

Gd 1397



1968

3 4 1 7 4 9

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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT vormals Meister
Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente
en Frankfurt (MAin) (Republica Federal Alemana) por:
"PROCEDIMIENTO PARA LA ESTABILIZACION DE CLORURO DE
POLIVINILO CONTRA LA ACCION DEL CALOR Y DE LA LUZ"

- - - - -

Memoria Descriptiva

Es sabido que pueden estabilizarse contra la
influencia de la luz y del calor homopolímeros de cloruro
de vinilo o copolímeros de cloruro de vinilo por la adición
de pequeñas cantidades de compuestos de órgano-estaño. Esta
estabilización es especialmente importante a causa de las



1968

10 elevadas temperaturas necesarias en la elaboraci3n de estos pol3meros y desempeña una misi3n especial cuando se fabrican hojas transparentes. Han demostrado ser eficaces compuestos de 3rgano-estaño que contienen azufre, por ejemplo, derivados de dialcohol-estaño de 3steres de 3cido tioglic3lico, que tambi3n se emplean en la pr3ctica.

15 A los estabilizadores de 3rgano-estaño sulfurados pertenecen tambi3n los 3cidos de tioestannona dados a conocer en tiempos recientes, tal como se describen en las patentes alemanas Nos. 1.078.772 y 1.160.177. Se preparan por la reacci3n de trihaluros de 3rgano-estaño de la f3rmula general $R.SnX_3$, en la cual R significa un resto org3nico y X, hal3geno, con sulfuros alcalinos, y muestran un efecto estabilizador sustancialmente mejor que los derivados de 20 3cido tioglic3lico. Adem3s, no plantean objeciones desde el punto de vista fisiol3gico, y por consiguiente, pueden emplearse tambi3n para art3culos de poli (cloruro de vinilo) (PCV) que han de ponerse en contacto con alimentos, en especial para hojas destinadas al envasado de alimentos.

25 Se han descubierto ahora otros valiosos estabilizadores de 3rgano-estaño para el poli (cloruro de vinilo), asimismo fisiol3gicamente aceptables, que en su eficacia sobrepasan todav3a a los derivados de 3cido tioglic3lico y tambi3n a los 3cidos de tioestannona.



1968

30 El objeto del invento lo constituye un procedimiento para la estabilización de homopolímeros o copolímeros de cloruro de vinilo mediante compuestos de organoestaño y eventualmente agentes antioxidantes, caracterizado por mezclarse con los polímeros un 0,05 a 5, y preferiblemente un 0,2
35 a 2% en peso, referido a la entera mezcla, de una mezcla de a) compuestos sulfurados de organoestaño de la fórmula $(RS_n S_{1,5})_n$, donde R representa un resto de hidrocarburo alifático, cicloalifático, aralifático, o aromático con 1 a 20 átomos de carbono y n representa un número entero comprendido
40 entre 2 y 8, y b) anhídridos no sulfurados de ácidos estanoicos de la fórmula $R-Sn(O)-OH$, donde R tiene el significado anteriormente indicado, con ácidos mono- o policarboxílicos con 1 a 20 átomos de carbono, siendo la relación ponderal entre el componente a) y el componente b) de 1:10 a 10:1.

45 La mezcla de los componentes a) y b) se obtiene por transformación de halogenuros organoestánicos de la fórmula $R Sn Hal_3$, donde R tiene el significado anteriormente indicado, con una cantidad equivalente, referida al halógeno, de una mezcla de sulfuro alcalino, sales alcalinas de ácidos
50 mono- o policarboxílicos con 1 a 20 átomos de carbono y con 2 mol de hidróxido alcalino cada mol de grupos carboxílicos.

De acuerdo con el invento, una parte del trihaluro de órgano -estaño, preferiblemente tricloruro de órgano-



1968

55 -estaño, reacciona de manera conocida con el sulfuro alcali-
no con formación de ácido de tioestannona, la otra parte
del haluro de órgano-estaño reacciona con el carboxilato
o policarboxilato alcalino y el hidróxido alcalino con for-
mación de un derivado de monoórganoestaño del ácido carboxí-
lico de acuerdo con la ecuación

60
$$\text{RSnCl}_3 + \text{NaO-CO-R}' + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{R-Sn-O-C(=O)-R}' + 3\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$$

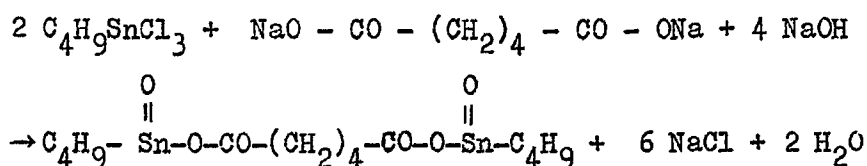
significando R' el resto orgánico del ácido carboxílico.

