibutil-estaño.

El tercer estabilizador preferido puede ser el
bis-iso-octilmercaptoacetato de dibutil-estaño.

15 El primero, segundo y tercer estabilizadores pue-
den estar presentes en cantidades estabilizadoras. Típica-
mente, el primer estabilizador, $(R\text{SnX})_{1,5n}$, se puede usar
en cantidad de 0,1 a 10 partes en peso por 100 partes en
peso de resinas que contienen halógeno, típicamente de clo-
ruro de vinilo. Se puede usar preferiblemente en cantidad
20 de 0,25 a 2 preferiblemente 0,3 partes por 100 partes de
resina que contiene halógeno.

Típicamente, el segundo estabilizador se puede
emplear en cantidad de 0,01 a 2 partes en peso por 100 par-
tes en peso de resina que contiene halógeno. Preferiblemen-
25 te, la cantidad usada puede ser de aproximadamente 0,01 a
0,5 por ejemplo 0,06 partes por 100 partes en peso de resi-
na que contiene halógeno.

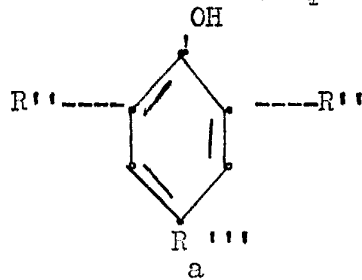
Típicamente, el tercer estabilizador puede estar
presente en cantidad de 0,01 a 5 partes por 100 partes en
30 peso de resina que contiene halógeno. Preferiblemente, la

335 169



cantidad usada puede ser de 0,05 a 3, por ejemplo 0,8 partes por 100 partes de resina que contiene halógeno.

Así, las composiciones preferidas de polímero de cloruro de vinilo términoamente estable, de la invención, pueden comprender 100 partes en peso de un polímero de cloruro de vinilo; una cantidad estabilizadora, típicamente de 0,1 a 10 partes de un primer estabilizador que tiene la fórmula. $(R\text{SnS})_{1,5n}$, onde R se elige del grupo que consta de alcoholo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, arilo, alcarilo, aralcoholo y cicloalcoholo; una cantidad estabilizadora, típicamente de 0,01 a 2 partes, de un segundo estabilizador que tiene le fórmula:



donde R'' es un alcoholo ramificado que contiene menos de aproximadamente 10 átomos de carbono, R''' es un alcoholo que contiene menos de aproximadamente 10 átomos de carbono, y a es un número de 0, a 1; y un tercer estabilizador, $R^* \text{Sn}(\text{SR}^{**})_{4-a}$, donde R* puede ser un radical hidrocarbonado elegido del grupo que consta de alcoholo, cicloalcoholo, aralcoholo, alcarilo y arilo. R** puede ser un resto de un ácido carboxílico, un resto de un éster de un ácido carboxílico, o un radical elegido del mismo grupo que R*, y a es un entero de 1 a 3.

Las nuevas composiciones estables a la luz y al calor, de la invención, se pueden formular por técnicas tales como molienda, mezclado en seco, mezclado en

335 169



Danbury, o cualquier otra técnica de formulación corrientemente empleada.

Uno de los métodos de formulación que puede ser particularmente conveniente implica la formación de una composición estabilizadora que contiene el primer estabilizador, el segundo estabilizador y el tercer estabilizador. Esta composición estabilizadora se puede añadir más tarde a, y mezclar íntimamente con, el polímero de cloruro de vinilo. Cuando se emplea esta técnica, la composición estabilizadora puede comprender típicamente cantidades estabilizadoras de los estabilizadores, típicamente de 0,1 a 10 partes en peso del primer estabilizador, de 0,01 a 2 partes en peso del segundo estabilizador, y de 0,01 a 5 partes del tercer estabilizador. Preferiblemente, puede comprender aproximadamente de 0,25 a 2, por ejemplo 0,3, partes del primer estabilizador, y aproximadamente de 0,1 a 0,5, por ejemplo 0,06, partes del segundo estabilizador, y aproximadamente de 0,05 a 3 por ejemplo 0,8, partes del tercer estabilizador.

