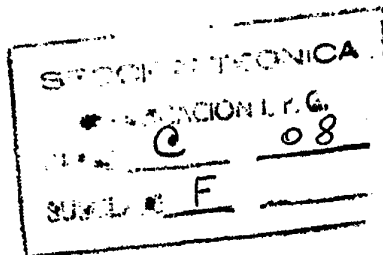


P.- 39.872

A - 225-o/S
JAE/EvdW

359804



Memoria descriptiva



21 DICIEMBRE

21 DICIEMBRE

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de BILLITON-M & T CHEMISCHE INDUSTRIE N.V.

entidad / ~~de nacionalidad~~ holandesa

con domicilio en 19 Louis Couperusplein, La Haya, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLIMEROS QUE CONTIENEN HALOCENO, ESTABILIZADOS CONTRA EL CALOR"
(Clase Internacional C07c)



Esta invención se refiere a un método para estabilizar polímeros que contienen halógeno y que incluyen poli (cloruro de vinilo), y a nuevas composiciones estabilizadas de polímeros que contienen halógeno.

5 Como es bien sabido por los expertos en la técnica, diversos polímeros orgánicos que contienen halógeno, particularmente polímeros de haluro de vinilo, que comprenden homopolímeros de cloruro de vinilo y copolímeros de cloruro de vinilo con otros monómeros, pueden degradarse cuando se someten al calor durante un periodo largo de tiempo, como se pone de manifiesto por el oscurecimiento de la resina y por un aumento de la fragilidad. Estos defectos pueden hacer que la resina sea inadecuada para muchos usos, ya que el oscurecimiento le comunica mal aspecto y el aumento de fragilidad puede ocasionar fallos mecánicos. Para estabilizar polímeros que contienen halógeno, se han empleado, hasta la fecha, una gran diversidad de sustancias. Muchos de estos aditivos han conseguido algún éxito en la estabilización de resinas que contienen halógenos, contra la acción degradante del calor, pero hay muchos usos en los que se desea disponer de un alto grado de estabilidad al calor que, hasta la fecha, no se ha podido alcanzar fácilmente.

10

15

20

Es, particularmente, característico de los sistemas de estabilización de la técnica anterior, el que no pueden evitar por completo el deterioro de resinas o polímeros que contienen poli (cloruro de vinilo) durante el periodo en que las resinas y la composición estabilizadora deben mantenerse en la amasadora caliente en que se mezclan.

25

30

21 DIC



5 Durante este período, que puede estar comprendido entre 5 y 30 minutos o más, los diversos ingredientes, incluyendo, por ejemplo, pigmento, plastificante, estabilizador, lubricante, etc. pueden mezclarse con la resina y someterse la mezcla a la acción del calor y de presión, para formar una mezcla esencialmente homogénea.

10 Durante este período de calentamiento riguroso (típicamente a 175°C o más), la resina puede deteriorarse mucho más rápidamente que bajo el tratamiento a condiciones de manipulación normales. Así pues, el producto que proviene del Molino-mezclador de Banbury o del dispositivo de extrusión, puede ser mas oscuro de lo que es de desear.

15 Los expertos en la técnica han intentado, hasta la fecha, suprimir este deterioro que resulta del calor, mediante la adición de diversas sustancias, que incluyen estabilizador del calor auxiliares.

20 Se ha descubierto, sin embargo, que la presencia de estas sustancias adicionales origina efectos secundarios indeseables que pueden modificar, insatisfactoriamente, las propiedades deseadas de la resina o polímero. Por consiguiente, no ha sido posible, hasta la fecha, preparar composiciones resinosas que puedan estabilizarse contra el efecto de deterioro del calor, de
25 forma totalmente satisfactoria.

30 Según la presente invención se proporciona, en un primer aspecto, un método para preparar polímeros que contienen halógeno, estabilizados contra el efecto de deterioro del calor, que comprende añadir a una resina



21 DIC. 1968

que contiene halógeno una cantidad estabilizadora de: Un primer estabilizador que tiene la fórmula $(R \text{ SnX})_{a b n}$ en la que R se escoge entre el grupo constituido por alcohol de 1 a 20 átomos de carbono, arilo, alcarilo, aralcoholo y cicloalcoholo, y X se escoge entre el grupo constituido por oxígeno y azufre y mezclas de 1-10 partes de oxígeno con 10-1 partes de azufre, a es un número entero de 1 a 2, que es 1 cuando b es 1,5 y es 2 cuando b es 1, y n es un número entero de 1 a 1000 si a es 2, o de 2 a 1000 si a es 1; un segundo estabilizador, $R' \text{ Sn}^x$ (SR^{4-x}) en el que R' puede ser un radical de un hidrocarburo escogido entre el grupo constituido por alcoholo, cicloalcoholo, aralcoholo, alcarilo y arilo, R'' puede ser un resto de un éster de ácido carboxílico o un radical escogido entre el mismo grupo que R', y x es un número entero de 1 a 3, excepto que cuando el primer estabilizador es de la fórmula $(R \text{ SnX})_{2 n}$ x es 1 y X no es oxígeno sólo.

