

MP/.

342144



memoria descriptiva

CLASE DE
REGISTRO

una Patente de Invención, por veinte años en España,

NOMBRE Y
NACIONALIDAD DEL
SOLICITANTE

Chemische Werke München Otto Bärlocher GmbH.
(sociedad alemana)

RESIDENCIA
Y DOMICILIO

8000 München-54 (Alemania)
Riesstrasse, 16

OBJETO

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS DE
ORGANO-ANTIMONIO-ESTAÑO, COMO ESTABILIZADORES PARA POLI-
MEROS CONTENIENDO HALOGENOS"=

- - - -

INVENTORES:

Siegfried Riethmayer, Peter Pollak, Christian Rosenthal,
todos de nacionalidad alemana.

- - - -

PRIORIDAD:

Solicitud Patente alemana C 39.505 IVb/12o del día 1º
de Julio de 1966.

- - -



21

- 1.-

342144

1

Para la termoestabilización de polímeros conteniendo halógenos sirven predominantemente jabones metálicos, especialmente jabones de bario-cadmio y jabones de bario-cadmio-zinc, así como jabones de plomo; como estabilizadores para cloruro de polivinilo se conocen además carbonatos básicos de plomo, sulfatos y fosfitos, compuestos de órgano-estaño, compuestos epoxi y no en último lugar ésteres del ácido fosfórico. Los jabones de bario-cadmio desarrollan en el cloruro de polivinilo de emulsión solamente una débil acción estabilizante, el empleo de compuestos de plomo está limitado por naturaleza, los compuestos de órgano-estaño para muchos casos en la práctica son demasiado costosos y los compuestos epoxi, así como los ésteres del ácido fosfórico, son sólo estabilizadores adicionales.

5

10

15

En la memoria de la patente francesa Nº 1,395.398 se propone emplear compuestos de órgano-antimonio para la termoestabilización de cloruro de vinilideno y copolímeros de cloruro de vinilideno. Estos compuestos de órgano-antimonio se preparan por reacción de trióxido de antimonio o tricloruro de antimonio con ácidos mercaptocarboxílicos y/o mercapto alcoholes como por ejemplo, 1-mercapto etanol-2, en fase acuosa, preferentemente en medio alcalino.

20

25

También se ha propuesto ya anteriormente emplear compuestos de antimonio del tipo general $Sb(SR_3)$ ó $Sb(SR'COOR'')_3$ como termoestabilizadores para resinas artificiales cloradas.

La eficacia de un estabilizador puede examinarse



342144

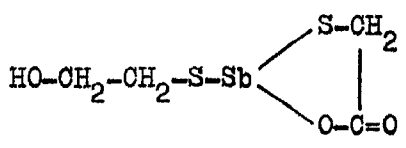
1

bien según el siguiente procedimiento:

La resina artificial, eventualmente junto con plastificante, resbalante, materias de relleno etc. se mezcla con el estabilizador o los estabilizadores y se plástica en un tren de laminación a 170 - 180°C para obtener una hoja. Esta hoja se subdivide en pequeños cuerpos de ensayo, que se cargan en un armario secador rotativo calentando a 170 - 190°C y después a determinados intervalos de tiempo (5-15 min.) se extraen de nuevo individualmente. Se observa la profundidad de color progresiva con el tiempo, que se utiliza como medida para la calidad de un estabilizador. Cuanto más pronto se produzca esta profundidad de color, tanto más débil es la acción termoestabilizadora de un estabilizante. Si se examinan compuestos de organo-antimonio respecto a su acción estabilizante, se comprueba que, en cloruro de polivinilo de suspensión, no desarrollan en absoluto ninguna acción termoestabilizante. Si se utiliza, por ejemplo, un compuesto de la fórmula:

15

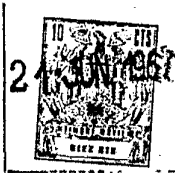
20



25

preparado por reacción de ½ mol de tricloruro de antimonio en cada caso con 1 mol de ácido tioglicólico y mercapto etanol como estabilizador en un conjunto de

- 100 partes de cloruro de polivinilo de suspensión, valor K 65
- 1,5 partes de estabilizador de organo-antimonio
- 1,0 partes de monoestearato de glicerina
- 0,5 partes de ácido 12-oxi-estearínico