Sea cual sea la técnica de formulación empleada, será deseable dispersar de forma sustancialmente total y uniforme el primer estabilizador, segundo estabilizador y tercer estabilizador en toda la composición de polímero de cloruro de vinilo.

Una característica de los nuevos sistemas estabilizadores de la invención es que permite conseguir polímeros y resinas estabilizados que contienen halógeno, particularmente polímeros de haluro de vinilo tales como cloruro de vinilo, caracterizados por su resistencia al efecto de deterioro del calor. Los grados de estabiliza-

2.5 MAR



ción conseguidos en tales sistemas pueden ser considera
blemente mayores que los que se podían conseguir antes
con cualquier sistema estabilizador de la técnica ante
rior.

5 Debido a las extraordinarias propiedades de
este nuevo sistema estabilizador es posible efectuar la
estabilización con menores cantidades, y obtener así un
sistema más eficaz sobre la base de coste-comportamiento.

10 Para señalar claramente las nuevas caracteris-
ticas de la invención y para ilustrar los inesperados y
extraordinarios resultados que se pueden conseguir por
la práctica de la invención, se pueden presentar los
siguientes ejemplos ilustrativos, donde todas las partes
son en peso, a no ser que se indique otra cosa.

15 En estos ejemplos, el polímero de cloruro de
vinilo, rígido, empleado fué uno que tenía una densidad
relativa igual a 1,40, una dureza "D" en durómetro Shore
igual a 80, y un límite elástico de aproximadamente 495
kg/cm², vendido bajo el nombre registrado Geon 103 EP
20 (o un equivalente).

 El primer estabilizador ilustrativo empleado
fué ácido butiltioestannoico, que tenía un índice n igual
a 4,5 . Los segundos estabilizadores empleados en estos
ensayos ilustrativos fueron (a) 2,6-di-terc-butil-p-cre-
25 sol, (b) 2,6-di-terc-butilfenol, y (c) 2,2'-metilén-bis-
(4-metil-6-terc-butilfenol). Los terceros estabilizado-
res usados en estos ejemplos fueron el bis-iso-octilmer-
captoacetato de dibutil-estaño, bis-iso-octilmercaptoace-
tato de dimetil-estaño, bis-lauril-mercaptida de dibutil-
30 estaño, bis-iso-octilmercaptoacetato de di-n-octil-estaño,

335 169



beta-mercaptopropionato de dibutil-estaño.

5 Las composiciones elegidas se mezclaron íntima-
mente, poniendo el policloruro de vinilo en un molino di-
ferencial de 2 rodillo, que se calentó con aceite hasta
una temperatura de 163 a 205°C, junto con la cantidad in-
dicada de primero, segundo y tercer estabilizadores, y se
molió la mezcla durante aproximadamente 5 min. Se formó
alrededor de uno de los rodillos una banda continua de la
composición. Esta banda se cortó, y la composición se re-
10 tiró del rodillo caliente en forma de hoja continua. Se
cortaron unos cuadrados de este material, que medían 2,54
x 2,54 cm, para ensayos de estabilidad térmica.

15 Para el ensayo de estabilidad térmica, los cua-
drados se pusieron en un horno de aire, regulado para man-
tener una temperatura de 190°C. Las muestras de cada com-
posición se retiraron del horno a intervalos de 15 min, y
se clasificaron visualmente respecto al cambio de color y
degradación, según la escala siguiente:

- 20 7 = transparente, incoloro
- 6 = blancuzco
- 5 = muy ligero grado de amarilleamiento
- 4 = color amarillo definido
- 3 = color amarillo pardo intenso
- 25 2 = color pardo intenso
- 1 = color pardo oscuro a negro

El periodo de tiempo, en min, requerido para al-
canzar un valor de 3 o menos, se registró como índice de
estabilidad térmica.

