



374840

Nº. 374.840

SECCION TECNICA
CLASIFICACION
CLASE <u>C-08</u>
SUBCLASE <u>G</u>

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

por DIEZ años

cuyo privilegio se solicita para España, sus territorios y plazas de soberanía, a favor de:

KEMICHROM, S.L.

entidad de nacionalidad española, domiciliada en Barcelona, calle Caracas, 15, relativa a:

"PERFECCIONAMIENTOS EN LOS COMPUESTOS PARA ESTABILIZAR RESINAS DERIVADAS DE LA POLIMERIZACION DE HALUROS DE VINILO".

=====



374840

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Este invento se refiere a unos compuestos nuevos de estaño orgánico polímeros condensados, útiles en la estabilización de resinas derivadas de compuestos etilénicos no saturados y a la composición de resinas producidas por la incorporación de estos estabilizantes polímeros de composición de estaño orgánico que pueden ser diferencialmente descritos como polímeros de mercaptidas de poli-dialquil-estaño. - - - - -
- 5.
10. Es bien conocido que el cloruro de polivinilo, sus copolímeros, y muchos otros haluros de vinilo basados en estas resinas sufren degradación y coloreamiento a elevadas temperaturas necesarias para procesarlas e incluso bajo condiciones normales de uso corriente después del proceso de fabricación.
15. Se conocen una gran variedad de compuestos que son eficaces para evitar la coloración durante períodos de tiempo relativamente largos. Dentro del grupo de estos compuestos estabilizadores, los derivados de estaño orgánico han demostrado ser los más aconsejables. Ejemplos de estos derivados de estaño se encuentran en las patentes de los Estados Unidos números 2.648.650 y 2.801.268. Estas patentes describen procesos en los que una mercaptida dibutílica se prepara por una reacción de mercaptidas simples, como el lauryl mercaptam, o simple mercaptoesteres,
- 20.

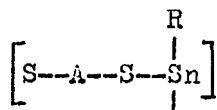


374840

con un compuesto de estaño orgánico. - - - - -

5. El presente invento revela una importante composición estabilizadora para usar en la composición del cloruro de polivinilo. Por resinas de cloruro vinilo queremos significar e incluir tales resinas obtenidas por polimerización de monómeros como el cloruro de vinilo, el cloruro de vinilideno, triflouroetileno, ya sean solas o por copolimerización con otros monómeros como el acetato de vinilo, acrilato de etilo, acrilonitrilo, etc. etc. - - - - -

10. Estos compuestos estabilizantes son un polímero de condensación conteniendo grupos repetidos de estructura general: - - - - -



15. en la que R es un hidrocarburo conteniendo hasta 12 átomos de carbono y puede ser alquilo, cicloalquilo, arilo, o ararquilo, y A es un radical orgánico polifuncional teniendo ciertas características descritas posteriormente con mayor detalle en este punto es suficiente establecer que el radical polifuncional A se deriva de un polyol conteniendo más de dos grupos hidroxilos en el que más de uno ha sido esterificado con un mercapto-acido, y todo o parte de los restantes han sido esterificados con un ácido orgánico exento de azufre. - - - - -

20.

25. El polímero de condensación resultante puede ser así ampliamente variado en su estructura permitiendo de este modo darles propiedades variables ya sea una lubrica-



374840

5. ción controlada o un tiempo de fusión determinado, un poder antioxidante y estabilizante a la luz. Al mismo tiempo, la naturaleza polimérica de estas estructuras da relativamente bajísima volatilidad y olor, ambas características muy deseables especialmente durante el proceso del compuesto estabilizado. Además los estabilizadores del presente invento presentan una excelente estabilidad térmica al preparar las mezclas y los procesos etc. - - - - -

10. Por la subsiguiente descripción de este invento, resultará que el principal objeto de este invento es suministrar estabilizadores de estaño útiles para resinas de haluros de vinilo muy mejorados en el sentido de retrasar o degradar la degradación térmica de resinas. - - - - -

15. Otro objeto de este invento y más específico, es suministrar un estabilizador mejorado para polímeros y copolímeros de cloruro de vinilo, cuya composición contiene grupos de estaño orgánico condensados con mercapto esterres polifuncionales nuevos. - - - - -

20. Otro objeto de este invento es suministrar estabilizadores de resinas de cloruro de polivinilo y copolímeros de haluro de vinilo, (a base de una mercaptida polimérica de condensación de polidialquil estaño) que posee polifuncionabilidad permitiendo numerosas variaciones de las estructuras de los estabilizantes de modo que impongan
25. ciertas propiedades deseables al compuesto, y la completa permanencia de las características de estabilización térmica comunmente atribuídas a la presencia del grupo estaño-

374840



-orgánico. - - - - -

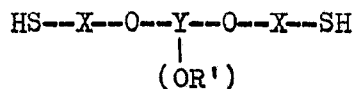
Un objeto adicional de este invento es suministrar una composición nueva como materia útil en la preparación de estabilizadores de alta eficacia para la estabilización de resinas derivadas de haluros de vinilo. A más, otro objeto de esta invención es suministrar una composición estabilizante para resinas de haluro de vinilo, cuya composición es generalmente menos volátil que los tipos de órganos-estaños hasta ahora existentes. Otros objetos y ventajas resultarán aparentes después de leer la detallada descripción del invento, referidos en los ejemplos prácticos. - -

Los polímeros de condensación del presente invento se preparan haciendo reaccionar un compuesto de órgano estaño, como un dialquil u óxido de estaño orgánico, o una sal del mismo con ciertos compuestos polifuncionales de azufre que se designan generalmente como polimercapto-ésteres. Estos ésteres pueden ser mejor definidos por su modo de preparación. Primeramente, ellos se derivan de alcoholes polihídricos conteniendo más de dos grupos hidroxilos. Estos alcoholes polihídricos se esterifican con mercapto-ácidos conteniendo un grupo sulfhidrilo y un grupo carboxilo simultáneamente. En la reacción de esterificación, por lo menos uno de los oxhidrilos no es esterificado. El grupo hidroxilo no esterificado con mercapto ácido puede ser entonces esterificado con un ácido carboxílico determinado, pudiendo ser esta esterificación total o parcial con lo cual queda un resto inesterificado. Así estos ésteres formados pueden ser representados por la estructura

374840



(Fórmula 1)



5. en la cual N es un número generalmente desde 1, pudiendo llegar a 6, (preferiblemente de 1 a 4), X es un radical acilo derivado de un ácido carboxílico y U es un hidrocarburo medio (preferiblemente conteniendo hasta 12 átomos de carbono), en la cual R' es hidrógeno o un radical acilo, los grupos R' cuando N es mayor que la unidad pueden ser los mismos o diferentes. Así, los mercapto ésteres pueden ser ésteres mezclados o ésteres parciales, conteniendo en

10. cada caso grupos sulfidrilo para la subsiguiente condensación con el compuesto órgano-estánico. - - - - -

De acuerdo con el presente invento también se define que la composición del polímero de condensación conteniendo dialquil estaño puede derivarse por reacción de un

15. polimercapto ester tal como se ha definido antes, tal polimercapto ester puede prepararse por la esterificación de un alcohol polihídrico conteniendo más de 2 grupos hidroxílicos con más de un ácido conteniendo un grupo carboxílico y un grupo surfhidrilo y por lo menos un ácido carboxílico

20. exento de azufre, con un compuesto de alquil estaño, escogido entre el grupo comprendiendo los óxidos de dialquil estaño, sus cloruros y/o acetatos. - - - - -

Los polimercapto ésteres imparten una gran versatilidad al compuesto órgano-estánico preparados como polí-

25. meros de condensación como se ha descrito, de modo que la

374840



parte que no contiene azufre del polimercapto-ester puede escogerse de modo que el compuesto varíe ampliamente sus propiedades de procesamiento, conteniendo residuos que promuevan las características de estabilización a la luz, mejoras de lubricación etc. - - - - -

5.