Los polímeros o resinas que pueden estabilizarse mediante la práctica de esta invención 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 que incluyen polímeros del tipo poli (cloruro de vinilo), por ejemplo poli (cloruro de vinilo) y poli (cloruro de vinilideno). También pueden incluir copolímeros formados por copolimerización de cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno con otros monómeros insaturados con insaturación etilénica. Los monómeros insaturados con insaturación etilénica, pueden ser compuestos que contienen dobles enlaces carbono-carbono polimerizables y pueden



210

5 incluir acrilatos, tales como el ácido acrílico, el acrilato de etilo, el acrilonitrilo, etc.; monómeros vinílicos, como el estireno, el acetato de vinilo, etc.; maleatos, tales como el ácido maléico, el anhídrido maléico, los ésteres del ácido maleico, etc. Por conveniencia, se hará referencia con posterioridad a polímeros de cloruro de vinilo.

10 Los polímeros pueden ser o bien "rígidos" o "flexibles". Cuando se emplean polímeros "rígidos", pueden incluir modificadores de impacto, pigmentos y/o cargas, lubricantes, etc., además de la resina y el estabilizador. Cuando se emplean polímeros "flexibles", pueden incluir plastificante (primario y secundario), pigmentos y/o cargas, lubricantes, etc., además de la resina y el

15 estabilizador.

Los polímeros de cloruro de vinilo pueden contener, también plastificantes, por ejemplo plastificantes de tipo éster, obtenidos a partir del ácido ortoftálico, como por ejemplo el ftalato de dioctilo, y plastificantes de tipo fosfato, como los fosfatos de triarilo; agentes lubricantes como el ácido esteárico; pigmentos, como el dióxido de titanio; y cargas.

20

El primero de los estabilizadores que encuentra utilización en el procedimiento de esta invención tiene la fórmula $(R \text{ SnX})$. En este compuesto, R puede ser un radical de un hidrocarburo, escogido, de preferencia, entre el grupo constituido por alcoholilo, cicloalcoholilo, aralcoholilo, arilo, y alcarilo, e incluyendo dichos radicales cuando están sustituidos inactivamente. Cuando R es alcoholilo, puede ser, típicamente, alcoholilo de cadena

25

30



normal o alcoholó ramificado, incluyendo: metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-amilo, neopentilo, isoamilo, n-hexilo, iso-hexilo, heptilos, octilos, decilos, dodecilos, tetradecilo, octadecilo, etc. Los alcoholos preferidos comprenden los alcoholos inferiores es decir, que tienen menos de 8 átomos de carbono, aproximadamente, es decir, octilos e inferiores. Cuando R es cicloalcoholó, puede ser, típicamente, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, etc. Cuando R es aralcoholó puede ser, típicamente, bencilo, β -feniletilo, γ -fenilpropilo, β -fenilpropilo, etc. Cuando R es arilo, puede ser, típicamente, fenilo, naftilo, etc. Cuando R es alcarilo, puede ser, típicamente, to-lilo, xililo, p-etilfenilo, p-nonilfenilo, etc. R puede estar sustituido inactivamente, por ejemplo, puede sopor-tar un sustituyente no reactivo, como alcoholó, arilo, cicloalcoholó, aralcoholó, alcarilo, éter, etc. Los alcoholos sustituidos típicos comprenden 2-etoxietilo, etc. Los cicloalcoholos sustituidos comprenden 4-metilciclohe-xilo, etc. El arilo sustituido inactivamente, comprende anisilo, bifenilo, etc. El aralcoholó, sustituido inac-tivamente, comprende clorobencilo, p-fenilbencilo, p-me-tilbencilo, etc. El alcarilo, sustituido inactivamente, comprende 2,6-di-terc-butyl-4-metil-fenilo, etc.

El primer estabilizador que puede encontrar uti-lización en ciertos aspectos de esta invención puede ser un ácido tioestannómico o un ácido estannómico, de fór-mula $(R\text{SnX})_{1,5n}$ a saber: ácido alcoholó tioestannómico (al que se hace referencia también como ácido alcoholó tioestannómico), ácido aril tioestannómico, ácido cicloal-



21
 cohil tioestannoico, ácido aralcohol tioestannoico, ácido alcaril tioestannoico, etc.; y similarmente para los ácidos estannoicos (es decir, estannoicos). Por conveniencia, el término estannoico se empleará más bien que el término estannónico.

5

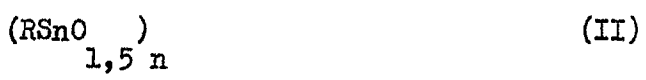
Los ácidos estannoicos y los ácidos tioestannoicos, polímeros, comprenden los productos de condensación del ácido estannoico y del ácido tioestannoico, respectivamente, teniendo los productos grados de condensación entre 2 y 1.000 aproximadamente, y, preferentemente, de 2 a 100.