30 En el Ejemplo 1 que se indica seguidamente, el

335 169



polímero de cloruro de vinilo fue ensayado sin añadir ningún estabilizador, y de esta manera puede servir como testigo. En el Ejemplo 2 testigo, se añadió el primer estabilizador, ácido butil-tio-estannoico con un valor de \underline{n} de 4,5, en una cantidad de 0,55 partes; y no estaba presente ningún segundo estabilizador. En el Ejemplo 3 testigo, el segundo estabilizador era 2,6-di-ter-butyl-p-cresol; y no estaba presente ningún primer estabilizador. El segundo estabilizador del Ejemplo 3 estaba presente en la cantidad de 0,55 partes por 100 partes de polímero de cloruro de vinilo.

En el ejemplo 4 experimental, efectuado de acuerdo con la práctica de este invento, se añadieron 0,35 partes del primer estabilizador, que es ácido butil tio-estannoico con un valor de \underline{n} de 4,5 y 0,20 partes del segundo estabilizador, que es 2,6-di-ter-butyl-p-cresol, a 100 partes del polímero de cloruro de vinilo.

Los resultados de los ensayos de estabilidad al calor están presentados en la Tabla I. En esta tabla igual que en toda la memoria, el Valor de Estabilidad al Calor es abreviado como VEC, y está representado en minutos. El color registrado puede ser el color después de haber sido mezclados a fondo la resina y un aditivo en la amasadora y corresponde al color en el momento cero.

25

TABLA I

<u>Ejemplo</u>	<u>V.E.C.</u>	<u>Color</u>
1	-0-	2
2	-0-	3 +
3	-0-	4
4	30 minutos	7

30

335 169

25

Tal como es evidente a partir de la Tabla I, la resina del Ejemplo 1 testigo, a la que no se había añadido estabilizado, tenía una calificación de color de 2, indeseable (al final de solamente 1 minuto de amasado.

5 Las muestras de los ejemplos 2 y 3, después de 4 minutos y 3 minutos de amasado, tenían calificaciones de color de 3 + y 4, respectivamente en cuyo momento se adhirieron a la amasadora. Resulta de esta manera evidente que el color de estas muestras de resina se había alterado y habían

10 resultado adheridas a la amasadora durante el amasado normal. En contraste, la muestra del Ejemplo 4, preparada de acuerdo con el procedimiento de este invento, resultó inesperadamente que tenía una calificación de color de 7, después de 5 minutos de amasado. Resulta de esta manera

15 evidente que a lo largo del amasado durante el tiempo de amasado normal, la muestra del ejemplo 4 estaba caracterizada por una resistencia sobresalientemente alta al deterioro por el color.

Además, se observará que el valor de estabilidad al calor de las resinas de los ejemplos 1, 2 y 3 era inesperadamente de 0,0 y 0. En contraste, el valor de estabilidad al calor de la muestra del Ejemplo 4 era inesperadamente de 30 minutos el cual era sustancialmente mayor que el de la resina que no había sido estabilizada y sustancialmente mayor que los valores de estabilidad al calor de

20 la resinas testigos de los Ejemplos 1, 2 y 3.

Correspondientemente, resultará evidente para los técnicos en la materia que la práctica del nuevo procedimiento de este invento permite lograr resinas polímericas, caracterizadas por un grado extremadamente alto

30

335 169



de estabilidad al calor.

Es un aspecto particular de los nuevos sistemas estabilizadores de este invento, el hecho de que están caracterizados inesperadamente por una sobresalientemente superior estabilidad dinámica en amasadora. La estabilidad dinámica amasadora puede ser medida de manera normalizada colocando 100 partes de resina, juntamente con los aditivos a ensayar en cantidad prefeterminada, sobre una amasadora diferencial de dos rodillos que estaba calentada hasta una temperatura de 176°C. La mezcla puede ser amasada entonces de forma continua durante un periodo indefinido de tiempo. La resina amasada puede ser observada cada 5 minutos, y ensayada para determinar si se adhiere o no a la amasadora. Esto se puede observar intentando separar porciones de la resina desde la amasadora con una espátula. Cuando la resina ya no puede ser separada del rodillo calentado, se dice que se ha adherido, y el momento en que esto ocurre puede ser registrado como el tiempo de estabilidad dinámica en amasadora.

Las muestras de los ejemplos 1 a 4 fueron sometidas al ensayo de estabilidad dinámica en amasadora y se observaron los siguientes resultados.