Después de la formación del ester complejo, se hace reaccionar este, con un complejo órgano-estánico para formar el polímero, de condensación el cual es el estabilizante de la presente invención. El compuesto estabilizante es después incorporado a la resina vinílica la cual se ha de estabilizar para suministrar así un producto altamente estabilizado. - - - - -

10.

Así, tal como ha sido indicado, el compuesto, estabilizante de este invento está formado por reacción de un compuesto de órgano-estaño y algunos polimercapto-ésteres, estos últimos compuestos han sido descritos anteriormente en detalle. Así, los polimercapto-ésteres son ésteres mixtos, y constituyen una materia totalmente nueva, y su caracter polifuncional juega un importante papel en el objeto de esa invención. El término polifuncionabilidad aquí tiene el sentido de recalcar la presencia de varios grupos sulfhidrilos, permitiendo la subsiguiente condensación con el compuesto organo-estánico y por lo menos un grupo oxhidrilo parcialmente o totalmente esterificado. - - - - -

15.

20.

25.

Así, la polifuncionabilidad descrita se consigue al preparar los polimercaptos-ésteres por reacción de al-



374840

- coholes polihídricos que contienen más de dos grupos hidroxilos con mercapto-ácidos conteniendo un grupo sulfhidrilo además del grupo carboxilo. Los alcoholes polihídricos usados son preferiblemente alcoholes polioles alifáticos, con-
5. teniendo de 1 a 3 átomos de carbono. Ejemplos de alcoholes adecuados que pueden ser empleados son: trimetilol-propano, pentaeritrita, dipentaeritrita, trimetiloletano, glicerina, 1,2,6-hexanotriol, sorbitol, 1,3,5-pentanetriol, 1,5,8-octanotriol, 4-etil-1,4,8-octanotriol, 3-butil 1,2,6-heptanotriol.
10. Los mercapto-ácidos utilizados son preferiblemente compuestos alifáticos, y más preferiblemente ácidos mercapto-alcanoicos conteniendo desde 1 a 6 átomos de carbono. Ejemplos de ácidos mercaptos para ser utilizados en esta reacción son el ácido mercapto-acético (ácido tioglicólico), 3-mercaptopropiónico, y el ácido 4-mercaptobutírico. -
- 15.

- Al realizar la esterificación para producir o obtener el mercapto-éster polifuncional descrito, es esencial que el número de hidroxilos suministrados por la molécula poliol exceda al grupo carboxílicos suministrados por el ácido-mercapto. De este modo el grupo hidroxílico no reaccionado puede reservarse sea dejando estos grupos hidroxilos sobrantes en absoluto, o esterificándolos total o parcialmente con ácidos carboxílicos determinados. Así por ejemplo, un grupo de hidroxilos no esterificados por el mercapto-ácido pueden, si se desea, ser esterificados por un ácido carboxílico tal como, el ácido pelargónico, el 2-etil-exanoico, el laúrico, ácidos grasos de coco ácidos butíri-
- 20.
- 25.

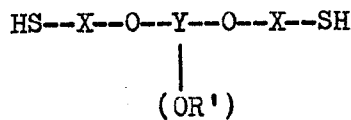
374840



cos, ácido benzoico, ácido paratoulico, ácido paraterbutil-
 -benzoico, salicilico, iso-decanoico, estearituco, y deca-
 noico, etc. Los productos de reacción de esta esterifica-
 ción pueden constituir mezclas en equilibrio que son ade-
 cuadas para una posterior condensación para producir los
 5. polímeros de estaño. - - - - -

Así puede verse fácilmente, que la presencia de
 grupos funcionales exentos de azufre produce una amplia va-
 riedad de compuestos cuyas propiedades y características
 10. pueden ser selectivamente controladas de modo que permitan
 a los estabilizadores obtenidos poseer ciertas funciones
 características al ser incorporados al material resinoso
 para ser estabilizado. Así, por ejemplo, variando la lon-
 gitud de la cadena del ácido carboxílico utilizado al este-
 15. rificar con el grupo hidroxilo de reserva y usando ácidos
 carboxílicos de tipo graso, el producto estabilizante fi-
 nal puede tener más o menos grado de lubricación. - - -

Los complejos mercapto esterres finales aptos para
 la subsiguiente reacción con compuestos órgano-estánicos
 20. para producir los polímeros de condensación estabilizantes,
 pueden ser representados por la fórmula estructural (1)



en la que N es un número de 1 a 6, X es un radical acilo
 derivado de un ácido carboxílico, y preferiblemente deri-
 25. vado de un ácido alcanico teniendo de 1 a 6 átomos de car-

374840



bono y Y es un hidrocarburo preferiblemente conteniendo hasta 12 átomos de carbono en la que R' es hidrógeno o un radical acilo, los grupos R' pueden ser iguales o diferentes, cuando N es mayor que 1. Ejemplos de estos ésteres

5. son: - - - - -

Di-tioglicolato monopelargonato de trimetilolpropano

Di(3-mercaptopropionato) monopelargonato de trimetilolpropano

10. Di-(4-mercaptobutirato) monopelargonato de trimetilolpropano

Di-tioglicolato monopelargonato de pentaeritrita

Di(3-mercaptopropionato) monopelargonato de pentaeritrita

Di-tioglicolato monohexanoato de glicerina

Di-tioglicolato monobutirato de trimetilolpropano

15. Di-tioglicolato 1,2,6-hexanotriol

Di(4-mercaptobutirato) monobenzoato monobutirato de sorbitol

Di-tioglicolato de pelargonato de pentaeritrita

20. Di-tioglicolato monobenzoato monopelargonato de pentaeritrita

Di-tioglicolato monosalicilato monopelargonato de pentaeritrita

Di-tioglicolato monopelargonato de glicerina. - - - - -

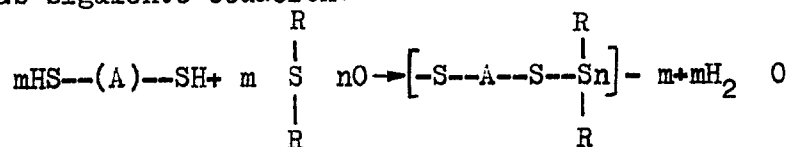
25. Los mercapto ésteres pueden prepararse por procedimientos de esterificación convencionales. En los ejemplos de esta preparación de ésteres, se trata un alcohol polihídrico con los ácidos adecuados haciéndolo reaccionar por calentamiento juntos en presencia de un disolvente orgánico inerte. El agua producida en la reacción se extrae