342144

1

entonces se decolora una hoja, que ha sido plastificada con el conjunto mencionado durante 5 minutos a 170°C en un tren de laminación de laboratorio, ya durante la plastificación de un modo muy ligero hacia el amarillo y presenta, ya después de 15 minutos, en el armario secador a 180°C, un claro color de limón; por el contrario, una hoja que, con el mismo conjunto e iguales condiciones de trabajo, se había estabilizado con 1,5 partes de dibutil-estaño-diisooctiltioglicolato, sólo se queda amarilla después de 70 minutos. Si el mismo conjunto se ajusta blando por adición de 45 partes de dioctilftalato, las condiciones de estabilización son las mismas.

5

10

El examen del mismo compuesto de organo-antimonio en un conjunto en base de cloruro de polivinilo de emulsión

15

Cloruro de vinilo de emulsión valor K 70	100 partes
Compuesto de organo-antimonio	1 parte
Monoestearato de glicerina	1 parte
Acido 12-oxi-estearínico	0,5 partes

20

muestra mejores valores de estabilización en condiciones iguales por lo demás. La primera coloración puede observarse después de unos 30 minutos y una evidente coloración castaña después de aproximadamente 90 minutos de tratamiento de calor a 180°C en el armario secador. En contraposición a ello, puede comprobarse la primera coloración amarilla con dibutil-estaño-diisooctiltioglicolato después de 60 minutos, y una evidente coloración castaña después de 120 minutos.

25

Se obtienen análogos resultados de estabilización



21

342144

1

con compuestos de organo-antimonio preparados por reacción de trióxido de antimonio en fase acuosa con ésteres de ácido de tioglicol y ácido de tioglicol o con mezclas de ésteres de ácido de tioglicol y mercaptoalcoholes. Siempre la acción estabilizante en cloruro de polivinilo de suspensión es insatisfactoria y la estabilización en cloruro de polivinilo de emulsión, si bien es mejor, sin embargo, no es suficiente para poderse considerar, como progreso técnico, por lo menos en comparación con compuesto de organo-estaño.

5

10

Ahora se ha encontrado sorprendentemente que por reacción conjunta de óxidos de dialquilestaño y trióxido de antimonio con ácidos carboxílicos y/o mercaptoácidos, como, por ejemplo, ácido de tioglicol, ácido tiopropiónico o sus ésteres y/o mercaptoalcoholes es posible llegar a compuestos de organo-antimonio-estaño, que contienen simultáneamente estaño y antimonio y que en su acción estabilizante son mucho mejores de lo que permitiría esperar aditivamente sólo de los correspondientes compuestos de organo-estaño y organo-antimonio.

15

20

El objeto del presente invento es, por lo tanto, un procedimiento para la preparación de compuestos de organo-antimonio-estaño como estabilizantes para polímeros clorados, caracterizado porque se hace reaccionar óxidos de dialquilestaño y trióxido de antimonio con ácidos carboxílicos y/o compuestos de mercapto en presencia de disolventes, que son adecuados para eliminar el agua de reacción, se separa por filtración de impurezas y se elimina el disolvente

25



2

- 5.-

342144

1
5
cuantitativamente, En los estabilizantes según el invento puede estar enlazado el antimonio a través de un puente de oxígeno o de azufre con carbono. Es más ventajoso para la estabilización, cuando en la molécula existe por lo menos un puente de antimonio-azufre.

10
15
Los ácidos carboxílicos, que entran en consideración como partícipes de reacción para los óxidos, son especialmente ácidos grasos saturados e insaturados, como ácido oléico, ácido linoléico, ácido laurínico o estearínico, ácidos carboxílicos sintéticos ramificados, como ácido etilhexílico ó ácidos carboxílicos sintéticos ramificados con átomo cuaternario de carbono α -constante como por ejemplo ácido de 2,2-dimetilheptano, ácidos carboxílicos polivalentes, como ácido maleínico o ácido acelaínico o ácidos linoleínicos dimerizados, respectivamente polimerizados.