TABLA II

<u>Ejemplo</u>	<u>Estabilidad dinámica en amasadora</u>
1	1 minuto
2	4
3	3
4	14

335 169



Tal como resultará evidente de la inspección de la Tabla II, la Estabilidad Dinámica en Amasadora de la muestra testigo, que no tenía estabilizador presente, era de 1 minuto. La estabilidad dinámica en amasadora de las muestras de los ejemplos 2 y 3, que contenían, respectivamente, el primer estabilizador o el segundo estabilizador, era de 4 y 3 minutos respectivamente. La muestra del ejemplo 4, preparada de acuerdo con este invento, resultó tener un valor de estabilidad dinámica en amasadora de 14 minutos, lo cual, tal como es evidente, es sobresalientemente mejor que los valores correspondientes para los ejemplos 1, 2 y 3 testigos.

Otros ejemplos ilustrativos de sistemas estabilizadores preferidos, que pueden entrar dentro del alcance del invento y permitir alcanzar propiedades próximas a las anteriormente citadas, pueden incluir los siguientes:

- A.- 100 partes de homopolímero de cloruro de vinilo; 3 partes de ácido butil tio-estannoico y 0,1 partes de 2,6-di-ter-butyl-p-cresol.
- B.- 100 partes de copolímero de cloruro de vinilo y acetato de vinilo; 4 partes de ácido butil tio-estannoico, y 0,5 partes de 2,4,6-tri-isopropil fenol.
- C.- 100 partes de homopolímero de cloruro de vinilideno, 3 partes de ácido butil tio-estannoico y 0,4 partes de 2,6-di-isobutil-4-etil-fenol;
- D.- 100 partes de homopolímero de cloruro de vinilo; 4 partes de ácido butil tio-estannoico y 0,2 partes de 2,6-di-isoamil-4-n-propil fenol;
- E.- 100 partes de homopolímero de cloruro de vinilo; 2 partes de ácido octil tio-estannoico y 0,1 partes de 2,4,6-tri-ter-butyl fenol.

335 169



F.- 100 partes de homopolímero de cloruro de vinilo; 3 partes de ácido ciclohexil tio-estannico y 0,3 partes de 2,6-di-ter-butyl-4-nonil fenol.

5 En el Ejemplo 5A, como se indica más adelante , se ensayaron 100 partes del polímero de cloruro de vinilo sin adición de ningún estabilizador, por lo que puede servir como control. En el Ejemplo 5B de control, se añadió el primer estabilizador, ácido butiltioestannico que tenía un valor de n igual a 4,5, en cantidad de 1,2 partes, y no
10 hubo otro estabilizador presente. En el Ejemplo 5C de control, el segundo estabilizador fué 2,6-di-terc-butyl-p-cresol, presente en cantidad de 1,2 partes, y no hubo otro estabilizador presente. En el Ejemplo 5D de control, el tercer estabilizador fué bis-iso-octilmercaptoacetato de dibutil-estaño, presente en cantidad de 1,2 partes, y no
15 hubo otro estabilizador presente. En el Ejemplo 5E estuvieron presentes los tres estabilizadores siguientes:

	Acido butiltioestannico	0,3 partes
	2,6-di-terc-butyl-p-cresol	0,1 partes
20	bis-iso-octilmercaptoacetato de dibutil-estaño	<u>0,8 partes</u>
	Total de estabilizador	1,2 partes

Los resultados de los ensayos de estabilidad térmica se presentan en la siguiente Tabla III.

25

TABLA III

<u>Ejemplo</u>	<u>Indice de estabilidad térmica, min</u>	<u>Color después de moler</u>
5A	No hubo estabilidad térmica. Se pegó al molino al cabo de 1 min.	2
5B	15	4
30 5C	No hubo estabilidad térmica. Se pegó al molino al cabo de 4 min.	4
5D	30	6
5E	60	7

335 169



Por la Tabla III será evidente que el Ejemplo 5E, preparado según la invención, es extraordinariamente superior a los Ejemplos de control 5A a 5D. Tiene un índice de estabilidad térmica igual a 60 min, que es más del doble de los controles. Así, la nueva composición será eficaz durante un periodo de tiempo doble que el mejor sistema de control de la técnica anterior. Además, se observa que el color después de moler es igual a 7, lo que es superior a los controles, en los que es 2,4, 4 y 6.