374840



5. continuamente hasta la eliminación total. La reacción puede ser catalizada con ácidos fuertes como el sulfúrico, el ácido paratoluensulfónico y el ácido metan-sulfónico. Los polimercapto-ésteres pueden recuperarse por extracción del disolvente y exceso de ácido, calentando a presión reducida y, pueden ser posteriormente reaccionados in situ como se describirá más adelante para proporcionar el derivado de polimercaptida de estaño deseado. - - - - -

10. Los complejos mercapto-ésteres se hacen reaccionar con compuestos de estaño orgánico para dar polímeros de condensación que como se ha determinado poseen un gran valor estabilizante para polímeros derivados de resinas de haluro de vinilo. Los compuestos de organo-estaño preferidos para la preparación de estabilizantes son los óxidos de dialquil-estaño y de entre ellos aquellos con sustituyentes alquilo conteniendo desde 4 hasta 8 átomos de carbono. Además de los óxidos de alquil estaño, pueden también ser utilizados los hidroxidos de dialquil estaño, los haluros de dialquil estaño y los acetatos de dialquil estaño. La reacción de condensación entre el mercapto-éster y los óxidos de dialquil estaño puede ser ilustrada en líneas generales por las siguiente ecuación:



que A es el grupo

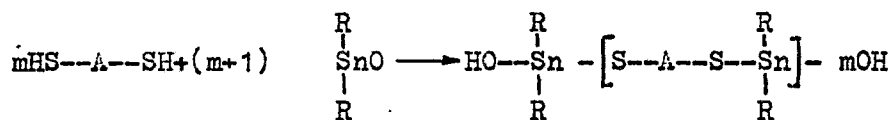




374840

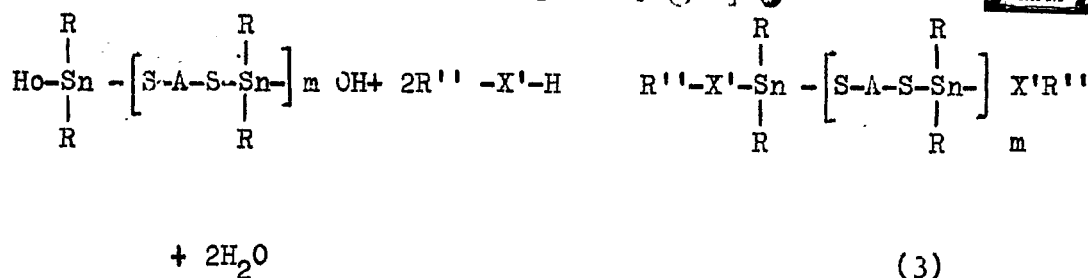
de la fórmula 1, m es un número positivo determinado por la relación estequiométrica de los reactivos empleados y la longitud de la cadena del polímero de condensación producido y cada R es un radical alquilo, preferiblemente de 4 a 8 átomos de carbono. - - - - -

De la ecuación reseñada, puede verse que el producto de reacción es un verdadero polímero de condensación, la estructura y composición del cual queda específicamente determinada por la estequiometría y multiplicidad del sistema de reacción. Así puede verse que si se utilizan aproximadamente iguales relaciones molares de los dos reactivos bifuncionales como se indica en la ecuación 1 se producirán productos de condensación de muy alto peso molecular. Tales sustancias de elevado peso molecular a menudo tienen la desventaja de su extrema viscosidad o su carácter semi-sólido, y no tienen terminación definida. Por esta razón, a menudo es deseable y ventajoso finalizar el polímero de condensación en la manera similar a como se utiliza en la tecnología de los plastificantes. La terminación puede lograrse por el uso de un grupo monofuncional portador de azufre o un ácido carboxílico tal como se indica en las ecuaciones (2) y (3):

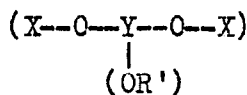


(2)

374840



A es un grupo



definido antes en relación a la ecuación (1), R y m tienen el significado antes explicado, X' es Azufre ó $\begin{array}{c} \text{-C-O-} \\ \text{O} \end{array}$ y R''

es un radical alquilo, aril alquileno carboxil, o alquilen-carboxi-alcoxiarilo. - - - - -

5. El radical X'R'' consiste preferiblemente en un radical mercapto-ester producido por la esterificación de un mercapto-ácido teniendo de 2 a 6 átomos de carbono y un alcohol monofuncional conteniendo de 1 a 18 átomos de carbono. Generalmente el dicho mercapto-ácido es el mercapto propionico y el monofuncional alcohol se escoge entre el
10. grupo comprendiendo del isoctanol y el fenoxietanol. - - -

15. Usando tal sistema de terminación de reacción, se generan especies adicionales de polímeros de condensación con pesos moleculares más bajos en virtud de esta terminación, y que también tienen menos viscosidad y son mucho más controlables durante la producción. Así, esta reducción en el peso molecular del polímero producido, al utilizar un método de terminación permite más variaciones en las propie-



374840

- dades y características del producto acabado ya que hay un número grande de variantes en los agentes de terminación que pueden ser utilizados. Agentes de terminación pueden ser por ejemplo escogidos entre ácidos carboxílicos, alquil o aril mercaptanos y un número determinado de mercapto-ésteres monofuncionales. Los agentes terminantes preferidos pueden ser, sin carácter limitativo, el lauril mercaptan, C₁₁ - C₁₄ n-alquil mercaptanos, tetradecil mercaptanos, estearil-mercaptano butil tioglicolato, tioglicolato de
5. fenoxietilo, tioglicolato de isooctilo, mercapto-propionato de hexilo, mercatopropionato fenoxietilo, mercapto propionato de bencilo, tioglicolato de laurilo, ácido pelargónico, ácido benzoico, y otros ácidos ya enumerados para los procesos de esterificación de mercaptoésteres. - - - - -
10. Debe notarse no obstante que aunque los polímeros de condensación terminados son las composiciones estabilizantes preferidas de este invento debido a sus ventajas adicionales del proceso que ellos dan al polímero, este invento no queda limitado a tales polímeros terminados sino que también abarca los polímeros de condensación no terminados, y comprende inclusive un ancho campo de polímeros de alto peso molecular. - - - - -
15. Entre los compuestos estabilizantes preferidos de este invento figuran aquellos derivados de óxido de dibutil-estaño, pentaeritrita, ácido pelargónico y ácido mercaptopropiónico, como por ejemplo (fenoxietilmercaptopropionato) 2,0 [(mercaptopropionato 1,8 (pelargonato) 2,0 de
20. 25.