20
25
Los compuestos mercapto, que entran en consideración como partícipes de reacción para los óxidos son, ácido tioglicólico, ácido β -mercaptopropiónico y/o sus ésteres con alcoholes mono o polivalentes, de cadena recta o ramificada, como por ejemplo etilhexanol, isooctanol, laurilalcohol, glicol o glicerina. Son adecuados, además como partícipes de reacción para los óxidos: mercaptanos, como por ejemplo, laurilmercaptano, mercaptoalcoholes, como por ejemplo, 1,1-mercaptoetanol-2, ácido tiodipropiónico o ácido ditiodipropiónico y/ o sus ésteres, ácido tiomálico, ácido tiobenzóico, ácido tiosalicílico, tiufenol, α -tioglicerina, S-isooctil éter de ácido tioglicólico, mercapto alcoholéster, como por



362144

1 ejemplo, mercaptoetanol-éster de ácido laurínico, ácido tioacético. ácido ditiotereftálico, tioéter, como por ejemplo β, β' dimercapto dietiléter, ácido metilén-bis-tioglicólico y no por último éster de pentaeritrita de mercapto ácidos, como por ejemplo pentaeritritatetratioglicolato.

5 Los compuestos, según el invento, de organo-antimonio-estaño sirven para la estabilización de polimerizados de cloruro de vinilo, como por ejemplo vinilideno, polimerizados mixtos de cloruro de polivinilo, como por ejemplo polímeros de cloruro vinilo-acetato de vinilo, polímeros mixtos de cloruro de vinilideno, polietileno y otras poliolefinas, polietileno sulfoclorado, cloroparafina, caucho clorado natural y sintético, resinas acrílicas y otras más.

10 Las concentraciones de aplicación de los estabilizantes según el invento de organo-antimonio-estaño están situados entre 0,1 y 6%, preferentemente de 0,25 - 2%, referido a la resina. La adición se efectúa usualmente antes de la elaboración, es decir en la mezcla de la resina con materiales de relleno, plastificantes, colorantes, etc. La adición, sin embargo, puede efectuarse también ya en la fabricación de las resinas mismas.

15 Para la preparación de los compuestos, según el invento, de organo-antimonio-estaño se hacen reaccionar los óxidos con los ácidos en presencia de toluol o de otro disolvente adecuado como portador para agua, en una serie de aparatos cerrados con agitador, refrigerante de reflujo y separador de agua hasta que se haya separado el agua de reac-



2'

- 7.-

342144

1

ción. Se separa por filtrado de pequeñas impurezas y eventualmente de restos de óxido y el medio portador se elimina por destilación - eventualmente con aplicación de vacío -. Los productos pulverulentos se recristalizan eventualmente.

5

En lugar de los óxidos pueden hacerse reaccionar también los halogenuros, por ejemplo, dicloruro de dibutilestaño y tricloruro de antimonio con los compuestos de álcali de ácidos carboxílicos y/o mercapto compuestos, introduciendo en la mezcla de los óxidos con los ácidos y/o mercapto compuestos, que está disuelta en hidrocarburos, a temperatura de ebullición de los hidrocarburos, cuidadosamente lejía sódica, separando continuamente el agua de reacción y separando seguidamente la sal común formada y eliminando cuantitativamente los disolventes por destilación.

10

15

En lugar de los óxidos de dialquilestaño o halogenuros de dialquilestaño también pueden utilizarse alcóxidos de organo-estaño, produciéndose, como productos secundarios, los correspondientes alcoholes.

20

25

Es especialmente ventajoso utilizar los productos según el invento junto con antioxidantes, por ejemplo, del tipo fenólico, siendo una cantidad preferida 0,5 - 5% de antioxidante, referido al compuesto de organo-antimonio-estaño. La utilización común con ésteres del ácido fosforoso y/o compuestos epoxidados trae consigo más ventajas respecto a la estabilidad contra calor y luz, así como la claridad y transparencia de los productos acabados, especialmente al principio del tratamiento de calor.