5)

10

En otros ejemplos se determinaron los índices de estabilidad térmica y el color después de moler, para otros sistemas preferidos, utilizando otros estabilizadores, de forma siguiente:

EJEMPLO 6

15

Polímero de cloruro de vinilo	100 partes
Acido butiltioestannico	0,35
2,6-di-terc-butyl-p-cresol	0,06
bis-lauril-mercaptida de dibutil-estañol	1,00

Polímero de cloruro de vinilo marca Diamond 40.

20

EJEMPLO 7 (control)

Polímero de cloruro de vinilo	100 partes
bis-lauril-mercaptida de dibutil-estaño	1,4

Polímero de cloruro de vinilo marca Diamond 40

25.

Los resultados de los ensayos de estabilidad se presentan en la siguiente Tabla 2.

TABLA IV

Ejemplo	Indice de estabilidad térmica, min	Color después de moler
6	90	7
7	60	4

30



5 Por la Tabla IV será evidente que el índice de estabilidad térmica del nuevo sistema estabilizado es 50% mayor que el del control del Ejemplo 7, y el color después de moler del control fué igual a 4, color definidamente amarillo, mientras que el del compuesto experimental fué 7, transparente, incoloro.

10 Se pueden efectuar ensayos adicionales con un polímero diferente de cloruro de vinilo, es decir, un polímero que tiene una densidad relativa igual a 1,40 una dureza "D" en durómetro Shore igual a 80, y un límite elástico de aproximadamente 495 kg/cm^2 , vendido bajo el nombre registrado de Diamond-450. Las formulaciones se pueden preparar como se indica a continuación, y el índice de estabilidad térmica y el color después de moler se determinan como antes.

EJEMPLO 8 (control)

Polímero de cloruro de vinilo	100
bis-iso-octilmercaptoacetato de di-n-octil-estaño	1,44
Índice de estabilidad térmica	45 min
Color después de moler	7

EJEMPLO 9 (control)

Polímero de cloruro de vinilo	100
2,6-di-terc-butyl-p-cresol	1,46
bis-iso-octilmercaptoacetato de di-n-octil-estaño	0,74
Índice de estabilidad térmica	30 min
Color después de moler	6

335 169



EJEMPLO 10 (control)

	Polímero de cloruro de vinilo	100
	Acido butiltioestannoico	1,20
	Indice de estabilidad térmica	30 min'
5	Color después de moler	6

EJEMPLO 11 (control)

	Polímero de cloruro de vinilo	100
	Acido butiltioestannoico	0,60
	2,6-di-terc-butyl-p-cresol	1,46
10	Indice de estabilidad térmica	30 min
	Color después de moler	6

EJEMPLO 12 (experimental)

	Polímero de cloruro de vinilo	100
	Acido butiltioestannoico	0,35
	2,6-di-terc-butyl-p-cresol	0,06
	bis-iso-octilmercaptoacetato de di-n-octil-estaño	1,00
	Indice de estabilidad térmica	90 min
	Color después de moler	7

20 Por comparación de los Ejemplos de control 8 a 11 con el Ejemplo experimental 12, será evidente que el índice de estabilidad térmica del nuevo producto de la invención puede ser de 2 a 3 veces mayor que el de los

25 controles. El índice de estabilidad térmica de esta nueva composición puede ser, por ejemplo, tres veces mayor que el de (Eejemplo 11) una composición que contiene solo algunos de los ingredientes.

30 Además, el color después de moler del nuevo producto es igual a 7, lo que (cuando se considera junto con

335 169



el índice de estabilidad térmica, igual a 90 min) es extraordinariamente superior a cualquiera de los valores de los controles.