374840



(pentaeritrita)1,0]1,1 de (polidibutilestaño) 2,0. - - - -

Los estabilizantes se preparan calentando el poli-
 mercaptoester y un agente terminal adecuado (que puede ser
 uno de los indicados por las reacciones (2) y (3)) con el
 compuesto de organoestaño adecuado. La reacción se efectúa
 en presencia de un disolvente orgánico inerte que facilita
 la eliminación del agua formada durante la reacción. La
 reacción puede ser, aunque no necesariamente, realizada en
 presencia de catalizadores ácidos. El polímero de condensa-
 ción de polimercaptida se purifican por filtración, elimi-
 nando cualquier subproducto sólido que puede estar presen-
 te y eliminación del disolvente por calefacción a presión
 reducida. Tal como hemos indicado antes, el polimercapto-
 éster puede convertirse in situ en el agente estabilizan-
 te o sea el polímero de condensación, de modo que todas las
 reacciones pueden ser llevadas a cabo en un solo recipien-
 te de reacción. - - - - -

Se presentan los siguientes ejemplos a modo de
 ilustrar la preparación de estos nuevos polimercaptos-ésteres
 y más adelante se ilustra la manera cómo estos ésteres
 se convierten en los agentes estabilizantes útiles para la
 estabilización de resinas. - - - - -

EJEMPLO 1

Preparación de ditioglicolato monopelargonato de
 trimetilolpropano.-

268 gr. de trimetilolpropano, y 316 gr. de ácido

374840



5. pelargónico se condensan en presencia de benceno a reflujo a 180°C hasta que la cantidad teórica de agua sea eliminado. Se añaden 470 gr. de ácido mercaptoacético y la mezcla se refluye a 140°C. Cuando la eliminación del agua ha sido completa el benceno y los ácidos en exceso se eliminan por destilación a vacío. El producto tiene un peso específico a 25° = 1.110, un color de APHA = 30, una viscosidad a 25°C de 71,6 cs. y poseen un contenido en azufre mercaptano del 15,1% en peso. - - - - -

10. EJEMPLO 2

Preparación de ditioglicolato monoperpelargonato de monohidroxi pentaeritrita.

15. Una mezcla de 158 gr. de pentaeritrita técnica (conteniendo 88% en peso de mono y 12% en peso de dipentae-
 20. ritrita) 184 gr. de ácido tioglicólico y 158 gr. de ácido pelargónico se calientan en presencia de benceno a reflujo hasta la total eliminación del agua formada. Los componentes volátiles se eliminan por calefacción a presión reducida dejando un aceite que tiene un peso específico a 25° = a 1.083, una viscosidad a 25° de 77,2, un color APHA= 70 y conteniendo el 14,6% de azufre mercaptano. - - - - -

EJEMPLO 3

Preparación de di(3-mercaptopropionato) mono-pelargonato de trimetilolpropano.

25. Una mezcla de 268 gr. de trimetilolpropano y 316

374840



gr. de ácido pelargónico se calientan 5 horas a 180°C en presencia de benceno a reflujo. Se añaden, 475 gr. de ácido mercaptopropiónico y el reflujo se continua a 160°C, hasta recoger la cantidad teórica de agua de condensación.

- 5. El benceno y los ácidos en exceso se eliminan a presión reducida dando 833 gr. de un producto aceitoso que contiene el 13,8% de azufre mercaptano. Peso específico a 25° = 1.030; viscosidad a 25°C = a 77 cs; color igual a 70 APHA.

EJEMPLO 4

- 10. Preparación de di(3-mercaptopropionato) mono-pe largonato de mono-hidroxi pentaeritrita.

Una mezcla de 148 gr. de pentaeritrita técnica (conteniendo 88% de mono y 12% de di-pentaeritrita), 158 gr. de ácido pelargónico y 212 gr. de ácido mercapto propiónico se calientan a 140°C en presencia de benceno a reflujo hasta la eliminación total del agua. Los compuestos volátiles se eliminan a presión reducida para dar 449 gr. de un producto aceitoso que contiene el 13,8% en peso de axufre mercaptano. Peso específico a 25°C = a 1.136; vis-

- 20. cosidad 25°C = a 302 cs. - - - - -

EJEMPLO 5

Preparación de (mercaptopropionato)_{1,6} (pelargonato)_{2,0} de (pentaeritrita)_{1,0}.

En un balón de 500 ml. equipado con termómetro y

374840



5. entrada de nitrógeno se cargan 68,5 gr. de pentaeritrita, 158 gr. de ácido pelargónico, 888 gr. de ácido mercapto-propionico y 100 gr. de benceno. La mezcla se refluje de 95 a 150°C, durante 12 horas. El benceno se elimina a presión reducida. Queda un producto aceitoso ligeramente amarillento con un contenido en azufre mercaptano de 9,13% en peso. Peso específico a 25° = 1.140. - - - - -

EJEMPLO 6

10. Preparación de (ditioglicolato monopelargonato) de trimetilolpropano)_{1,0} de (poli-dibutil-estaño)_{1,0}.

15. 231 gr. del polimercaptoester del ejemplo 1 se calientan con 124 gr. de óxido de dibutil-estaño a 100°C en presencia de benceno a reflujo. Después de 3 horas la eliminación del agua es total. El benceno se elimina a presión reducida dando 33 gr. de un producto viscoso amarillo. Peso específico 25° = a 1.142 contenido en estaño calculado = 17,2% en peso. - - - - -

EJEMPLO 7

20. Preparación de (lauril mercaptan)_{2,0} (ditioglicolato monopelargonato de trimetilolpropano)_{1,0} de (poli-dibutil-estaño)_{2,0}.

118 gr. del polimercapto ester del ejemplo 1 se calientan con 124 gr. de óxido de dibutil-estaño y 103 gr. de un n-alkil mercaptan primario de C=12,4, durante 4 ho-

374840



res a 100° en presencia de benceno a reflujo. Después de 2 horas la eliminación de agua es completa. La mezcla se filtra y el benceno se elimina a presión reducida dando un aceite algo viscoso. Contenido en estaño calculado = 17,3% en peso. - - - - -

EJEMPLO 8

Preparación de (lauril mercaptan)_{2,0} (ditioglicolato mono pelargonato de mono hidroxil pentaeritrita)_{1,0} de (poli-dibutil-estaño)_{2,0}.

10. 112 gr. de ditioglicolato monopelargonato de mono hidroxil pentaeritrita se calientan durante 3 horas a 100°C con 124 gr. de óxido de dibutil-estaño y 103 gr. de n-alquil mercaptan primario de C= al 12,4, en presencia de benceno a reflujo. La eliminación del agua es completa a las 2 horas. La filtración y eliminación del benceno por calefacción a presión reducida deja un producto algo viscoso y amarillento con un peso específico a 25° = a 1.130 y un contenido en estaño del 18,2% en peso. - - - - -

EJEMPLO 9

20. Preparación de (tioglicolato de laurilo)_{2,0} (ditioglicolato mono pelargonato de trimetilol propano)_{1,0} de (poli-dibutil-estaño)_{2,0}.