342144

Ejemplo 1

98 gramos de anhídrido de ácido maleínico (1 mol) y 130 g de isooctilalcohol (1 mol) se agitan con adición de 1.000 cm³ de toluol, aproximadamente a 130°C durante 30 minutos, formándose monoisooctilmaleato. Después de enfriar hasta alrededor de 60°C, se agregan otros 3.000 cm³ de toluol y seguidamente se añaden 249 g. de óxido de dibutiles-
taño (1 mol). Se calienta brevemente, agitando, hasta aproximadamente 70°C, disolviéndose el óxido de dibutil estaño. Inmediatamente después se agregan 210 gramos de etilenglicolditioglicolato (1 mol). Se cuece a reflujo hasta que se hayan separado 18 gramos de agua. Seguidamente se deja enfriar a 60 - 70°C y se agregan primeramente 408 gramos de octiléster de ácido de tioglicólico (2 moles). Después se introducen, revolviendo, 145,7 gramos de trióxido de antimonio (0,5 mol) después de lo cual, en el curso de aproximadamente 45 minutos, se calienta lenta y precavidamente hasta alcanzar el punto de ebullición. Se sacan del circuito 27 gramos de agua (1,5 mol), se deja enfriar, se filtra separando de ligeras impurezas y muy pequeñas participaciones de óxido no reaccionado y al final se elimina el toluol cuantitativamente por destilación. Como producto de reacción se obtiene un líquido amarillo claro, transparente, viscoso con una densidad de 1,246 (20°C) y N_D^{20} de 1,5290. Contenido teórico de estaño: 9,9%; hallado: 9,8%

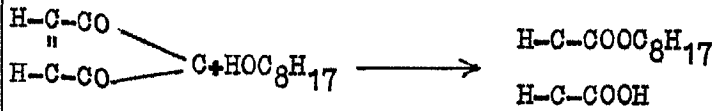
Contenido teórico de antimonio:	10,2 %
Hallado:	10,0 %



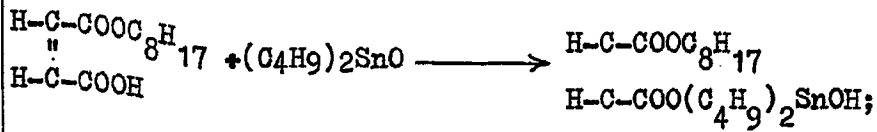
342144

1

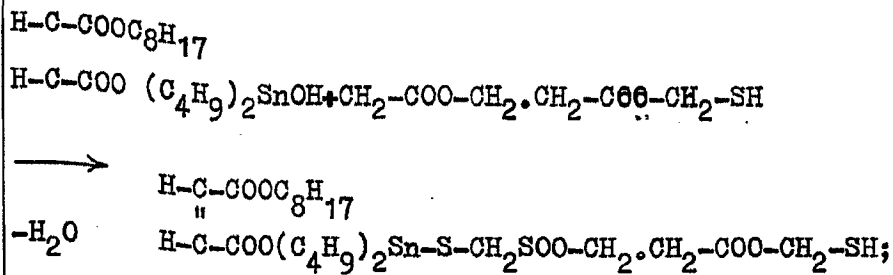
La formación del compuesto según el invento de acuerdo con el ejemplo 1, puede formularse como sigue:



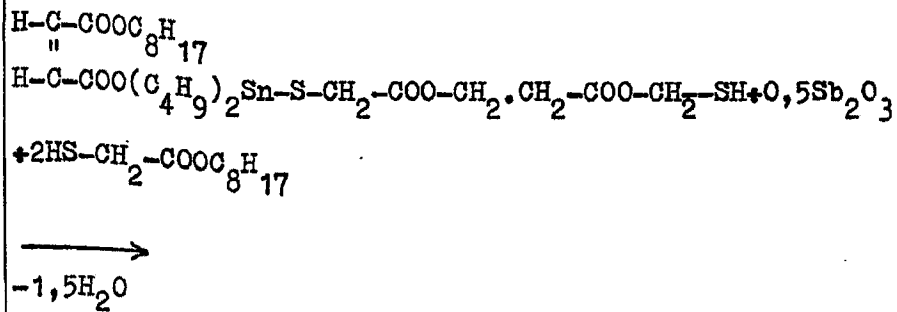
5



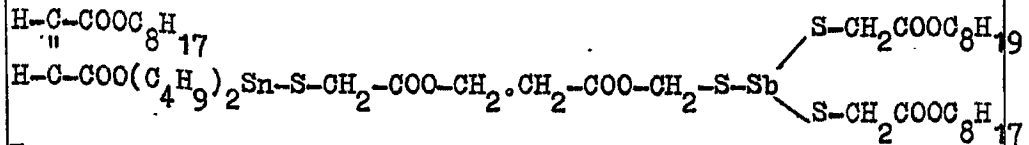
10



15



20



El producto según el invento se obtuvo con un rendimiento de 96%.