De acuerdo con el invento, pueden emplearse por
la reacción tanto ácidos monocarboxílicos alifáticos, satu-
rados o insaturados, como por ejemplo, ácido acético, áci-
do acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido le-
65 vulinico, ácido sórbico, ácido 2-etilhexílico, ácido láurico,
ácido esteárico, ácido oleico, ácido hidroxisteárico, áci-
do ricinoleico o ácido linoleico como también ácidos mono-
carboxílicos aromáticos, como ácido benzoico, ácido salicí-
lico o ácido antranílico. Además, son apropiados también
70 ácidos dicarboxílicos de las series alifática, cicloalifá-
tica y aromática con, de preferencia, 2 a 10 átomos de car-
bono, por ejemplo, ácido oxálico, ácido malónico, ácido
succínico, ácido maleico, ácido glutárico, ácido adípico,
75 ácido sebácido, ácido ftálico, ácido tereftálico, o ácidos
policarboxílicos, como ácidos cítrico o ácido piromelítico.

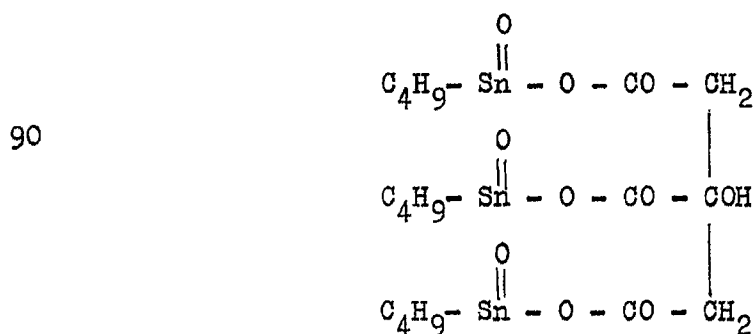
También cuando se usan ácidos di- o poli-carboxí-
licos se emplean dos moles de hidróxido alcalino por grupo



80 carboxilo; por ejemplo se efectua la reacci3n de tricloruro de butil-esta1o con adipato s3dico e hidr3xido s3dico segun la ecuaci3n



85 De modo correspondiente, por ejemplo, el producto de la reacci3n de tricloruro de butil-esta1o, citrato s3dico e hidr3xido s3dico, corresponde a la f3rmula



95 Para el procedimiento de acuerdo con el invento pueden emplearse trihaluros de 3rgano-esta1o, de preferencia cloruros, con restos alif3ticos, cicloalif3ticos, aralif3ticos, o arom3ticos con hasta 20 3tomos de carbono. A manera de ejemplo citaremos el tricloruros de metil-esta1o, el tricloruro de etil-esta1o, el tricloruro de butil-esta1o, el tricloruro de hexil-esta1o, el tricloruro de octil-esta1o, el tricloruro de fenil-esta1o, el tricloruro de

100



MAY. 1968

105 tolil-estaño, el tricloruro de bencil-estaño, o el tricloruro de ciclohexil-estaño. Los mejores estabilizadores se obtienen a base de tricloruros de órgano-estaño alifáticamente sustituidos, en especial tricloruro de butil-estaño. En lugar de los tricloruros pueden emplearse los tribromuros o triyoduros de constitución análoga. Por consideraciones económicas, sin embargo, se prefieren los cloruros.

110 Como sulfuro alcalino se emplea de preferencia sulfuro sódico. El sulfuro potásico o los sulfuros de otros metales alcalinos o de metales alcalino-térreos son también apropiados, en principio, pero sólo son accesibles con dificultad o antieconómicamente. La reacción de acuerdo con el invento se realiza en general con las sales sódicas de los ácidos carboxílicos. En el caso de los ácidos grasos de cadena larga (por ejemplo, ácido oleico, o ácido esteárico), sin embargo, ha demostrado en algunos casos ser más favorable realizar el procedimiento según el invento con las sales potásicas fácilmente solubles en agua.

120 La reacción de acuerdo con el invento se lleva a cabo de preferencia en solución acuosa. Por ejemplo, se dispone la solución acuosa de una mezcla de sulfuro alcalino, carboxilato alcalino e hidróxido alcalino y se le va añadiendo la solución acuosa del trihaluro de órgano-estaño,



125 o a la inversa. Precipita entonces la mezcla de estabiliza-
dores de acuerdo con el invento obtenida como producto de
la reacción, en forma de polvo blanco insoluble en agua,
con ligero aumento de temperatura. Se sigue agitando toda-
vía durante cierto tiempo a temperatura aumentada (unos
130 40 a 100°), se filtra luego con succión para separar el pro-
ducto, se lava con agua para libertarlo de sal y se seca
de la manera conocida.