118 gr. de ditioglicolato monopelargonato de trimetilolpropano, 124 gr. de óxido de dibutil-estaño y 133 gr.

374840



de tioglicolato de laurilo se calientan a 100°C durante 3 horas en presencia de benceno a reflujo. La eliminación de agua es completa a las 2 horas. La eliminación del benceno por calefacción a presión reducida deja un aceite amarillo

5. con un peso específico de 25° = 1.068. Contenido en estaño = 17,2% en peso. - - - - -

EJEMPLO 10

Preparación de (lauril tioglicolato)_{2,0} (ditioglicolato monopelargonato de mono hidroxipentaeritrita)_{1,0}

10. de (poli-dibutil-estaño)_{2,0}.

113 gr. del polimercapto ester del ejemplo 2 se mezclan con 124 gr. de óxido de butil-estaño y 133 gr. de tioglicolato de laurilo. Se calienta a 100°C durante 3 horas en presencia de benceno a reflujo. La eliminación de

15. agua es completa a las dos horas. El benceno se elimina por calefacción a presión reducida y el producto, se filtra dando un aceite ligeramente amarillo con un peso específico a 25° de 1.140. Contenido en estaño = 16,4% en peso (calculado). - - - - -

20. EJEMPLO 11

Preparación de (lauril tioglicolato)_{2,0} di-mercaptopropionato monopelargonato de trimetilolpropano)_{1,0} de (poli-dibutil-estaño)_{2,0}.

46,3 gr. de dimercapto propionato mono-pelargonato de trimetilolpropano, 49,6 gr. de óxido de dibutil-esta

25.

374840



5. No y 53,4 gr. de tioglicolato de laurilo se calientan 2 horas 100°C en presencia de benceno a reflujo. La eliminación de agua es completa en una hora. El benceno se elimina calentando a presión reducida. La filtración da un aceite con una viscosidad de 25° de 363 cs. peso específico 25° = 1.040. Contenido en estaño % 12,6% en peso. - - - - -

EJEMPLO 12

10. Preparación de (tioglicolato de laurilo) 2,0 (di-mercaptopropionato mono-pelargonato de monohidroxi-pentae-ritrita) 1,0 de (poli-dibutil-estaño) 2,0.

15. 47,49 gr. de dimercaptopropionato pelargonato de monohidroxi pentaeritrita, se mezclan con 49,6 gr. de oxido de dibutil-estaño y 53,4 gr. de tioglicolato de laurilo y el conjunto se calienta 2,5 horas a 100°C. en presencia de benceno a reflujo. La eliminación de agua es completa a la hora. El producto se filtra y el benceno se elimina por calefacción a presión reducida dando un aceite ligeramente coloreado. - - - - -

20. Viscosidad a 25° = a 404 cs. peso específico 25° = 1.10, contenido en estaño = a 17,2% en peso (calculado igual a 15,8%). - - - - -

25. Preparación de (toluen-2,4-diisocianato) 0,6 (tioglicolato de laurilo) 2,0 (di-mercapto-propionato monopelargonato de monohidroxi pentaeritrita) 1,0 (de poli-dibutil-estaño) 2,0.

En un experimento separado 42 gr. del producto del



374840

ejemplo 12 se combinaron con 3 gr. de toluen-diisocianato por calefacción en atmósfera de nitrógeno a 100°C. durante 30 mn. El producto resulta muy viscoso y ligeramente amarillento. - - - - -

5. EJEMPLO 13

Preparación de (tioglicolato de isooctilo) 2,0 (di-mercapto-propionatomonopelargonato de trimetilopropano) 1,0 de (poli-dibutil-estaño) 2,0. - - - - -

- 10. 46,3 gr. de dimercaptopropionato monopelargonato de trimetilolpropano se mezclan con 49,6 gr. de óxido de dibutil estaño y 41,5 gr. de tioglicolato de Isooctilo y el conjunto se calienta durante 2 horas a 100°C en presencia de benceno a reflujo. La eliminación de agua es completa en una hora. La filtración y la eliminación del benceno por calefacción a presión reducida deja un aceite incoloro.
- 15. Viscosidad 25°C = a 155 cs., pero específico a 25°C = 1.10. Contenido en estaño 18,1% en peso. - - - - -

EJEMPLO 14

- 20. Preparación de (dimercaptopropionato monopelargonato de trimetilolpropano) 4 de (poli-dibutil-estaño) 5

116 gr. de di-mercaptopropionato monopelargonato de trimetilolpropano se mezclan con 74,4 gr. de óxido de dibutil-estaño y se calientan a 100°C tres horas en presencia de benceno en reflujo. La eliminación de agua es com-

374840



pleta en una hora. El producto se filtra y el benceno se elimina por calefacción a presión reducida: El producto resulta viscoso y ligeramente amarillo. Contenido en estaño = 19,6% calculado. - - - - -

5. EJEMPLO 15

Preparación de (isooctil tioglicolato)₂ (dimercaptopropionato monopelargonato de trimetilolpropano)_{3,0} (de poli-dibutil-estaño)₄.

10. 69,6 gr. de dimercaptopropionato monopelargonato de trimetilolpropano se mezclan con 49,6 gr. de óxido de dibutil-estaño y 21 gr. de tioglicolato de isooctilo y el conjunto se calienta a 100°C durante tres horas en presencia de benceno a reflujo. La eliminación de agua es completa después de 1,5 horas. El benceno se elimina por calefacción a presión reducida y el producto final es un aceite viscoso con un peso específico a 25°C de 1.181. Contenido en estaño 17,2% por cálculo. - - - - -

15.

EJEMPLO 16

20. Preparación de (tioglicolato de laurilo)_{2,0} (ditioglicolato monopelargonato de trimetilolpropano)_{1,0} (de poli-dibutil-estaño)_{2,0}.

240 gr. de ditioglicolato monopelargonato de trimetilolpropano se calientan a 100°C, durante 2,5 horas con 248 gr. de óxido de dibutil-estaño y 267 gr. de tioglicolato



374840

lato de laurilo. Los productos se filtran y el benceno se elimina por calefacción a presión reducida dejando un aceite con un peso específico $25^{\circ}\text{C} = a 1.120$ contenido en estaño $19,08\%$ en peso. - - - - -

5. EJEMPLO 17

Preparación de (tioglicolato de isooctilo)_{2,0} (ditioglicolato monopelargonato de trimetilolpropano)_{1,0} (de poli-dibutil-estaño)_{2,0}.