10

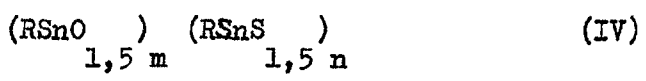
Los ácidos estannoicos polímeros corresponden a la fórmula II, que figura a continuación, y los ácidos tioestannoicos polímeros pueden corresponder a la fórmula III que figura a continuación. En los productos de co-condensación, pueden alternar unidades de ácido estannoico, por ejemplo, con unidades de ácido tioestannoico, por ejemplo, según la fórmula IV que se indica seguidamente, en cuyo caso m y n pueden ser, cada uno, 2 a 1000, preferentemente, 2 a 100.

15

20



25



El grupo R de los ácidos estannoicos o ácidos tioestannoicos, polímeros, pueden incluir, preferentemente, grupos alcoholo que contengan de 1 a 20 átomos de carbono y, preferentemente, 4 átomos de carbono. Otros

30



ácidos estannoicos entre los que se incluyen ácidos aril estannoicos y ácidos cicloalcohol estannoicos, así como ácidos aril-tioestannoicos y ácidos cicloalcoholtioestannoicos, polímeros, pueden ser efectivos; pero los compuestos de alcohol son los preferidos.

5

Las composiciones arriba indicadas pueden prepararse, por ejemplo, mediante reacción de $R\text{SnCl}$, típicamente tricloruro de butilestano, con agentes hidrolizantes alcalinos, como el amoníaco, el hidróxido sódico, etc.

10

dando por ejemplo, $(R\text{SnO})$ o con el sulfuro sódico Na_2S , por ejemplo, dando $(R\text{SnS})$, en las que n puede definirse como anteriormente. Si el $R\text{SnCl}$ se hace reaccionar, por ejemplo, en medio acuoso con menos de la cantidad equivalente de sulfuro, el producto puede ser $(R\text{SnO})$

15

$(R\text{SnS})$ que contiene a la vez oxígeno y azufre.

Los compuestos preferidos son los que tienen la fórmula $(R\text{SnS})$ en la que el grupo R es un grupo alcohol inferior, y, lo más preferible, butilo. También se emplean preferentemente aquellos compuestos en los que n está comprendido entre 2 y 100.

20

Los primeros estabilizadores de este tipo preferidos, pueden incluir, típicamente, el ácido metil tioestannoico (CH_3SnS) en la que n puede ser de 2 a 1000; ácido butil tioestannoico $(\text{C}_4\text{H}_9\text{SnS})$ en la que n puede ser de 2 a 1000; ácido n-octil tioestannoico $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SnS})$ en la que n puede ser de 2 a 1000.

25

Alternativamente el primer estabilizador puede corresponder a la fórmula $(R_2\text{SnX})$ en cuyo caso X es azufre o una mezcla estadística de 1 a 10 partes de azufre con 10 a 1 partes de oxígeno, pero no es oxígeno sólo. Cuando

30



dichos compuestos se emplean, n está comprendido entre
 1 y 1000, y, preferentemente, está entre 2 y 100. En
 los casos en que X es una mezcla de oxígeno y azufre, se
 prefiere, a menudo, que esté presente un exceso de áto-
 mos de azufre. Estos compuestos comunmente fabricados
 y/o adquiridos bajo la fórmula $(R SnX)_{2n}$ pueden existir
 como monómero $R SnS$ o como polímero $(R SnS)_n$ en la que
 n puede ser, típicamente, un numero de 3 a 10, o más;
 pueden incluirse mezclas de diversos polímeros en las
 composiciones referidas, normalmente, a un monómero o
 compuesto sencillo, como por ejemplo el sulfuro de di-
 butil-estaño. Los primeros estabilizadores de este tipo,
 preferidos, comprenden: sulfuro de dibutil-estaño, sul-
 furo de dioctil-estaño, sulfuro de dicitclohexil-estaño,
 sulfuro de dimetil-estaño y sulfuro de difenil-estaño.

El segundo estabilizador que se utiliza en
 la práctica de esta invención ha de ser un compuesto de
 la fórmula $R' Sn(SR'')_x$ en la que x es un número ente-
 ro, 1, 2 ó 3 excepto que x es 1 si el primer estabili-
 zador es de la fórmula $(R SnX)_n$. En esta fórmula R' puede
 ser un radical de un hidrocarburo escogido entre el gru-
 po constituido por alcoholo, cicloalcoholo, aralcoholo,
 alcarilo y arilo, incluyendo dichos radicales cuando
 están inactivamente sustituidos. R'' puede escogerse del
 mismo grupo que R' o puede ser también un resto de un
 éster de un ácido carboxílico $-R'''COOR''''$. En estas fór-
 mulas R''' , y R'''' (que pueden ser iguales, o diferentes)
 pueden escogerse entre el mismo grupo del que se escoge
 R. Los segundos estabilizadores típicos, pueden incluir
 el tris (iso-octil mercaptoacetato) de butilestaño y la



lauril mercaptida de tributilestaño. Si el primer esta-
bilizador es de la fórmula $(R\text{Sn}X)$ se prefiere que el
segundo estabilizador sea de la fórmula $R' \text{Sn}(\text{SR}'')$.

