

358816

P.- 39.527

Case 2134.29-NU
U.S. Ser. 672.954

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de TENNECO CHEMICALS, INC.

entidad / ~~denacionalidad~~ norteamericana.

con domicilio en 300 East 42nd Street, Nueva York, N.Y.,
Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ESTEROS DE MER-
CAPTO ACIDO DE ORGANO-ESTAÑO"
(Clase Internacional G07f G08k)

30.10.68



Extracto de la descripción.- Esteres de mercaptoácido de organo estaño estables se preparan condensando un halogenuro u óxido de organo-estaño con un éster de un mercaptoácido en una mezcla de reacción que contiene al menos 60% de un disolvente orgánico inerte, tal como benceno, tolueno, trementinas o esencias minerales, metanol y similares. Los compuestos de organo-estaño preparados de esta manera permanecen estables durante muchos meses, mientras que los preparados en mezclas de reacción menos diluídas experimentan descomposición al almacenar durante un periodo de tiempo tan corto como un día.

Este invento se refiere a un procedimiento para la producción de derivados de organo-estaño de compuestos mercaptánicos. Más particularmente, se refiere a un procedimiento para la producción de ésteres de mercaptoácidos de organoestaño estables.

Los ésteres de mercaptoácidos de organoestaño, que son productos de condensación de ésteres de mercaptoácidos con halogenuros u óxidos de organoestaño, son conocidos por ser excelentes estabilizadores para composiciones de resinas de halogenuro de vinilo. La preparación de estos compuestos y su utilización en calidad de estabilizadores para composiciones de resina de halogenuro de vinilo están descritas con detalle en la patente USA 2.641.588 (Leistner and Knoepke), en la patente USA 2.641.596 (Leistner y Hecker), y en la patente USA 2648650 (Weinberg y Johnson). La utilización de estos compuestos en calidad de estabilizadores para resinas de halogenuro de vinilo ha estado limitada en un alto grado por su inestabilidad. Al reposar durante un periodo de tiempo tan



corto como un día a la temperatura ambiente, los ésteres de mercaptoácidos de organoestaño preparados por los procedimientos antes conocidos comienzan a descomponerse para formar tioglicolatos cristalinos y otros compuestos que no son útiles como estabilizadores para composiciones de resinas de halogenuro de vinilo. Se han propuesto diversos materiales en calidad de agentes de conservación para los ésteres de mercaptoácidos de organoestaño, pero ninguno ha probado ser enteramente satisfactorio para este fin. Por ejemplo, Hecker en la patente USA 2.789.963 describió que la adición de sales de metal polivalente de ácidos carboxílicos débiles, tales como 2-etilhexoato de calcio o naftenato de zinc, a un éster de mercaptoácido de organoestaño inhibirá su descomposición al almacenar. Infortunadamente, sin embargo, la adición de estas sales tiene un efecto desfavorable sobre la aptitud de los ésteres de mercaptoácidos de organoestaño para estabilizar composiciones de resinas de halogenuro de vinilo.

De acuerdo con este invento, se ha encontrado que la estabilidad de ésteres de mercaptoácidos de organoestaño puede ser aumentada sustancialmente llevando a cabo su preparación en mezclas de reacción que contienen al menos 60% en peso de un disolvente orgánico inerte. Un éster de mercaptoácido de organoestaño preparado de esta manera puede ser almacenado usualmente a la temperatura ambiente durante muchos meses sin el desarrollo de más de una pequeña cantidad de un precipitado cristalino en él.