25

A partir de 100 partes de cloruro de polivinilo de suspensión, valor K 65.

1 partes de monoestearato de glicerina



342144

1 parte de aceite de ricino endurecido
0,2 partes de ácido 12-oxi-estearínico
1,0 Partes de compuesto de organo-antimonio-estaño
según el Ejemplo 1 de la patente

se plastificó en el tren de laminación de laboratorio durante 5 minutos a 170°C una hoja.

Pruebas de esta hoja mostraron en el armario secador a 180°C sólo después de 110 minutos la primera ligera coloración amarilla.

Este es un notable progreso técnico frente al compuesto puro de organo-antimonio, que utilizado en el mismo ensayo como estabilizante, ya después de 15 minutos se coloreó claramente en amarillo limón, pero también en comparación con el puro compuesto de organo-estaño en forma de dibutil-estaño-diisooctiltioglicolato, que se coloreó en amarillo después de 70 minutos. El compuesto según el invento, por lo tanto, presenta una clara mejora sinérgica en la acción estabilizante.

Ejemplo 2

1.083 gramos de óxido de dioctilestaño (3 moles), 840 gramos de ditioglicolato de etilenglicol y 368 gramos de un ácido carboxílico, sintético ramificado, con átomo de carbono cuaternario α -constante (2 moles) de la marca Versatic 911 se calientan en un aparato cerrado, con mecanismo agitador, refrigerante de reflujo y separador de agua, después de adición de 10 litros de xilol, hasta que hayan quedado fuera del circuito 54 gramos de agua (3 moles). Se en-



21

342144

1

El producto se examinó como en el ejemplo 1 y dió por resultado la primera coloración amarilla reconocible después de 105 minutos. Sólo después de 160 minutos a 180°C en el armario secador las hojas de ensayo se hicieron visiblemente castañas.

5

Ejemplo 3

10

116 gramos de ácido maleínico (1 mol) con adición de 5.000 cm³ de xilol se mezclaron con 498 gramos de óxido de dibutilestaño (2 moles) y se calentaron agitando hasta aproximadamente 70°C, hasta que se disolvió el óxido de dibutilestaño. Seguidamente se agregan 92 gramos de ácido tioglicólico (1 mol) y 204 gramos de isooctiléster de ácido tioglicólico (1 mol) y se calientan hasta el reflujo. Con ayuda de un separador de agua se sacan fuera del circuito 36 gramos de agua (2 moles). Después se enfría hasta aproximadamente 40°C y se agregan 520 gramos de lauriltioglicolato (2 moles) y seguidamente agitando bien se mezcla con 145,7 gramos de trióxido de antimonio (0,5 mol). Se calienta lentamente hasta reflujo y se sacan fuera del circuito 27 gramos de agua (1,5 mol) con ayuda de un separador de agua. Se filtra y seguidamente se elimina el xilol con ayuda de vacío cuantitativamente del producto de reacción. El producto de reacción se deja salir todavía caliente.

15

20

25

Se obtiene, con casi el rendimiento teórico de 1.512,7 gramos, como producto de reacción, una materia pastosa amarilla a la que puede adscribirse la siguiente fórmula:

21 JUN.



- 14.-

342144

1

hoja clara. En el ensayo del horno a 180°C se manifiesta la primera coloración ligeramente amarilla reconocible después de 130 minutos; pasados 190 minutos la hoja sólo se ha hecho castaña clara. En comparación a ello, bajo las mismas condiciones, el dibutil-estaño-diisooctiltioglicolato muestra ya después de 90 minutos la primera coloración ligeramente amarilla reconocible.