Los segundos estabilizadores de este tipo pre-
feridos, típicos, comprenden:

- 5
- bis (lauril mercáptida) de dibutilestaño
 - bis (octil mercáptida) de dibutilestaño
 - bis (bencil mercáptida) de dibutilestaño
 - bis (xilil mercáptida) de dibutilestaño
 - 10 bis (ciclohexil mercáptida) de dibutilestaño
 - bis (fenil mercáptida) de dibutilestaño
 - bis (lauril mercáptida) de dioctil estaño
 - bis (octil mercáptida) de dioctilestaño
 - bis (bencil mercáptida) de dioctilestaño
 - 15 bis (xilil mercáptida) de dioctilestaño
 - bis (ciclohexil mercáptida) de dioctilestaño
 - bis (laurilmercáptida) de diciticlohexilestaño
 - bis (lauril mercáptida) de dimetilestaño
 - bis (bencil mercáptida) de dimetilestaño
 - 20 bis (ciclohexil mercáptida) de dimetilestaño
 - bis (xilil di-mercáptida) de dimetilestaño
 - bis iso-octil mercaptoacetato de dibutilestaño
 - bis (iso-octil mercaptoacetato) de dioctilestaño
 - bis (iso-octil mercaptoacetato) de diciticlohexi-
25 lestaño
 - bis (iso-octil mercaptoacetato) de dimetilestaño
 - bis (iso-octil mercaptoacetato) de difenilestaño
 - bis (lauril mercaptoacetato) de dibutilestaño
 - bis (bencil mercaptoacetato) de dibutilestaño
 - 30 bis (ciclohexil mercaptoacetato) de dibutilestaño.



Si el primer estabilizador corresponde a la fórmula $(R SnX)_{2n}$ es preferible que el segundo estabilizador corresponde a la fórmula $R'Sn(SR'')_3$; los compuestos preferidos de este tipo comprenden el tris (iso-octil mercaptoacetato) de butilestaño tris (isooctilmecaptoacetato) de octilestaño y tris (lauril mercaptida) de butilestaño.

El primero y el segundo estabilizadores deben encontrarse presentes en cantidades estabilizadoras. Típicamente, el primer estabilizador $(R SnX)_{abn}$ puede utilizarse en cantidades comprendidas entre 0,1 y 10 partes en peso por 100 partes en peso de resinas que contienen halógeno, típicamente cloruro de vinilo, o en una cantidad comprendida entre 0,05 y 5 partes en peso, en el caso en que se empleen compuestos de la fórmula $(R SnX)_{2n}$. Preferentemente deben utilizarse en una cantidad comprendida entre 0,25 y 2, de preferencia entre 0,3 y 0,4 partes, por 100 partes de la resina que contiene halógeno.

Típicamente, el segundo estabilizador puede estar presente en una cantidad comprendida entre 0,1 y 10 partes por 100 partes en peso de la resina que contiene halógeno. Preferentemente la cantidad empleada debe estar comprendida entre 0,05 y 4, es decir 0,8 partes por 100 partes de la resina que contiene halógeno. En los casos en que el primer estabilizador corresponde a la fórmula $(R SnX)_{1,5n}$ es preferible que el segundo estabilizador se encuentre presente en una cantidad igual, al menos, a la del primer estabilizador. En dichos casos pueden conseguirse los resultados preferidos cuando el segundo estabilizador se encuentra presente en una cantidad aproximadamente doble, por lo menos, de la del primer estabilizador.



210

Así pues, las composiciones de esta invención de polímeros de cloruro de vinilo, estables al calor, preferidas, comprenden: 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 $(R \text{ Sn}^X)_a \text{ b n}$ en la que R se escoge entre el grupo constituido por alcoholilo de 1 a 20 átomos de carbono, arilo, alcarilo, aralcoholilo y ciclo-alcoholilo; y a es 1 cuando b es 1,5 y a es 2 cuando b es 1, y un segundo estabilizador $R' \text{ Sn}^X (\text{SR}'')_{4-x}$ en el que R' puede ser un radical de un hidrocarburo escogido entre el grupo constituido por alcoholilo, cicloalcoholilo, aralcoholilo, alcarilo, y arilo, R'' puede ser un resto de un éster de un ácido carboxílico o un radical escogido del mismo grupo que R', y x es un número entero de 1 a 3 que es 1 si a es 2, en cuyo caso X no es oxígeno sólo.

Las nuevas composiciones de esta Invención, estables al calor y a la luz, pueden ser preparadas por técnicas tales como molienda, mezclado en seco mezclando en un mezclador Banbury, o por cualquier otra técnica de preparación empleada corrientemente.