El efecto estabilizador, mejorando respecto a los
derivados de órgano-estaño de ésteres de ácidos tioglicóli-
cos y a los ácidos de tioestannona, de los productos prepa-
135 rados de acuerdo con el invento fué sorprendente e imprevi-
sible. Se basa, probablemente, sobre un sinergismo entre á-
cidos de tioestannona y los derivados de órgano-estaño de
ácido carboxílico. También se logra una mejora de la acción
estabilizadora si se preparan por separado los dos compo-
140 nentes y se mezclan luego pero en general, el efecto enton-
ces conseguido no llega a la eficacia de los productos pre-
parados por la reacción conjunta.

La relación ponderal entre tioderivado y derivado
145 de ácido carboxílico puede variarse y con ello puede adap-
tarse a las peculiaridades del polímero a estabilizar y de
la máquina de elaboración (calandra, extrusor, etc). Las mez-



MAY. 1968

150 clases pueden contener de 10 a 90% de derivado de ácido carboxílico. Los estabilizadores de órgano-estaño de acuerdo con el invento pueden emplearse tanto de por sí solos como también en combinación con estabilizadores de órgano-estaño u otros conocidos, por ejemplo, epóxidos, y, además, con adición de antioxidantes, gelificantes, absorbedores del UV, productos de protección contra la luz, plastificantes, 155 lubricantes, sustancias de carga y colorantes y productos de acción antiestática.

 Como productos antioxidantes entran en consideración sobre todo; productos antioxidantes a base de fosfito, por ejemplo, fosfito de trifenilo, fosfito de tridecilo o 160 fosfito de tri-p-nonilfenilo, antioxidantes a base de fenoles sustituidos, por ejemplo butoxianisol, bis-p-oxifenilmetano o butilo diterc.-p- cresol, antioxidantes a base de alcoholtioéster, por ejemplo, tiodipropionato de diestearilo o tiodipropionato de dilaurilo.

165 Los nuevos estabilizadores pueden emplearse tanto para homopolímeros como para copolímeros del cloruro de vinilo, así como para mezclas que contengan predominantemente polímeros de cloruro de vinilo.

 Como heterocomponentes para los copolímeros de 170 cloruro de vinilo mencionaremos: acetato de vinilo, cloruro de vinilideno, estearato de vinilo, acrilatos, maleatos o



1968

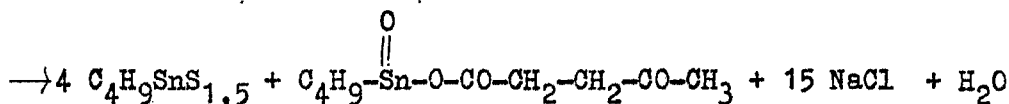
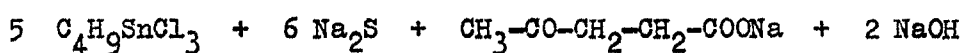
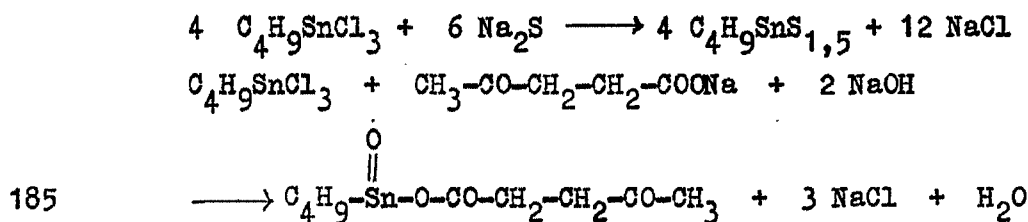
mezclas de estos monómeros.

175 Las mezclas a base de polímeros con contenido de cloruro de vinilo pueden tener como componentes adicionales, por ejemplo, caucho sintético (copolímero de butadieno con estireno o acrilonitrilo), poliolefinas cloradas o sulfocloradas o sus mezclas.

Ejemplo 1

180 Reacción de tricoloruro de butil-estaño con sulfuro sódico, levulinato sódico e hidróxido sódico (lejía sódica)

Ecuaciones de la reacción



190 23,2 g de ácido levulínico (0,2 moles) se incorporan en un matraz de vidrio, con agitación, en 600 ml de lejía sódica 1N (0,6 moles). Entonces, el ácido levulínico pasa a solución formando levulinato sódico. Se añaden entonces, agitando continuamente, 288 g de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (1,2 moles) y 320 ml de agua y a la solución transparente obtenida se



195 le añade una solución de 282,2 g de tricloruro de butil-estaño (1 mol) en 800 ml de agua. La temperatura sube de 25 a 38° y el producto de la reacción precipita en forma de un polvo blanco. Se sigue agitando todavía durante cierto tiempo a unos 40°, luego se separa el producto por filtración
 200 con succión, se lava con agua para libertarlo de cloruro sódico y se seca. Rendimiento: 232,2 g = 96,7% de la teoría.
 Análisis:

Hallado: 50,2 % Sn 16,2 % S

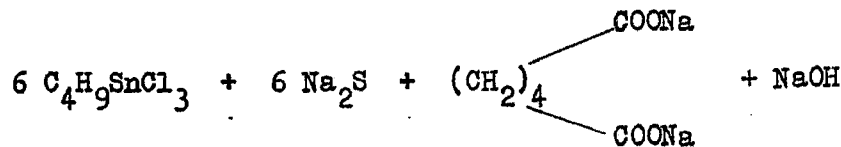
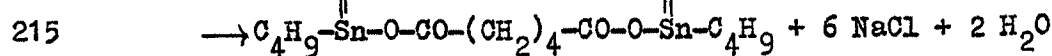
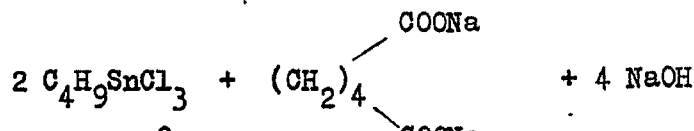
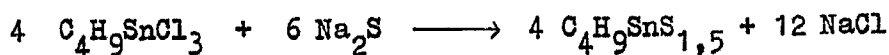
Calculado: 49,4 % Sn 16,0 % S

205 La relación del componente sulfurado al componente exento de azufre en la mezcla obtenida ascendió a 2,9 : 1.

Ejemplo 2

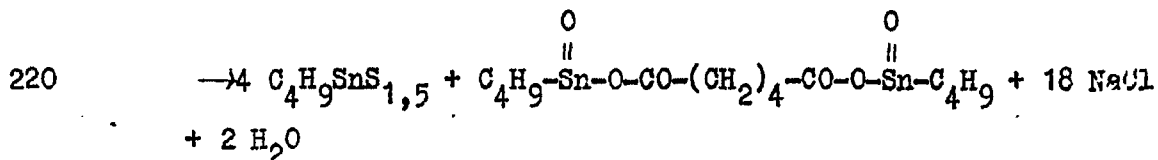
Reacción de tricloruro de butil-estaño con sulfuro sódico, adipato sódico y lejía sódica

210 Ecuaciones de la reacción





1968



En un calderón de acero esmaltado con agitador de ancla se remueven 5,28 kg de lejía sódica al 50% (66 moles) con 13 litros de agua y se añaden, con agitación continuada, 1606 g de ácido adípico (11 moles) y una solución de 15,84 kg de Na₂S. 9 H₂O (66 moles) en 22 litros de agua. A la solución transparente obtenida se le añade con agitación continuada una solución de 18,63 kg de tricloruro de butil-estaño (66 moles) en 7,5 litros de agua. La temperatura sube gradualmente de 20 a 34° y la mezcla de los compuestos de órgano-estaño formada en la reacción precipitada en forma de polvo blanco. Se sigue agitando todavía durante 1 hora a unos 60°, se separa luego el producto de la reacción por filtración en un filtro de presión, se lava con agua para libertarlo de cloruro sódico y se seca.

235

Rendimiento: 15,33 kg = 98% de la teoría.

Análisis:

Hallado: 49,6 % Sn 13,3 % S

Calculado: 50,1 % Sn 13,5 % S

240

Por extracción de la mezcla de compuestos con cloroformo en el aparato de Soxhlet se pueden separar el ácido de butil-tioestannona soluble en cloroformo del adipato de bis-monobutil-estaño, que es insoluble.



245 A partir de 200 g de mezcla se obtuvieron de este modo 122 g de ácido de butil-tioestannona y 72 g de adipato de bis-monobutil-estaño. Ello corresponde a una relación de 1,7 : 1.

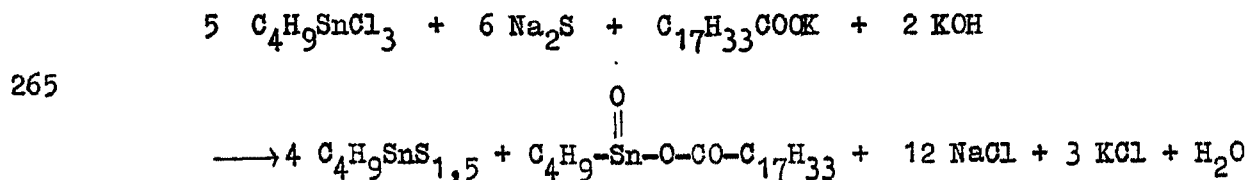
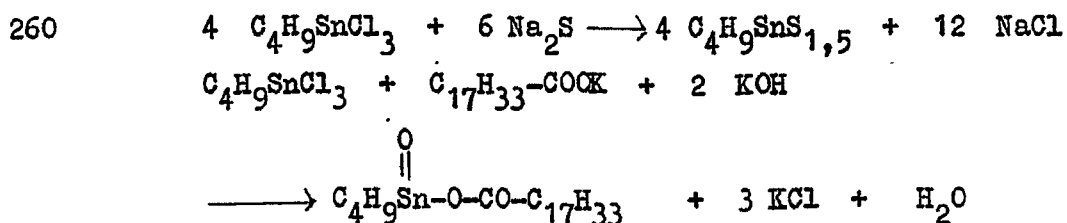
250 La relación de mezcla entre ácido de butiltioestannona y adipato de bis-monobutil-estaño puede variarse por modificación correspondiente de las cantidades de sulfuro sódico o adipato sódico y lejía sódica empleadas en la reacción.