10. 42,5 gr. de ditioglicolato monopelargonato de trimetilolpropano se hacen reaccionar con 49,5 gr. de óxido de dibutil-estaño y 84 gr. de tioglicolato de isooctilo calentando la mezcla a 94°C durante 4 horas en presencia de benceno a reflujo. La eliminación de agua es completa después de una hora, la filtración y eliminación del benceno por calefacción a presión reducida deja un aceite amarillo pálido. Contenido en estaño = a $13,6\%$ en peso calculado. 15. Peso específico a $25^{\circ}\text{C} = a 1.100$. - - - - -

EJEMPLO 18

20. Preparación de (ditioglicolato dipelargonato de pentaeritrita)_{1,0} de (poli-dibutil-estaño)_{1,0}.

En un balón de 500 ml. equipado con termómetro y tubo de entrada de nitrógeno se cargan 68,5 gr. de pentaeritrita, 158 gr. de ácido pelargónico, 83 gr. de ácido tioglicólico, 100 ml. de benceno y 0,5 gr. de ácido metansul



374840

- fónico. La mezcla se calienta a reflujo con eliminación de agua. La temperatura es de 115°C. La eliminación de agua es completa en tres horas. El benceno se elimina por calefacción a presión reducida dando un líquido viscoso y algo amarillento. Contenido en estaño por cálculo = 11,9% en peso.-
- 5.

EJEMPLO 19

Preparación de [(3-mercaptopropionato)_{1,6} (pelargonato)_{2,0} de (pentaeritrita)_{1,0}] 5,0 de (polidibutil-estaño) 4,0.

10. 100 gr. de (3-mercaptopropionato)_{1,6} (di-pelargona_{to})_{2,0} de (pentaeritrita)_{1,0}, se hacen reaccionar con 34,5 gr. de óxido de dibutil-estaño y la mezcla se calienta a 100°C durante 2,5 horas en presencia de benceno a reflujo. El agua se elimina a medida que se va formando. Después de
15. filtrar el benceno se elimina por calefacción a presión reducida dando un aceite viscoso con un peso específico a 25°C = a 1.140. Contenido en estaño por cálculo = a 12,5%.-

EJEMPLO 20

- Preparación de (tioglicolato de isoocitilo)_{1,7} [(mercaptopropionato)_{1,6} (pelargonato)_{12,0} de (pentaeritrita)]_{1,0} de (poli-dibutil-estaño) 1,7.
- 20.

- 126 gr. de (mercaptopropionato)_{1,6} (pelargonato)_{2,0} de (pentaeritrita)_{1,0} se hacen reaccionar con 95,7 gr. de óxido de dibutil-estaño la mezcla se calienta a 100° en presencia de benceno a reflujo. El agua se elimina a medida
- 25.

374840



que se forma. Después de cinco horas la mezcla se enfría, se añade 81 gr. de tioglicolato de isooctilo se refluje a 100°C durante dos horas. El benceno se elimina por calefacción a presión reducida y el residuo se filtra dando un aceite amarillo pálido. Peso específico a 25°C = a 1.090. Contenido en estaño por cálculo igual a 15,9%. - - - - -

Para comparar la eficacia estabilizante de los polímeros de mercaptida del presente invento con un estabilizante de estaño orgánico del tipo más usado en la industria antes de este invento, se han realizado ensayos con resinas y cloruro de polivinilo con varios tipos de estabilizantes. Se ha utilizado una resina de cloruro de polivinilo homopolímero. La resina del estabilizante y aceite mineral como lubricante fueron premezclados en una premezcladora Hobart y molidos en un molino de cilindros durante 5 minutos a 325°F. Se comparó la estabilidad de las muestras de resinas por tratamiento a 400°F en una estufa de recirculación de aire. Las muestras se extrajeron a intervalos de 10 minutos para la observación visual. La progresiva degradación térmica es visible por el obscurecimiento que comienza con un ligero amarilleamiento hasta llegar al negro total. Los resultados de esos ensayos se muestran en la Tabla I. - - - - -

374840



TABLA I

<u>COMPOSICION DEL COMPOUND</u>				<u>ENSAYOS ESTABILIDAD A ESTUFA</u>				
<u>Ejemplo</u>	<u>Partes</u>	<u>Partes</u>	<u>Partes</u>	<u>Minutos a 400°F</u>				
<u>Nº</u>	<u>Partes</u>	<u>PVC²</u>	<u>Aceite Mineral</u>	<u>10</u>	<u>20</u>	<u>30</u>	<u>40</u>	<u>50</u>
6	2	100	1.5	VSY	SY	B		
7	2,2	"	1.5		VSY	Y	B	
8	2.0	"	1.5		VSY	Y	B	
9	2.0	"	1.5			SY	B	
10	2.0	"	1.5	VSY	SY	Y	B	
11	2.2	"	1.5	SY	Y	Y	B	
12	2.0	"	1.5	SY	Y	Y	B	
13	2.0	"	1.5	SY	Y	Y	B	
14	2.0	"	1.5		VSY	SY	Y	B
15	2.0	"	1.5		VSY	SY	Y	B
16	2.0	"	1.5		VSY	Y	B	
17	2.0	"	1.5	SY	Y	B		
18	3.0	"	1.5		SY	B		
19	2.0	"	1.5	Y	Y	B		
20	2.0	"	1.5	VSY	SY	Y	B	
Referencia	2.0	"	1.5	VSY	SY	Y	B	

1. Se refiere a los productos polímeros de condensación estabilizantes obtenidos en los ejemplos indicados anteriormente.
 2. Se refiere a un homopolímero de cloruro de polivinilo usado en los ensayos.
 3. En los ensayos de la estufa, el grado de grado de degradación térmica ha sido evidenciado por las siguientes siglas:
W SY = ligeramente amarillento, SY = amarillo suave, Y= amari
llo, y B= a negro total.
 4. La composición estabilizante de referencia era el isooctil tioglicolato- SS- de dibutil-estaño. - - - - -
- 10.

374840



EJEMPLO 21

Preparación de (tioglicolato de isooctilo)_{2,7} (di-
tioglicoato benzoato monopelargonato de pentaeritrita)_{1,0}
de (poli-dibutil-estaño)_{2,0}.

5. Una mezcla de 136 gr. de pentaeritrita, 158 gr. de ácido pelargónico, 122 gr. de ácido benzoico y 233 gr. de ácido tioglicólico se calientan a 135°C. en presencia de 0,5 gr. de ácido p-toluensulfónico y benceno en cantidad suficiente para permitir el reflujo y la eficaz eliminación del agua formada en la reacción. Después de 9 horas toda el agua de reacción queda eliminada. Los ácidos en exceso se eliminan por destilación a presión reducida y lavando el residuo con solución de carbonato sódico. Se seca al vacío y queda un aceite amarillo con un peso específico a 25° = a 1.178. Contenido en azufre mercaptano = 15,75% en peso. - - - - -

20. 83 gr. de este producto se hacen reaccionar con 100 gr. de óxido de dibutil-estaño y 82 gr. de tioglicolato de isooctilo, calentando la mezcla 2 horas a 100°C en presencia de benceno a reflujo. El producto se filtra y el benceno se elimina por calefacción a presión reducida, dando un aceite amarillo de peso específico, 25° = a 1.186. Contenido en estaño por cálculo = a 18,2% en peso. - - -

EJEMPLO 22

25. Preparación de (tioglicolato de isooctilo)_{0,8}

374840



[(mercaptopropionato)_{1,75} (Pelargonato)_{1,75} de (pentaeritri
ta)_{1,0}] 1,0 de (poli-dibutil-estaño)_{1,4}.