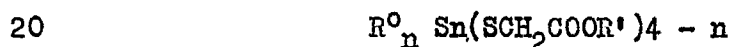
Los ésteres de mercaptoácido de organoestaño que pueden ser estabilizados de acuerdo con el procedi-



miento de este invento incluyen los descritos en la patente USA 2.641.588, en la patente USA 2.641.596 y en la patente USA 2.648.650. Estos compuestos tienen la fórmula estructural



en que R representa un grupo alcoholo, oxialcoholo, arilo, oxiarilo, aralcoholo o cicloalcoholo, X representa un éster de un mercaptoácido que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, cuyo átomo de azufre está unido al átomo de estaño, y n representa un número dentro del margen de 1 a 3. Ilustrativos de estos compuestos son los siguientes: tris-(ciclohexil-tioglicolato) de monobutil-estaño, bis (hexil tiopropionato) de dibutil-estaño, bis(bencil tiobutirato) de dioctilestaño, bis(isooctil-tiobutirato) de dicitclohexilo, butil/tiovalerato de trifenil estaño, bis-(fenil tiocaproato) de difenilestaño, y similares. Un grupo preferido de estos compuestos de organoestaño tiene la fórmula estructural:

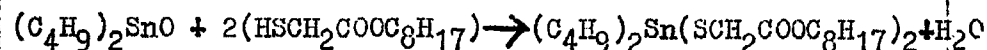


en que R⁰ representa un grupo alcoholo que tiene de 4 a 8 átomos de carbono, R¹ representa un grupo alcoholo, arilo, aralcoholo, alcoholarilo o cicloalcoholo, y n representa un número dentro del margen de 1 a 3. Estos incluyen bis (butil tioglicolato) de dibutilestaño, isooctil tioglicolato de trihexilestaño, tris(bencil tioglicolato) de octilestaño, bis(tolil tioglicolato) de dioctil estaño, bis (ciclohexil tioglicolato) de dibutilestaño, y similares. El procedimiento de este invento tiene interés particular



para la preparación de bis(isooctil tioglicolato) de dibutilestano.

La reacción mediante la cual se prepara bis(isooctil tioglicolato) de dibutilestano puede ser representada por la siguiente ecuación:



En la práctica de este invento, se preparan ésteres de mercaptoácidos de organoestano estables condensando halogenuros u óxidos de organoestano con ésteres de mercaptoácidos a temperaturas elevadas en la presencia de una cantidad sustancial de un disolvente orgánico inerte. Si se ha de obtener un producto que permanecerá estable al almacenar durante al menos varios meses, la mezcla de reacción en que éste se prepara debe contener aproximadamente 60% o más en peso de un disolvente orgánico inerte. Cuando se utiliza menos de esta cantidad de disolvente, el producto no tiene la estabilidad requerida. Es generalmente antieconómico preparar los compuestos de organoestano en una mezcla de reacción que contiene más de aproximadamente 90% de un disolvente orgánico.

Entre los disolventes orgánicos inertes que pueden utilizarse como medio para esta reacción de condensación, están hidrocarburos alifáticos y aromáticos, alcoholes, éteres, ésteres, cetonas y similares, por ejemplo benceno, tolueno, xileno, hexano, trementinas o esencias minerales, nafta, metanol, etanol, acetona, metil isobutil cetona, acetato de metilo y cellosolve.

La reacción de condensación se lleva a cabo normalmente calentando la mezcla de reacción que comprende



un éster de mercaptoácido, óxido o cloruro de organoesta-
ño, y disolvente orgánico a una temperatura entre aproxi-
madamente 50°C y la temperatura de reflujo de la mezcla
y eliminar por destilación azeotrópica el agua producida
5 por la reacción de condensación. Cuando se ha completado
la reacción, el disolvente puede ser separado desde el
producto por cualquier medio apropiado. Esto puede reali-
zarse, por ejemplo, evaporando el disolvente a temperatu-
ras elevadas bajo vacío. El éster de mercaptoácido de or-
10 ganoestaño puede ser utilizado acto seguido sin purifica-
ción adicional en calidad de estabilizador para composi-
ciones de resinas de halogenuro de vinilo.

El invento es ilustrado adicionalmente por los
ejemplos que siguen. En estos ejemplos, todas las partes
15 son partes en peso.