255 En lugar de ácido adípico pueden emplearse también otros ácidos dicarboxílicos, por ejemplo, ácido maleíco, ácido sebácico o ácido ftálico.

Ejemplo 3

Reacción de tricloruro de butil-estaño con sulfuro sódico oleato potásico e hidróxido potásico (lejía potásica)

Ecuaciones de la reacción:





1968

270 A una mezcla de 28,2 g de ácido oleico (0,1 moles) y 500 ml de agua se le añade con agitación en un matraz de vidrio una solución de 16,8 g de hidróxido potásico (0,3 moles) en 100 ml de agua. El ácido oleico pasa a solución en forma de oleato potásico. Con agitación continuada se añaden 144 g de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (0,6 moles) y 300 ml de agua y, luego, lentamente, una solución de 141,1 g de tricloruro de butil-estaño (0,5 moles) en 800 ml de agua. La temperatura sube de 25 a 32° y la mezcla de los compuestos de órgano-estaño precipita en forma de polvo blanco. Se sigue agitando todavía durante 3 horas a unos 40°, se separa luego el producto por filtración, con succión, se lava con agua para libertarlo de sal y se seca.

280 Rendimiento 135,7 g = 99.3 % de la teoría

Análisis:

Hallado: 43,2 % Sn 13,6 % S

Calculado: 43,4 % Sn 14,0 % S

285 La relación del componente sulfurado al componente exento de azufre en el estabilizador ascendió a 1,9:1.

En lugar del ácido oleico pueden emplearse también ácido esteárico, ácido ricinoleico o ácido hidroxiesteárico.

290 Si en lugar del ácido oleico se emplean 28,4 g de ácido esteárico (0,1 moles) se obtiene un rendimiento de 132 g (= 96,4 % de la teoría).



1968

Análisis:

Hallado: 43,4 % Sn 13,6 % S

Calculado: 43,3 % Sn 14,0 % S

295 Si en lugar del ácido oleico se emplean 29,8 g de ácido ricinoleico (0,1 moles), se obtiene un rendimiento de 135,9 g (= 98,1 % de la teoría)

Análisis:

Hallado: 42,9 % Sn 13,4 % S

Calculado: 42,8 % Sn 13,9 % S

300 Si en lugar del ácido oleico se emplean 30 g de ácido hidroxisteárico (0,1 moles) se obtiene un rendimiento de 138 g (= 99,6 % de la teoría).

Análisis:

Hallado: 42,8 % Sn 13,3 % S

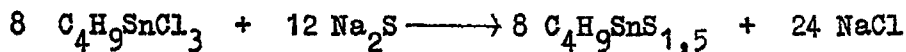
305 Calculado: 42,8 % Sn 13,9 % S

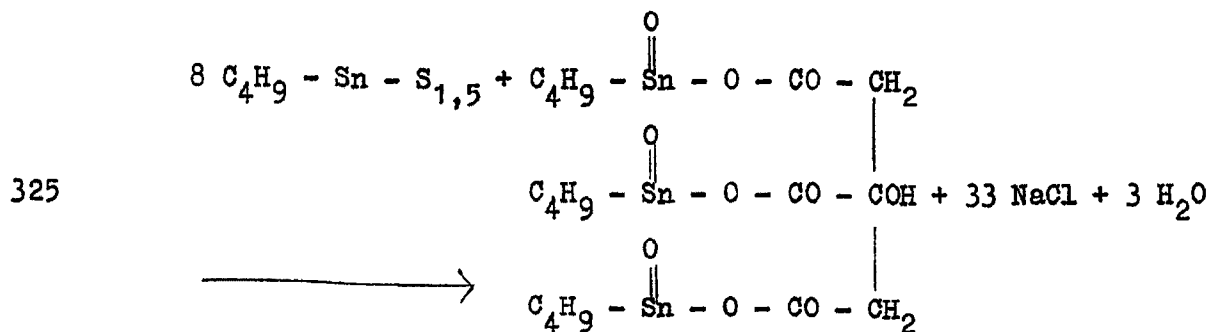
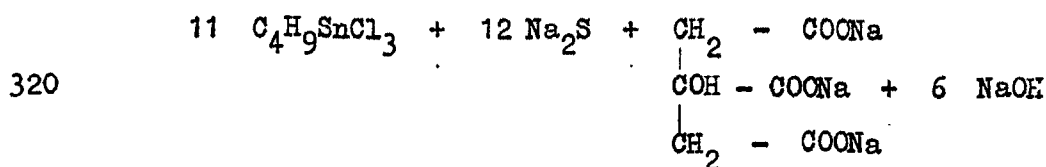
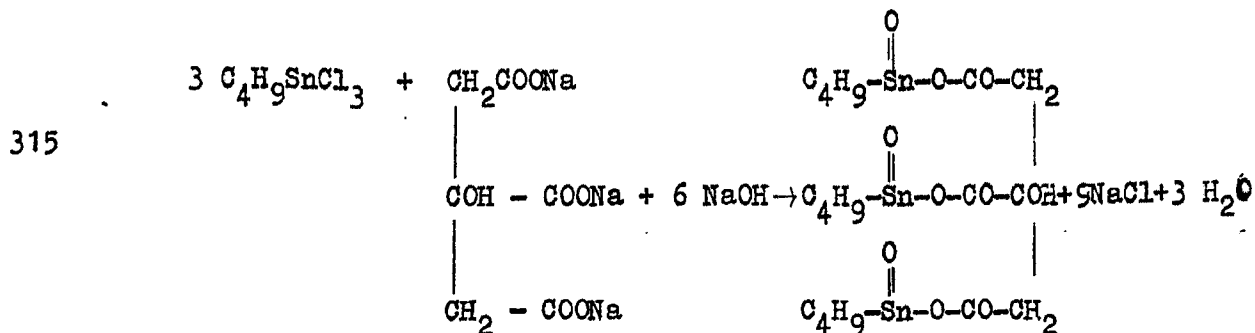
Todas las sustancias se obtienen como polvo blanco y fino.

Ejemplo 4

310 Reacción de tricloruro de butil-estaño con sulfuro sódico citrato sódico y lejía sódica.

Ecuaciones de la reacción





330

En un matraz de vidrio se agitan 19,2 g de ácido cítrico (0,1 moles) con 200 ml de agua y 450 ml de lejía sódica 2N (0,9 moles). Se añade luego una solución de 288 g de Na₂S·9H₂O (1,2 moles) en 500 ml de agua y, a la mezcla transparente, se le añade una solución de 310,4 g de tricloruro de butil-estaño (1,1 moles) en 1400 ml de agua. Con aumento de temperatura de 25° a 37° precipita la mezcla de los com-

335

puestos de órgano-estaño en forma de polvo blanco. Se sigue



1968

agitando todavía durante algún tiempo a 40°, luego se separa el producto de la reacción por filtración con succión, se lava con agua para libertarlo de cloruro sódico y se seca. Rendimiento: 237 g = 92,8 % de la teoría.

340

Análisis:

Hallado:	51,8 % Sn	15,3 % S
Calculado:	51,1 % Sn	15,0 % S

La relación de componente sulfurado a componente exento de azufre en el estabilizador ascendió a 2,3 : 1.

345

Ejemplo 5

100 partes en peso de un poli (cloruro de vinilo) fabricado según el procedimiento de polimerización en suspensión con valor K de 60, se mezclan en un mezclador de rodillos a 180° con 0,5 partes en peso de lubricantes a base de cera de montana y 0,2 , 0,5 y 1 parte en peso, en cada caso, de los compuestos de órgano-estaño a - h indicados en lo que sigue:

350

- a) dioctilestaño-tioglicolato de dioctilo (para comparación)
- b) ácido de butiltioestannona (para comparación)

355

- c) producto de órgano-estaño correspondiente al ejemplo 1 (según el invento)
- d) " " " " " 3 (oleato según el invento)
- e) " " " " " 2 (según el invento)
- f) " " " " " 3 (estearato) (según el invento)

360

365



1968

- 370 g) producto de órgano-estaño correspondiente al ejemplo 3(ricino-
leato)
(según
el in-
vento)
- 375 h) " " " " 4(según
el in-
vento)

380 Después de 5 minutos de tiempo de amasado en cada caso, se tomaron muestras y se anotaron los cambios de color producidos. El final de cada ensayo de mezclado con rodillos (termoestabilidad máxima) se consigue cuando la mezcla del poli (cloruro de vinilo) se pega a los rodillos. Los resultados del ensayo se reproducen en la Tabla siguiente.