5

Ejemplo 4

10

15

20

25

A 210 gramos de etilenglicolditiogliconato (1 mol) agitando se agregan 498 gramos de óxido de dibutilestaño (2 moles), se agrega 4 litros de xilol y agitando se calienta hasta aproximadamente 70°C hasta que esté disuelto el óxido de dibutilestaño. Seguidamente se introducen 184 gramos de ácido de tioglicol (2 moles) y se calienta hasta el reflujo. Por medio de un separador de agua resultan 36 gramos de agua (2 moles) después de enfriar aproximadamente a 60 - 70°C se agregan 1.040 gramos de lauriltioglicolato (4 moles) y después agitando bien se agregan además 291,5 gramos de trióxido de antimonio (1 mol). Se calienta lentamente hasta ebullición y se separan 54 gramos de agua (3 moles). Se deja enfriar hasta temperatura ambiente hasta que se precipitan aproximadamente 1,710 gramos, que son aproximadamente 80% del rendimiento teórico de 2.133,5 gramos de un estabilizador pulverulento de organo-antimonio-estaño.

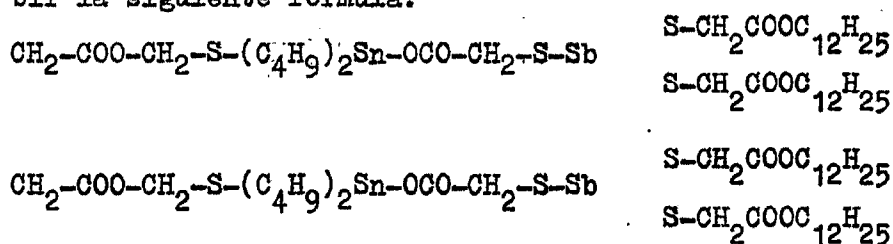
Se separa filtrando y seca. Por condensación del filtrado puede incrementarse el rendimiento todavía más. El punto de fusión del producto según el invento, de acuerdo



342144

1 con el ejemplo 4, está situado a 155°C. El contenido teórico de antimonio importó 11,40%; se hallaron 11,1%. El contenido teórico de estaño importó 11,12%; se hallaron 11,0%.

Al compuesto según el invento se le puede adscribir la siguiente fórmula:



10 Para la comprobación de la termoestabilidad
100 partes de cloruro de polivinilo de emulsión
con el valor K 65

1,0 partes de monoestearato de glicerina
0,5 partes de aceite de ricino endurecido
0,2 partes de ácido 12-oxi-estearílico

15 1,0 partes de estabilizante de organo-antimonio-
estaño según el ejemplo 4 se laminaron en una hoja a 170°C
20 durante 5 minutos. En el examen en el armario rotativo se-
cador a 180°C la primera coloración amarilla visible se ma-
nifestó después de 60 minutos. En comparación con ello,
en las mismas condiciones, una hoja estabilizada con dibu-
til-estaño-diisooctiltioglicolato mostró la primera colora-
ción amarilla ya después de 30 minutos.

25



342144

N O T A . -

=====

La presente patente de invención, comprende las siguientes reivindicaciones:

1.- Procedimiento para la preparación de compuestos de organo-antimonio-estaño, como estabilizadores para polímeros conteniendo halógenos, caracterizado porque se hace reaccionar óxidos de dialquil-estaño y trióxido de antimonio con ácidos carboxílicos y/o mercapto compuestos en presencia de disolventes, que son adecuados para eliminar el agua de reacción, separando por filtración las impurezas y eliminando cuantitativamente el disolvente.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hacen reaccionar dihalogenuros de dialquil-estaño y tricloruro de antimonio con los derivados de álcali de ácidos carboxílicos y/o mercapto compuestos.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como óxido de dialquil-estaño se emplea óxido de dibutil-estaño.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 -



2

342144

- 17.-

1
3, caracterizado porque como ácidos carboxílicos se emplean ácido maleínico, ácido etil-hexílico, ácido 2,2-dimetilheptano, ácido isooctánico o ácido isononánico.

5
5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 3, caracterizado porque como mercapto compuestos se emplean ácido de tioglicol, ácido β -mercaptopropiónico, isooctiléster de ácido tioglicólico, lauriléster de ácido de tioglicólico o ditioglicolato de etilenglicol.

10
6.- Procedimiento para la preparación de compuestos de organo-antimonio-estaño, como estabilizadores para polimeros conteniendo halógenos.

15
Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, la cual consta de diecisiete hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a

24 JUN. 1967

CARLOS ROEB

20

25