5 En otros ejemplos se pueden observar las extraordinarias propiedades de estas composiciones.

EJEMPLO 13 (control)

	Polímero de cloruro de vinilo	100
	bis-iso-octilmercaptoacetato de dimetil-estaño	2,2
10	Índice de estabilidad térmica	75 min
	Color después de moler	6

EJEMPLO 14 (experimental)

	Polímero de cloruro de vinilo	100
	Acido butiltioestannico	0,59
15	2,6-di-terc-butyl-p-cresol	0,13
	bis-iso-octilmercaptoacetato de dimetil-estaño	1,47
	Índice de estabilidad térmica	más de 90 min
	Color después de moler	7

20 Por comparación de los ejemplos 13 y 14, será evidente que el índice de estabilidad térmica del ejemplo experimental es mayor que el 20% por encima del control, y que el color del ejemplo experimental fué superior al del control

25 Por tanto, será evidente para las personas versadas en la materia que la práctica del nuevo procedimiento de la invención permite conseguir resinas polímeras caracterizadas por un grado de estabilidad térmica extremadamente alto.

30 Entre otros ejemplos ilustrativos de sistemas

335 169



estabilizadores preferidos, que pueden caer dentro del ámbito de la invención, y que permiten conseguir propiedades parecidas a las antes expuestas (cuando se mezclan con 100 partes de resina), se pueden incluir los siguientes:

5

A. 100 partes de homopolímero de cloruro de vinilo
0,3 partes de ácido butiltioestannoico
0,06 partes de 2,6-di-terc-butil-p-cresol
0,80 partes de bis-iso-octilmercaptoacetato de dibutil-estaño

10

B. 100 partes de copolímero de cloruro de vinilo acetato de vinilo
0,31 partes de ácido butiltioestannoico
0,04 partes de 2,4,6-tri-isopropilfenol
0,85 partes de bis-iso-octilmercaptoacetato de di-n-octil-estaño

15

C. 100 partes de homopolímero de cloruro de vinilideno
0,51 partes de ácido butiltioestannoico
0,13 partes de 2,6-di-isobutil-4-etilfenol
1,47 partes de bis-iso-octilmercaptoacetato de dimetil-estaño

20

D. 100 partes de homopolímero de cloruro de vinilo
0,42 partes de ácido butiltioestannoico
0,12 partes de 2,6-di-isoamil-4-n-propilfenol
0,87 partes de bis-iso-octilmercaptoacetato de di-n-octil-estaño.

25

E. 100 partes de homopolímero de cloruro de vinilo
0,29 partes de ácido octiltioestannoico
0,20 partes de 2,4,6-tri-terc-butilfenol
1,0 partes de bis-iso-octilmercaptoacetato de di-n-octil-estaño

30

335 169



2

- F.- 100 partes de homopolímero de cloruro de vinilo
- 0,36 partes de ácido ciclohexiltioestannico
- 0,29 partes de 2,6-di-terc-butil-4-nonilfenol
- 0,87 partes de bis-iso-octilmercaptoacetato de di-n-octil-estaño.

5

Aunque la invención se ha ilustrado por referencia a ejemplos específicos, para las personas versadas en la técnica serán evidente cambios de la misma que caen claramente dentro del ámbito de la invención. Por tanto, solo ha de ser limitada por el ámbito de las reivindicaciones adjuntas.

10

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América con fecha 3 de Enero de 1966 bajo el número 517.967 y 2 de marzo de 1966 bajo el número 531.805, se acoge a los beneficios del artículos 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

N O T A

20

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

25

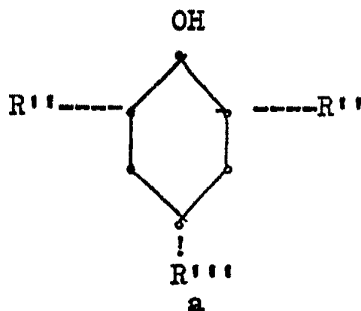
- 1.- Un procedimiento para preparar composiciones de polímeros orgánicos que contiene halógenos estables al calor, que comprende añadir a un polímero orgánico que contiene halógeno, una cantidad estabilizadora de: un primer estabilizador que tiene la fórmula $(R\text{SnX})_{1,5n}$ en que R está seleccionado del grupo que consiste en alcohol que

30

335 169



5 tiene 1 a 20 átomos de carbono, arilo, alcoholarilo, aralcoholo, y cicloalcoholo, X está seleccionado del grupo que consiste en oxígeno y azufre y mezclas de 1 a 10 partes de oxígeno con 10 a 1 partes de azufre, y n es un número entero de 2 a 1000; y un segundo estabilizador que tiene la fórmula



15 en la que R'' es un alcoholo ramificado que contiene menos de aproximadamente 10 átomos de carbono, R''' es un alcoholo que contiene menos de aproximadamente 10 átomos de carbono, y a es un número de 0 a 1.