MAY. 1968

	Estabilizador	casi incoloro hasta	se pega después de
--	---------------	---------------------	--------------------

0,2 Partes en peso

385	a	5 Min.	32 Min.
	(Para comparación)		
	b	20 Min.	34 Min.

	c	25 Min.	38 Min.
	d	25 Min.	36 Min.
	e	20 Min.	38 Min.
390	f	25 Min.	36 Min.
	g	25 Min.	36 Min.
	h	25 Min.	38 Min.

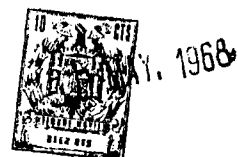
0,5 Partes en peso

395	a	5 Min.	44 Min.
	(Para comparación)		
	b	15 Min.	44 Min.

	c	15 Min.	60 Min.
	d	15 Min.	54 Min.
	e	25 Min.	68 Min.
400	f	15 Min.	52 Min.
	g	20 Min.	57 Min.
	h	20 Min.	61 Min.

1 Parte en peso

405	a	10 Min.	60 Min.
	(Para comparación)		
	b	15 Min.	76 Min.



	c	20 Min.	100 Min.
	d	25 Min.	84 Min.
	e	25 Min.	no se pega después de 120 Min.
410	f	20 Min.	93 Min.
	g	20 Min.	72 Min.
	h	20 Min.	108 Min.

415 La Tabla muestra que a las tres dosificaciones indicadas, las mezclas de PCV preparadas con los estabilizadores de órgano-estaño según el invento, cambian de color con más lentitud y poseen una termoestabilidad más alta que cuando se emplean los estabilizadores conocidos dioctilestaño-dioctiltioglicolato o ácido de butiltioestannona. El efecto es tanto más perceptible cuanto más estabilizador se emplea.

420 Ejemplo 6

425 100 partes en peso de poli (cloruro de vinilo) obtenido por el procedimiento de polimerización en suspensión con valor K de 60 se mezclan en un mezclador de rodillos a 180° con 0,4 partes en peso de lubricante a base de cera de montana, 0,35 partes en peso de un antioxidante a base de fosfito (fosfito de tri-p-nonilfenilo) y 0,25 partes en peso de un antioxidante a base de fenoles sustituidos (di-terc.butil-p-cresol) y, en cada caso, 0,6 partes en peso de los compuestos de órganoestaño b-h indicados en el ejemplo 5. Después de 5 minutos de tiempo



1968

430 de mezcla, en cada caso se tomaron muestras y se observaron los cambios de color producidos. El resultados de los ensayos se resume en la tabla siguiente:

	Estabilizador	casi incoloro hasta
	b para comparación	25 Min.
435	c	45 Min.
	d	50 Min.
	e	55 Min.
	f	55 Min.
	g	50 Min.
440	h	45 Min.

445 La tabla muestra que la mezcla estabilizada con ácido de butiltioestannona, comenzó a cambiar de color ya después de 25 minutos, habiendose vuelto parda al cabo de 40 minutos. Por el contrario, las mezclas tratadas con los estabilizadores de órgano-estaño según el invento estaban casi incoloras después de 45 - 55 minutos.

Ejemplo 7

En un mezclador de rodillos se mezclan 100 partes en peso de poli (cloruro de vinilo) polimerizado en suspen-



1368

450 sión con 45 partes en peso de ftalato de dioctilo, 1 parte
en peso de lubricante a base de cera de montana y 0,2 partes
en peso de cada una de las sustancias designadas con a, b
y d en el ejemplo 5, realizándose la mezcla a 175°. Después
455 de 5 minutos de tiempo de mezcla en cada caso se tomaron
muestras y se observaron los cambios de color producidos.
Los ensayos se terminaron cuando la mezcla de poli (cloru-
ro de vinilo) se pegaba a los rodillos. Los cambios de co-
lor observados se reproducen en la tabla siguiente.

	Estabilizador	incoloro hasta	se pega después de
460	a	5 Min.	5 Min.
	b	50 Min.	78 Min.
	d	60 Min.	80 Min.

465 De la tabla resulta que el estabilizador b (áci-
do de butiltioestannona), en las condiciones indicadas, ac-
túa mejor, ciertamente, que el estabilizador a (dioctiles-
taño-dioctiltioglicolato) pero que, en su eficacia, es re-
basado todavía por el estabilizador d fabricado según el
ejemplo 3.