- 148 gr. de pentaeritrita, 192,5 gr. de ácido mer
captopropiónico y 276,5 de ácido pelargónico se calientan
5. a 185°C en presencia de benceno a reflujo. Se elimina toda
el agua de reacción. Los compuestos volátiles se eliminan
a presión reducida y corriente de nitrógeno dando 550 gr.
de un aceite amarillo pálido que contiene 10,7% en peso de
azufre mercaptano. 212 gr. de este producto, 124 gr. de
10. óxido de dibutil-estaño y 63 gr. de tioglicolato de isooc-
tilo se calientan 2 horas a 100°C en presencia de benceno
a reflujo. La eliminación de agua es completa en una hora.
El benceno se elimina calentando a presión reducida y el
producto se filtra dando un aceite viscoso amarillo que tie-
15. ne una viscosidad a 25° de 858 cs. y un peso específico a
25°C de 1.15. Contenido en estaño por cálculo = a 15,1% en
peso. - - - - -

EJEMPLO 23

- Preparación de (tioglicolato de fenoxietilo)_{2,0}
20. (ditioglicolato pelargonato de trimetilolpropano)_{1,0} de
(poli-dibutil-estaño)_{2,0}

- Una mezcla de 110 grl de ditioglicolato monopelar
gonato de trimetilolpropano, 124 gr. de óxido de dibutil-es
taño y 105 gr. de tioglicolato de fenoxietilo se calientan
25. 3 horas a 100°C en presencia de benceno a reflujo. Durante
este tiempo, se eliminan 9 ml. de agua. La eliminación del

374840



benceno a presión reducida y arrastre de nitrógeno da 338 gr. de un aceite amarillo viscoso con un peso específico a 25°C = a 1.257. Contenido en estaño por cálculo = 17,8% en peso. - - - - -

5.

EJEMPLO 24

Preparación de (tioglicolato de isooctilo)_{2,0} (di tioglicolato monopelargonato de trimetilolpropano)_{1,0} de (poli-dibutil-estaño)_{2,0}.

10.

110 gr. de ditioglicolato monopelargonato de trimetilolpropano, 125 gr. de óxido de dibutil-estaño y 102 gr. de tioglicolato de isooctilo se calientan 2 horas a 105°C en presencia de benceno a reflujo. Durante este tiempo se eliminan 7 ml. de agua de reacción. La evaporación

15.

del benceno y filtración dejan 328 gr. de un aceite amarillo pálido con un contenido en estaño del 19,1% en peso. -

EJEMPLO 25

Preparación de (mercaptopropionato)_{1,6} (pelargonato)_{2,0} de (pentaeritrita)_{1,0}.

20.

Un balón de 3 litros provisto de termómetro y entrada de nitrógeno se carga con 444 gr. de pentaeritrita, 596 gr. de ácido mercaptopropiónico 950 gr. de ácido pelargónico y 100 gr. de benceno. El balón se conecta a un aparato de esterificación consistente en un reflujo total y

25.

un separador de Dean Stark. Se calienta y se le añade benceno suficiente para conseguir un reflujo y eficiente separación.



374840

5. ración de agua a 180°C de temperatura de la masa. La reacción se prosigue a esta temperatura durante 12 horas. El benceno se elimina al vacío dando 1890 gr. de residuos. Los ácidos en exceso se eliminan por arrastre a vapor y el producto se seca a vacío dando un poli-mercapto-ester, aceite amarillo pálido, conteniendo 9,72% de azufre mercaptano en peso. - - - - -

EJEMPLO 26

10. Preparación de (tioglicolato de fenoxietilo)_{1,2} [(mercaptopropionato)_{1,75} (pelargonato)_{1,8} de (pentaeritrita)_{1,0}] _{1,6} de (poli-dibutil-estaño) _{2,0}.

15. Una mezcla de 125 gr. de óxido de dibutil-estaño, 63 gr. de tioglicolato de fenoxietilo y 230 gr. del poli-mercapto-ester del ejemplo 25 se calientan 2 horas a 100°C en presencia de benceno a reflujo. Durante este tiempo, se eliminan 7 ml. de agua de reacción. La evaporación del benceno con arrastre de nitrógeno u presión reducida seguido por filtración da 410 gr. de un aceite amarillo con un peso específico a 25°C = a 1.179. Contenido en estaño calculado = a 14,3% en peso. - - - - -
- 20.

EJEMPLO 27

25. Preparación de (n-dodecilmercaptida)_{1,2} [(mercaptopropionato)_{1,75} (pelargonato)_{1,75} de (pentaeritrita)_{1,0}] _{1,6} de (poli-dibutil-estaño)_{2,0}.

- Una mezcla de 125 gr. óxido de dibutil-estaño,

374840



- 230 gr. del polimercaptó ester del ejemplo 25 y 61 gr. de n-dodecil-mercaptano primario se calientan durante 2 horas a 100°C en presencia de benceno a reflujo. Durante este tiempo, se eliminan 7 ml. de agua de reacción. La evaporación del benceno y la filtración dejan 409 gr. de un aceite amarillo pálido con un peso específico a 25 gr. de 1.130 y una viscosidad a 25°C de 1.508 cs. Contenido en estaño calculado = a 14,4% en peso. - - - - -
- 5.

EJEMPLO 28

10. Preparación de (n-dodecilmercaptida)_{2,0} [(mercaptó propionato)_{1,75} (pelargonato)_{1,7} de (pentaeritrita)_{1,0}] 1,14 de (poli-dibutil-estaño)_{2,0}.

- Una mezcla de 125 gr. de óxido de dibutil-estaño, 165 gr. del polimercaptó ester del ejemplo 25 y 105 gr. de n-dodecil mercaptan primario. Se calientan durante 2 horas a 100°C en presencia de benceno a reflujo. Durante este tiempo, se eliminan 7 ml. de agua de reacción. La evaporación del benceno y filtración dan 388 gr. de un aceite amarillo pálido que tiene un peso específico de 25°C de 1.082 y una viscosidad a 25°C. de 193 cs. Contenido en estaño calculado = a 15,2% en peso.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 29

- Preparación de (isooctil tioglicolato)_{1,2} [(mercaptópropionato)_{1,75} (pelargonato)_{1,8} de (pentaeritrita)_{1,0}]

374840



1,6 de (poli-dibutil-estaño)_{2,0}.

- Una mezcla de 125 gr. de óxido de dibutil-estaño, 230 gr. del polimercapto ester del ejemplo 25 y 63 gr. de tioglicolato de isooctilo se calientan 2 horas a 100°C en presencia de benceno a reflujo. Durante este tiempo se eliminan 7 ml. de agua de reacción. La evaporación del benceno y filtración deja un residuo de 405 gr. de un aceite amarillo que tiene un peso específico de 1.123 a 25°C, una viscosidad a 25°C de 982 cs. Contenido, en estaño por cálculo =
- 5.
10. a 14,6% en peso. - - - - -

EJEMPLO 30

Preparación de (tioglicolato de fenoxietilo)_{2,0} [(mercaptopropionato)_{1,8} (pelargonato)_{2,0} de (pentaeritrita)_{1,0}] 1,1 de (poli-dibutil-estaño)_{2,0}.