Uno de los métodos de preparación que puede ser conveniente, en particular, lleva consigo la formación de una composición estabilizadora que contiene el primer estabilizador y el segundo estabilizador. Esta composición estabilizadora puede añadirse más tarde y mezclarse completamente con el polímero de cloruro de vinilo. Cuando se emplea esta técnica la composición estabilizadora debe contener, típicamente, cantidades estabilizadoras de los estabilizadores, típicamente 0,1-10 partes en peso del primer estabilizador y 0,1-10 partes en peso del segundo



21

5

estabilizador. Preferentemente, debe contener aproximadamente entre 0,25 y 2, es decir 0,3 partes del primer estabilizador y unas 0,05 - 4 es decir, 0,8 partes del segundo estabilizador. Preferentemente, el segundo estabilizador debe encontrarse presente en una cantidad igual, a menos, a la del primer estabilizador.

10

Sea cual fuera la técnica de preparación seguida, es deseable dispersar prácticamente completa y uniformemente el primero y el segundo estabilizador en la composición de polímero de cloruro de vinilo.

15

Es una característica de los sistemas estabilizadores de esta invención que permiten conseguir resinas y polímeros que contienen halógeno, estabilizados, especialmente polímeros de haluro de vinilo, como cloruro de vinilo, caracterizados por su elevada resistencia al efecto de deterioro por el calor.

20

A causa de las propiedades sobresalientes de este sistema estabilizador es posible efectuar la estabilización con cantidades pequeñas y por consiguiente, obtener un sistema más efectivo sobre la base del costo.

25

Se ilustran, mediante los siguientes ejemplos, composiciones según la invención, en los que todas las partes se expresan en partes en peso, a menos que se indique otra cosa.

30

En estos ejemplos, el polímero, rígido, de cloruro de vinilo empleado, tenía un peso específico de 1,40, una dureza de 80 en el Medidor de Dureza Shore tipo "D" y una resistencia a la tensión, final, de unos 492 kgs/cm², y se vende con la marca registrada de Geon 103 EP, (o equivalente).



5 Las composiciones escogidas se mezclaron total mente colocando el poli (cloruro de vinilo) en un molino diferencial de doble rodillo que se calentó por aceite a una temperatura de 175°C, junto con la cantidad indicada del primero y segundo estabilizadores, y la mezcla se molió durante unos 5 minutos. Se formó una banda continua de la composición alrededor de uno de los rodillos. Se cortó esta banda y la composición se sacó del rodillo caliente como una lámina continua. Se cortaron trozos cuadrados de este material que median 2,54 x 2,54 cm, para ensayar la estabilidad al calor.

10 Para el ensayo de estabilidad al calor, los trozos cuadrados se colocaron en un horno de aire regulado de manera que se mantuviera una temperatura de 190°C. Se sacaron muestras de cada composición del horno a intervalos de 15 minutos y se clasificaron visualmente respecto al cambio de color y a la degradación del mismo, según la siguiente escala:

- 15
- 20
- 7 - Transparente, incoloro
 - 6 - Blancuzco
 - 5 - El grado más débil de amarilleamiento.
 - 4 - Color amarillo definido.
 - 3 - Color pardo amarillento intenso
 - 2 - Color pardo intenso
 - 25 1 - Color pardo oscuro a negro

30 El periodo de tiempo, en minutos, necesario para alcanzar un valor de 3 o menos, se anotó como el Valor de Estabilidad al Calor.



Ejemplo 1

En el experimento A, como se indica después, se ensayaron 100 partes del polímero de cloruro de vinilo, sin añadir ningún estabilizador y así pudo servir de control. En el Experimento B de control se añadió el primer estabilizador, ácido butil tioestannico que tenía un valor de n de 4,5, en cantidad de 1,4 partes y no había presente ningún otro estabilizador. En el Experimento C de control, se encontraba presente el segundo estabilizador, bis (iso-octil mercaptoacetato) de dibutilestaño, en cantidad de 1,4 partes y no había ningún otro estabilizador. En el Experimento 1, según la Invención, estaban presentes los dos estabilizadores, como sigue:

Acido butil tioestannico	0,4 partes
bis (iso-octil mercaptoacetato)	
de dibutilestaño	1,0 partes
	<hr/>
Estabilizadores en total	1,4 partes

Los resultados de los ensayos de estabilidad al calor se indican en la Tabla I que figura a continuación:

TABLA I

Experimento	Valor de Estabilidad al Calor después de lor en minutos	Calor después de amasar
A	No tiene estabilidad al calor Se pega al amasar, después de 1 minuto.	1
B	30	5 +
C	60	7
1	90	7



5 Resulta evidente, según la Tabla I, que el Experimento 1 realizado según la Invención es notablemente superior a los experimentos de control A-C. Tiene un valor de Estabilidad al Calor de 90 minutos que es más del cincuenta por ciento, superior al de los controles. Así pues, la composición será efectiva un periodo de tiempo cincuenta por ciento mayor, por lo menos, que el del sistema de control de la técnica anterior, como término de comparación. Además, se vé que el Color Después de amasar es transparente, incoloro, lo que indica que no hay cambio de color durante el amasado.