Ejemplo 1.- Una mezcla de 575 partes (2,79 moles)
de tioglicolato de isooctilo, 347,2 partes (1,395 moles)
de óxido de dibutilestaño, y 1350 partes de benceno fue
calentada a su temperatura de reflujo (80-85°C) hasta que
20 se hubieron eliminado de ella 24,5 partes de agua por des-
tilación azeotrópica. La mezcla de reacción, que contenía
60% en peso de benceno, fue calentada acto seguido a 85°C/
30-43 mm de Hg, para eliminar el disolvente. El producto
fue enfriado y filtrado. El bis(isooctil tioglicolato) de
25 dibutilestaño obtenido era un líquido transparente e in-
coloro, el cual después de un almacenamiento de 4 meses
a la temperatura ambiente contenía una cantidad muy peque-
ña de un precipitado blanco cristalino.

Ejemplo comparativo A.- Una mezcla de 639 par-
30 tes (3,10 moles) de tioglicolato de isooctilo, 386 partes



(1,55 moles) de óxido de dibutilestaño, y 1220 partes de benceno fue calentada a su temperatura de reflujo (80-85°C) hasta que se hubieron eliminado de ella, por destilación azeotrópica, 27,0 partes de agua. La mezcla de reacción, que contenía 55% en peso de benceno, fue calentada a 85°C/30-43 mm de Hg para eliminar el disolvente. El producto fue enfriado y filtrado. El bis(isooctil tioglicolato) de dibutilestaño obtenido era un líquido transparente e incoloro, el cual después de un almacenamiento de dos semanas a la temperatura ambiente contenía una gran cantidad de un precipitado blanco cristalino.

Ejemplo comparativo B.- Una mezcla de 2564 partes de tioglicolato de isooctilo, 1548 partes de óxido de dibutilestaño, y 1560 partes de benceno fue calentada a su temperatura de reflujo (90-95°C) hasta que se hubieron recogido por destilación azeotrópica 109 partes de agua. La mezcla de reacción, que contenía 28% en peso de benceno, fue calentada acto seguido a 90°C/37-58 mm de Hg para eliminar el disolvente. El producto fue enfriado y filtrado. El bis(isooctil tioglicolato) de dibutilestaño obtenido era un líquido transparente e incoloro. Después de almacenar durante 3 días a la temperatura ambiente, este producto contenía una gran cantidad de un precipitado blanco cristalino.

Los términos y expresiones que se han empleado se utilizan como términos de descripción y no de limitación. En la utilización de dichos términos y expresiones no hay intención de excluir cualesquiera equivalentes de las características mostradas y descritas o porciones de las mismas, pero se admite que son posibles diversas mo-



dirigaciones dentro del alcance del invento reivindicado.

5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, con fecha 5 de Octubre de 1967, bajo el número 672.954 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

10 Los puntos de Invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España por Veinte años, son los siguientes:

1ª.- Un procedimiento para la producción de ésteres de mercaptoácido de organoestaño que tienen la estructura

15

Rn Sn X4-n

20

en que R representa un grupo alcohilo, oxialcohilo, arilo, oxiarilo, aralcohilo o cicloalcohilo, X representa un éster de un mercaptoácido que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, cuyo átomo de azufre está unido al átomo de estaño, y n representa un número dentro del margen de 1 a 3 por la condensación de un éster de un mercaptoácido con un halogenuro u óxido de organoestaño en un disolvente a temperaturas elevadas, caracterizado por la mejora que comprende condensar dicho éster de un mercaptoácido con dicho halogenuro u óxido de organoestaño en una mezcla de reac-

25



ción que contiene al menos 60% en peso de un disolvente orgánico inerte.

5 2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1, en que la mezcla de reacción contiene aproximadamente 60% a 90% en peso de un disolvente orgánico inerte.

3ª.- El procedimiento de la reivindicación 1, en que el éster de mercaptoácido de organoestano es bis (isooctiltioglicolato) de dibutilestano.

10 4ª.- El procedimiento de la reivindicación 1, en que el disolvente orgánico inerte es benceno.

5ª.- Un procedimiento para la producción de ésteres de mercaptoácido de organo-estano.

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

15 Esta Memoria consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

4 4 NOV.

P.A.

Alfredo de las Casas
por Poder.

PSO/.

30.10.68