20 2.- Un procedimiento para preparar composiciones de polímero orgánico que contienen halógeno, estables al calor, según la reivindicación 1, en que dicho primer estabilizador está presente en una cantidad de 0,1 a 10 partes y dicho segundo estabilizador está presente en una cantidad de 0,05 a 2 partes por 100 partes de composición de polímero orgánico.

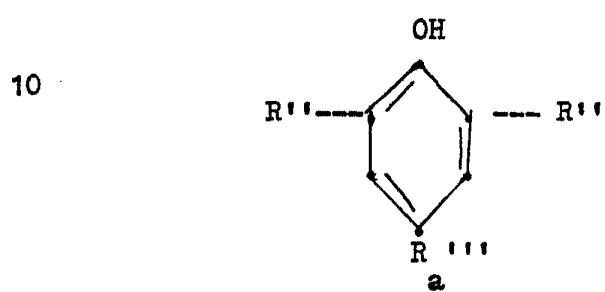
25 3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en que R'' es un alcoholo ramificado que contiene 3 a 5 átomos de carbono.

4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en que R es butilo.

30 5.- Un procedimiento para preparar una nueva composición estable de polímero de cloruro de vinilo, que comprende

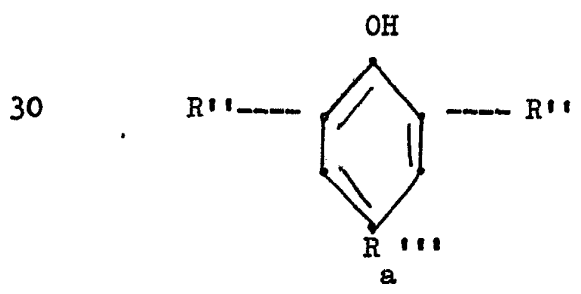


añadir a 100 partes en peso de un polímero de cloruro de vinilo: 0,1 a 10 partes de un primer estabilizador que tiene la fórmula $(R\text{SnX})_{1,5n}$ en que R está seleccionado del grupo que consiste en alcoholo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, arilo, alcoholarilo, aralcoholo y cicloalcoholo; y 0,05 a 2 partes de un segundo estabilizador que tiene la fórmula



15 en la que R es un alcoholo ramificado que contiene menos de aproximadamente 10 átomos de carbono, R''' es un alcoholo que contiene menos de aproximadamente 10 átomos de carbono, y a es un número de 0 a 1.

6.- Un procedimiento para preparar una nueva composición estable de polímero de cloruro de vinilo, que comprende añadir a 100 partes en peso de un polímero de cloruro de vinilo: aproximadamente 0,25 a 2 partes en peso de un primer estabilizador que tiene la fórmula $(R\text{SnX})_{1,5n}$ en que R está seleccionado del grupo que consiste en alcoholo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, arilo, alcoholarilo, aralcoholo y cicloalcoholo; y 0,1 a 0,5 partes de un segundo estabilizador que tiene la fórmula



335 169

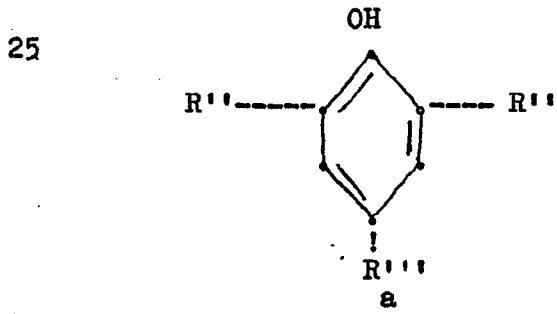
en la que R'' es un alcoholo ramificado que contiene me-
nos de aproximadamente 10 átomos de carbono, R''₂ es alcoholo
que contiene menos de aproximadamente 10 átomos de carbono,
y a es un número de 0 a 1.