10 En otros Ejemplos, los valores de Estabilidad al Color y del Color después de amasar, se determinaron para otros sistemas preferidos, utilizando otros estabilizadores, como sigue:

Ejemplo 2

Experimento 2: Polímero de Cloruro de vinilo [¶] 100 partes
 Acido butil tioestannoico 0,4
 bis (lauril mercáptida) de
 20 dibutilestaño 1,00
 ¶ "Diamond 450", marca de polímero de cloruro de vinilo

Experimento D : Polímero de cloruro de vinilo [¶] 100 partes
 25 (Control) bis (lauril mercáptida) de dibutilestaño 1,4
 ¶ "Diamond 450", marca de polímero de cloruro de vinilo

30 Los resultados de los ensayos de estabilidad



al calor se indican en la Tabla II que figura a continuación:

TABLA II

Experimento	Valor de Estabilidad al Color después de	
	<u>calor en minutos</u>	<u>moler</u>
2	75	7
D	60	5

10 En la Tabla II puede verse que el V.E.C. (Valor de Estabilidad al Calor) del sistema estabilizado según la Invención, es 25% mayor que el del Experimento D de control; y que el Color después de amasar, del control fué de 5, un color amarillo definido, mientras que el de

15 los Ejemplos según la invención, fué de 7, transparente, incoloro.

Pueden realizarse ensayos adicionales sobre el polímero de cloruro de vinilo "Diamanete-450", a saber, un polímero que tiene un peso específico de 1,40, una

20 dureza, medida en el Medidor de Dureza Shore tipo "D", de 80, una carga de rotura por tracción, final, de unos 492 kgs/cm², y se venden con el nombre registrado de "Diamond-450". Las fórmulas pueden prepararse como se indica más adelante y el V.E.C. y el Color después de amasar,

25 determinarse como se ha indicado.

Ejemplo 3

21 DIC. 1968



5 Experimento E: Polímero de cloruro de vinilo 100 partes
(Control) bis (iso-octil mercaptoaceta-
to) de di-n-octilestaño 1,4
Valor de Estabilidad al Calor 60 minutos
Color después de amasar 7

10 Experimento 3: Polímero de Cloruro de vinilo 100 partes
Acido butil tioestannico 0,4
bis (iso-octil mercaptoaceta-
to) de di-n-octilestaño 1,00
Valor de Estabilidad al Calor 75 minutos
Color después de amasar 7

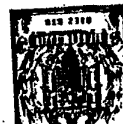
15 Resulta evidente, al comparar los Experimentos
de control B y E, con el Experimento 3, que el valor de
Estabilidad al Calor (V.E.C.) de las composiciones de es-
ta Invención, pueden ser de 1,25 a 2,5 veces el de los
controles.

20 Además, el color después de molerde la compo-
sición de la invención es 7, que (cuando se considera
conjuntamente con el valor V.E.C. de 75 minutos) es su-
perior a los valores de los controles.

En los siguientes Ejemplos pueden apreciarse
las propiedades sobresalientes de estas composiciones.

Ejemplo 4

25 Experimento F: Polímero de cloruro de vinilo 100 partes
(Control) bis (iso-octil mercaptoaceta-
to) de dimetilestaño 1,4
Valor de Estabilidad al Ca-
lor 60 minutos
30 Color después de amasar 7



21031

Experimento 4: Polímero de cloruro de vinilo	100 partes
Acido butil tioestannoico	0,4
bis (iso-octil mercaptoacetato)	
de dimetilestaño	1,0
Valor de estabilidad al Calor	90 minutos
Color después de amasar	7 minutos

5

10

Comparando el Experimento 4 con el Experimento F, resulta evidente que el V.E.C. del experimento según la Invención, es 50% mejor, por lo menos, que el del control y que el color del Ejemplo fué, de nuevo, transparente, incoloro.

15

Por consiguiente, será obvio, para los expertos en la técnica, que la práctica del procedimiento de esta invención permite conseguir resinas polímeras que se caracterizan por grados de estabilidad al calor extremadamente altos.

20

Otros ejemplos ilustrativos de sistemas estabilizadores preferidos que pueden caer dentro del alcance de la Invención y que permiten la consecución de propiedades semejantes a las indicadas anteriormente (cuando se mezclan con 100 partes de resina) comprenden los siguientes:

Ejemplos 5-10

25

5. 100 partes de homopolímero de cloruro de vinilo
0,3 partes de ácido butil tioestannoico
0,80 partes de bis (iso-octil mercaptoacetato) de dibutilestaño

30

6. 100 partes de copolímero cloruro de vinilo-acetato de vinilo
0,31 partes de ácido butil tioestannoico