1968

Ejemplo 8

470 100 partes en peso de un copolímero de cloruro de
vinilo y acetato de vinilo obtenido por el procedimiento
de polimerización en suspensión (relación ponderal 90 : 10)
con un valor K de 60, se mezclan a 170^o en un mezclador de
rodillos con 1 parte en peso de lubricante a base de cera
475 de montana y, en cada caso, 0,2 y 0,5 partes en peso de los
compuestos de órgano-estaño designados con a, b, y c en el
ejemplo 5. Después de 5 minutos de tiempo de mezcla en
cada caso, se tomaron muestras y se observaron los cambios
de color que se habían producido. El resultado está conte-
480 nido en la tabla siguiente

Estabilizador	casi incoloro hasta	pardo rojizo hasta
<u>0,2 partes en peso</u>		
a	5 Min.	10 Min.
485 b para comparación	10 Min.	20 Min.
c	15 Min.	20 Min.
<u>0,5 Partes en peso</u>		
a	10 Min.	20 Min.
490 b para comparación	10 Min.	30 Min.
c	15 Min.	30 Min.



495 La tabla muestra que, cuando se emplea un copolí-
mero, el estabilizador b actúa mejor que el a y que el esta-
bilizador preparado según el ejemplo 1 y designado con c ac-
túa todavía algo mejor que el b.

Ejemplo 9

500 100 partes en peso de un poli (cloruro de vinilo)
preparado según el procedimiento de polimerización en masa
con un valor K de 55, se mezclan en un mezclador de rodillos
a 180° con 1,0 partes en peso de lubricante a base de cera
de montana, 0,2 partes en peso de un antioxidante a base de
alcohiltioéster (tiodipropionato de dilaurilo), 0,2 partes
505 en peso de un antioxidante a base de fosfito (fosfito de tri-
p-nonilfenilo) y, en cada caso, 0,3 partes en peso de los
compuestos de órgano-estaño indicados con a, b y g en el ejem-
plo 5. Las termoestabilidades conseguidas se resumen en la
tabla siguiente.

Estabilizador	casí incoloro hasta
a	5 Min.
510 b para comparación	10 Min.
g	15 Min.



515

Se ve por la tabla que el estabilizador a (dioc-
tilestano-dioctiltioglicolato) es sobrepasado en su efica-
cia estabilizadora por el estabilizador g preparado según
el ejemplo 3. El estabilizador b (ácido de butiltioestanno-
na) no alcanza del todo la estabilidad a largo plazo de a
y g, pero posee mejor estabilidad inidial que el producto
a.

520

Esta solicitud que corresponde a la depositada
en Alemania el día 15 de Junio de 1966 con el número F 49
468 IVc/39 b se acoge a los beneficios del artículo 5º del
Vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo
4º del Convenio de la Unión.

525

R E I V I N D I C A C I O N E S

= = = = =

530

1).- Procedimiento para la estabilización de homo-
polímeros o copolímeros de cloruro de vinilo mediante com-
puestos de organoestano y eventualmente agentes antioxidan-
tes, caracterizado por mezclarse con los polímeros un 0,05
a 5, y preferiblemente un 0,2 a 2% en peso, referido a la
entera mezcla, de una mezcla de

535

- a) compuestos sulfurados de organoestano de la fórmula
(RSn S_{1,5})_n, donde R representa un resto de hidrocar-
buro alifático, cicloalifático, aralifático, o aromá-
tico con 1 a 20 átomos de carbono y n representa un



1968

número entero comprendido entre 2 y 8, y

- b) anhídridos no sulfurados de ácidos estannícos de la fórmula $R-Sn(O)-OH$, donde R tienen el significado anteriormente indicado, con ácidos mono- o policarboxílicos con 1 a 20 átomos de carbono, siendo la relación ponderal entre el componente a) y el componente b) de 1 : 10 a 10:1

540

habiendose obtenido la mezcla de los componentes a) y b) por transformación de halogenuros organoestannícos de la fórmula $R Sn Hal_3$, donde R tiene el significado anteriormente indicado, con una cantidad equivalente, referida al halógeno, de una mezcla de sulfuro alcalino, sales alcalinas de ácidos mono- o policarboxílicos con 1 a 20 átomos de carbono y con 2 mol de hidróxido alcalino cada mol de grupos carboxílicos.

545

2).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por añadirseles a los polímeros una mezcla que, como compuesto a), contiene ácido butiltioestannónico.

550

3).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por añadirseles a los polímeros una mezcla en la cual la relación ponderal entre el componente a) y el componente b) es de 6:1 hasta 1:1.

555

4).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por mezclarse con los polímeros, además de la mezcla constituida por los componentes a) y b), agentes antioxidantes adicionales a base de fosfito y/o fenoles susti-

560



tuidos y/o alquiltioéteres.

5).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por añadirse a los polímeros una mezcla constituida por los componentes a) y b), obtenida por transformación de tricloruro butilestánnico.

565

6).- "PROCEDIMIENTO PARA LA ESTABILIZACION DE CLORURO DE POLIVINILO CONTRA LA ACCION DEL CALOR Y DE LA LUZ"

Esta Memoria consta de 26 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 13 de Junio de 1967