5 7.- Un procedimiento según la reivindicación 6,
en el que R'' es un alcoholo ramificado que contiene 3 a 5
átomos de carbono.

10 8.- Un procedimiento según la reivindicación 6,
en el que R''' es un alcoholo que contiene 1 a 4 átomos de
carbono.

9.- Un procedimiento según la reivindicación 6, en
el que R es butilo.

15 10.- Un procedimiento para preparar un nuevo polí-
mero que contiene halógeno, estabilizado frente al efecto de
deterioro del calor, que comprende añadir a una resina que
contiene halógeno una cantidad estabilizadora de un primer
estabilizador que tiene la fórmula $(R\text{SnX})_{1,5n}$, donde R se
20 elige del grupo que consta de alcoholo que tiene de 1 a 20
átomos de carbono, arilo, alcarilo, aralcoholo, y cicloalcoholo,
y X se elige del grupo que consta de oxígeno y azufre, y
mezclas de 1 a 10 partes de oxígeno con de 10 a 1 partes de
azufre, y n es un entero de 2 a 1000; un segundo estabiliza-
dor que tiene la fórmula.



335 169



donde R'' es un alcoholo ramificado que contiene menos de aproximadamente 10 átomos de carbono, R''' es un alcoholo que contiene menos de aproximadamente 10 átomos de carbono, y a es un número de 0 a 1; y un tercer estabilizador, R*_a Sn(SR**)_{4-a}, donde R* es un radical hidrocarbonado elegido del grupo que consta de alcoholo, cicloalcoholo, aralcoholo, alcarilo y arilo, R** es un resto de un ácido carboxílico, un resto de un éster de ácido carboxílico, o un radical elegido del mismo grupo que R y a es un entero de 1 a 3.

11.- Un procedimiento para preparar un nuevo polímero que contiene halógeno, estabilizado frente al efecto de deterioro del calor, según la reivindicación 1; donde dicho primer estabilizador está presente en cantidad de 0,1 a 10 partes por 100 partes de polímero.

12.- Un procedimiento para preparar un nuevo polímero que contiene halógeno, estabilizado frente al efecto de deterioro del calor, según la reivindicación 10, donde dicho segundo estabilizador está presente en cantidad de 0,01 a 2 partes por 100 partes de polímero.

13.- Un procedimiento para preparar un nuevo polímero que contiene halógeno, estabilizado frente al efecto de deterioro del calor, según la reivindicación 10, donde dicho tercer estabilizador está presente en cantidad de 0,01 a 5 partes por 100 partes de polímero.

14.- Un procedimiento para preparar un nuevo polímero que contiene halógeno, estabilizado frente al efecto de deterioro del calor, según la reivindicación 10, donde dicho primer estabilizador es ácido butiltioestannico, (C₄H₉SnS)_{1,5n} donde n es de 2 a 1000.

335 169



15.- Un procedimiento para preparar un nuevo polí-
mero que contiene halógeno, estabilizado frente al efecto
de deterioro del calor, según la reivindicación 10, donde di-
cho segundo estabilizador es 2,6-di-terc-butil-p-cresol.

5 16.- Un procedimiento para preparar un nuevo polí-
mero que contine halógeno, estabilizado frente al efecto de
deterioro del calor, según la reivindicación 10, donde dicho
estabilizador es bis-iso-octilmercaptoacetato de dibutil-
estaño.

10 17.- Un procedimiento para preparar un nuevo polí-
mero que contiene halógeno, estabilizado frente al efecto de
deterioro del calor, según la reivindicación 10, donde dicho
tercer estabilizador es (beta-mercaptopropionato) de dibutil-
estaño.

15 18.- Un procedimiento para preparar composiciones
de polímeros orgánicos que contiene halogenos, estables al
calor.

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

20 Esta Memoria consta de treinta y dos hojas escri-
tas a máquina por una sola cara

Madrid, 27 MAY. 1967

P.A.

Alberte de Elizabeth
Por Encarg.

25

335 169

27.4.67

- 32

VHM.