- 0,85 partes de bis (iso-octil mercaptoacetato)
de di-n-octilestaño
- 5 7. 100 partes de homopolímero de cloruro de vinilideno
- 0,51 partes de ácido butil tioestannico
1,47 partes de bis (iso-octil mercaptoacetato)
de dimetilestaño
- 10 8. 100 partes de homoplímero de cloruro de vinilo
0,42 partes de ácido butil tioestannico
0,87 partes de bis (iso-octil) mercaptoacetato)
de di-n-octilestaño
- 15 9. 100 partes de homoplímero de cloruro de vinilo
0,29 partes de ácido octil tioestannico
1,0 partes de bis (iso-octil mercaptoacetato)
de di-n-octilestaño
- 20 10. 100 partes de homopolímero de cloruro de vinilo
0,36 partes de ácido ciclohexil tioestannico
0,87 partes de bis (iso-octil mercaptoacetato)
de di-n-octilestaño.

En todos los ejemplos siguientes, el sistema polímero contenía 2,6-di-terc-butil p-cresol, como aditivo auxiliar.

Ejemplo 11

25 En el experimento de control G, se añadió al segundo estabilizador, tris (iso-octil mercaptoacetato) de butilestaño, en la cantidad de 1,5 partes y no se encontraba presente ningún otro estabilizador. En el experimento de control H, el primer estabilizador era sulfuro de dibutilestaño, presente en la cantidad de 1,5

30



partes, y no había presente ningún otro estabilizador. En el Experimento de control J, el estabilizador fué bis (iso-octil mercaptoacetato) de dibutilestaño, presente en la cantidad de 1,5 partes y no se encontraba presente ningún otro estabilizador. En el experimento 11, según la invención, estaban presentes dos estabilizadores, como sigue:

5

10

Sulfuro de dibutilestaño	0, 5 partes
tris (iso-octil mercaptoacetato)	
de butilestaño	<u>1,0 parte</u>

Estabilizador en total 1,5 partes

15

Los resultados de los ensayos de estabilidad al calor se presentan en la Tabla III que sigue:

Tabla III

20

Experimento	Valor de Estabilidad al Calor en minutos	Color después de amasar
G	30	7
H	No tiene estabilidad al calor	
	El material se colorea al va-	
	lor 3 al amasar	3
J	45	6
11	75	7

25

30

En la Tabla III puede apreciarse que el Experimento 11, efectuado según la Invención, es notablemente superior a los experimentos de control G-J. Tiene un

21 01



5 valor de Estabilidad al Calor de 75 minutos que es apreciablemente superior al de los controles. Así pues, la composición será efectiva durante periodos de tiempo mucho más largos que el mejor de los sistemas de control de la técnica anterior. Además, hay que hacer notar que el color Después de amasar es 7, lo que es sobresaliente.

10 En los demás Ejemplos, los Valores de Estabilidad al Calor y el Color después de amasar se determinaron para otros sistemas preferidos que utilizan otros estabilizadores, como sigue:

Ejemplos 12 - 15

15	12.	Polímeros de cloruro de vinilo	100 partes
		tris (iso-octil mercaptoacetato)	
		de butil estaño	1,0
		Sulfuro de dibutilestaño	0,4
20		Valor de Estabilidad al Calor, minutos	75,
		Color después de Amasar	7
	13.	Polímero de cloruro de vinilo	100 partes
		tris (iso-octil mercaptoacetato)	
		de butil estaño	1,2
25		Sulfuro de dibutilestaño	0,3
		Valor de Estabilidad al Calor, minutos	60
		Color Después de Amasar	7
30	14.	Polímero de cloruro de vinilo	100 partes
		tris (iso-octil mercaptoacetato) de butilestaño	1,24




		Sulfuro de dibutilestaño	0,56
		Valor de Estabilidad al Calor,	
		minutos	75
		Color Después de Amasar	7
5	15.	Polímero de cloruro de vinilo	100 partes
		tris (iso-octil mercaptoacetato)	
		de butil estaño	1,55
		Sulfuro de dibutilestaño	0,7
		Valor de Estabilidad al Calor, Mi-	
10		nutos	75
		Color Después de Amasar	7

15 Como se desprende de los Ejemplos 12-15, el Valor de Estabilidad al Calor, del sistema estabilizado es sobresaliente; y el Color después de Amasar fué 7, transparente, incoloro, lo que es también sobresaliente.

Se realizaron ensayos adicionales utilizando los siguientes sistemas estabilizadores:

20 Ejemplos 16 - 20

	16.	Polímero de cloruro de vinilo	100 partes
		tris (iso-octil mercaptoacetato)	
		de octilestaño	1,0
		Sulfuro de dibutilestaño	0,4
25		Valor de Estabilidad al Calor,	
		minutos	75
		Color después de Moler	7
	17.	Polímero de cloruro de vinilo	100 partes
		Sulfuro de difenilestaño	0,4
30		tris (iso-octil mercaptoacetato)	
		de butilestaño	1,0

24 EN 

		Valor de Estabilidad al calor, minutos	45
		Color Después de Amasar	7
5	18	Polímero de cloruro de vinilo	100 partes
		tris (iso-octil mercaptoacetato) de butilestaño	1,0
		Sulfuro de dimetilestaño	0,4
		Valor de Estabilidad al Calor, Minutos	90
		Color después de Amasar	7
10	19	Polímero de cloruro de vinilo	100 partes
		tris (iso-octil mercaptoacetato) de butilestaño	1,0
		Sulfuro de dioctilestaño	0,4
		Valor de Estabilidad al Calor, Minutos	75
		Color Después de Amasar	7
15	20	Polímero de cloruro de vinilo	100 partes
		tris (lauril mercáptida) de butilestaño	1,0
		Sulfuro de dibutilestaño	0,4
		Valor de Estabilidad al Calor, Minutos	75
20		Color Después de Amasar	5

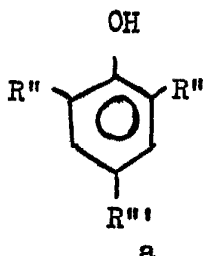
25 Resulta evidente, de los Ejemplos 16 a 20, que el Valor de Estabilidad al Calor (considerando en asociación con el Color Después de Amasar) del producto de esta invención, es notablemente superior en todos los casos. El V.E.C. de esta composición puede ser, por ejemplo, tres veces mayor que el de una composición que contenga solamente, alguno de los ingredientes.

30 La Solicitante conoce la patente española núm. 335169 que describe el empleo de ciertos fenoles con impedimento con algunas de las mezclas de compuestos or-

24 ENE



gánicos de estaño descritos en esta Memoria Descriptiva. La Solicitante, por tanto, no reivindica las composiciones que contienen más de 0,01 partes de un fenol, de fórmula:



con una mezcla de compuestos orgánicos de estaño que corresponden a las fórmulas $(R\text{SnX})_{1,5n}$ y $R' \text{Sn} (SR'')_{4-x}$, en la que x es de 1 a 3.

15 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 2 de Noviembre de 1967, Nº 680.044 y 4 de Marzo de 1.968, nº 709.910, se acoge a los beneficios del artº 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

REIVINDICACIONES

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

1.- Un procedimiento para preparar polímeros

8.1.69



210

que contienen halógeno, estabilizados contra el calor, que comprende añadir a una resina que contiene halógeno, una cantidad estabilizadora de una mezcla de, a) un primer estabilizador que tiene la fórmula $(R SnX)^{a b n}$ en la que R es un grupo alcohilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo, aralcohilo, alcarilo o cicloalcohilo, X es oxígeno, azufre o una mezcla de 1 a 10 partes de azufre con 10 a 1 partes de oxígeno, a es un número entero de 1 a 2, que es 1 cuando b es 1,5 y que es 2 cuando b es 1, y n es un número entero de 1 a 1000, si a es 2, o de 2 a 1000 si a es 1, y b) un segundo estabilizador de fórmula $R' Sn (SR'')^{x 4-x}$ en la que R' es un grupo alcohilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo, aralcohilo, alcarilo o cicloalcohilo, R'' es un resto de un éster de un ácido carboxílico o es igual que R' y x es un número entero de 1 a 3 que es 1 si el primer estabilizador tiene la fórmula $(R SnX)^{2 n}$, en cuyo caso X no es oxígeno sólo.

2.-Un procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el primer estabilizador se añade en una cantidad comprendida entre 0,1 y 10 partes en peso, por 100 partes de polímero.

3.-Un procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el primer estabilizador corresponde a la fórmula $(R SnX)^{2 n}$ y se añade en una cantidad comprendida entre 0,05 y 5 partes en peso, por 100 partes de polímero.

4.- Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el primer estabilizador se añade en una cantidad comprendida entre 0,25

y 2 partes en peso, por 100 partes de polímero.

5 5.- Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el segundo estabilizador se añade en una cantidad comprendida entre 0,1 y 10 partes en peso, por 100 partes de polímero.

10 6.- Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 4 y 5 en el que el primer estabilizador corresponde a la fórmula $(R\text{SnX})_{1,5n}$ y se añade en una cantidad que es, a lo sumo, la mitad de la cantidad añadida del segundo estabilizador.

15 7.- Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 4 a 6, en el que el primer estabilizador es el ácido butiltioestannico, de fórmula $(C_4H_9SnS_{1,5n})$, en la que n es 2 - 1000.

15 8.- Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 4 a 7, en el que el segundo estabilizador es mercaptoacetato de dimetil-, dibutil-, o dioctil-estaño.

20 9.- Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el primer estabilizador corresponde a la fórmula $(R_2SnX)_n$, y el segundo estabilizador es tris (lauril mercáptida) de butilestaño.

25 10.- Un procedimiento para preparar polímeros que contienen halógeno, estabilizados contra el calor.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.



Esta Memoria consta de veintiocho hojas escri-
tas a máquina por una sola cara.

Madrid, 21 DIC 1968
P. A.

Alfonso de Elizalde
Por Poderes