- Una mezcla de 125 gr. de óxido de dibutil-estaño, 170 gr. del polimercapto ester del ejemplo 25 y 110 gr. de tioglicolato de fenoxietilo, se calientan durante 3 horas a 110°C en presencia de benceno a reflujo. Durante este tiempo se eliminan 8 ml. de agua de reacción. La evaporación del benceno y filtración del residuo deja 399 gr. de un aceite amarillo pálido con un peso específico a 25°C = 1.206 y una viscosidad a 25°C = 300 cs. Contenido en estaño por cálculo = 15% en peso. - - - - -
- 15.
- 20.

374840



Los compuestos estabilizantes obtenidos en los ejemplos 21 a 30 se sometieron a ensayos de estufa de modo similar a los ejemplos de 6 a 20 tal como se ha referido en la tabla I, a excepción de que los ensayos se realizaron a temperatura de 175°F durante un período total de 100 minutos. Se han tabulado los resultados en la tabla II, indicándose mediante un sistema numérico los cambios de color provocados por la degradación térmica. También se han indicado en todas las muestras el contenido de estaño incluyendo la muestra de referencia, a propósito de realizar comparaciones. - - - - -

TABLA II

COMPOSICION DEL COMPOUND

ESTABILIDAD A ESTUFA

% Sn en el estabilizante

Minutos a 375°F

Partes

Partes

Partes

Nº.	Partes	PVC ²	Aceite Mineral	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	% Sn en el estabilizante
21	2	100	1,5	0	1	1	2	2	2	3	3+	3+	4	18.2
22				0	1	1	2	2	3	3	4	5		15.1
23				0	1	1	2	2	2	3	3+	4	5	17.8
24				0	1	1	2	2	2	3	3+	4	5	18.1
Referencia				0	1	2	2	2	3	4	5			18.6
21				0	1	1	2	2	2+	3	3+	4	5	18.2
22				0	1	1	2	2+	3	4+	5			15.1
24				0	1	1+	1+	2	2+	3	3+	4	5	18.1
26				0	1	1+	2	2	3	4	5			14.3
27				0	2	2	2	2+	3	4	5			14.4
28				0	2	2	2	2+	3	4	5			15.2
29				0	1	2	2	2+	3	4	5			14.6
Referencia				0	1	1+	2	2	2	3	4	5		18.6
23	2,65		0,5	0	1	1	1+	2	2	3	3	3+	5	17.8
26	2,5			0	+	1	1+	2	2	3	3+	3+	5	14.3
28	2,45			+	1	1+	2	2	2	3	3+	4	5	15.2
30	2			0	+	1	1+	2	2	3	3	3+	5	15.1
30				0	1	1+	2	2	3	3+	4	5		15.1
Referencia				0	1	1+	2	2	3	3	4	5		18.6
26				+	1+	1+	2	3	3+	5				14.3
27				+	1	1+	3	3	4	5				14.4
28				1	1+	1+	3	3	3+	5				15.2
30				0	1	1	2	2	3	4	4	5		15.1
Referencia				0	1	1	2	2	3	4	4	5		18.6

374840



374840



1. Se refiere al polímero de condensación producido en los varios ejemplos indicados por el número.
2. Se refiere a un homopolímero de cloruro de vinilo usado en los ensayos de formulación.
5. 3. Los números representan incremento de color: 0= a incoloro, 1= al primer síntoma de amarilleamiento, 5 = al negro total.
4. Es el estabilizante de referencia. Fue usado el isooctil-tioglicolato de - SS-dibutil-estaño. - - - - -

10. De los datos tabulados en las tablas I y II, resulta evidente que los compuestos estabilizadores objetos del presente invento son altamente eficaces en sus propiedades de estabilizantes térmicos para resinas halogenadas. Tal como se ha indicado previamente, las características de procesamiento, como el tiempo de fusión y lubricación del compound estabilizado de cloruro de polivinilo pueden ser controladas y seleccionadas debido a la gran variedad de estructuras que pueden modificar al estabilizante base.
15. Las variaciones selectivas en las características de procesos, no obstante se ha comprobado que son independientes del contenido de estaño en la formulación. - - - - -
- 20.

25. Los compuestos estabilizantes de este invento pueden ser utilizados en un amplio margen de concentraciones para la estabilización de resinas derivadas de haluros de vinilo, margen que puede abarcar del 0,1% en peso hasta el 10% en peso sobre la resina. No obstante ser este margen

374840



de trabajo para las resinas de polivinilo, es preferible usar los estabilizantes en concentraciones que varían desde el 0,5% en peso sobre la resina hasta un peso del 5% sobre la resina, y preferiblemente del 1,5 al 3% en peso. -

- 5. Adicionalmente pueden ser incorporados al compuesto estabilizante objeto de la invención plastificantes convencionales como ftalatos, adipatos y ésteres epoxidados, lubricantes como estearato calcio, ceras parafínicas, ceras polietilénicas sintéticas a base de diamida, pigmentos y colorantes así como otros productos que mejoren el procesamiento o modifiquen las características de impacto como resinas ABS, acrilatos, polietilenos clorados, resinas hidrocarbonadas, etc. - - - - -
- 10.

- 15. Las características de la invención son las que se resumen y concretan en la siguiente: - - - - -

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - -

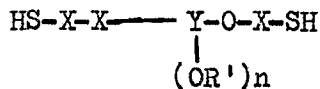
R E I V I N D I C A C I O N E S

- 20. 1.- Perfeccionamientos en los compuestos para estabilizar resinas derivadas de la polimerización de haluros de vinilo, caracterizados por que se parte de un compuesto de polimercapto ester que tiene por fórmula gene-

374840

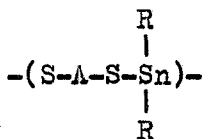


ral:

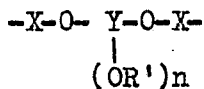


5. en el que n es un número positivo de 1 a 6; X es un radical acilo derivado de un grupo ácido carboxílico; Y es una cadena hidrocarbonada; y R' es un hidrógeno o un radical acilo, de modo que cuando n es mayor que la unidad pueden ser iguales o distintos. - - - - -

10. 2.- Perfeccionamientos en los compuestos para estabilizar resinas derivadas de la polimerización de haluros de vinilo, según la anterior reivindicación, caracterizados porque se obtiene un polímero de condensación a base de grupos repetidos de fórmula estructural:



15. en la que R es un radical alquilo y A es un radical orgánico que tiene la estructura siguiente:



con el mismo significado que en la reivindicación anterior.-

20. 3.- Perfeccionamientos, según la reivindicación anterior, caracterizados porque se obtiene un compuesto comprendido desde 0,1% hasta 10% en peso de la composición del compuesto definido en la reivindicación anterior. - - - - -



374840

4.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 2, en la que R representa un radical butilo. - - - - -

5. 5.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 4, caracterizados porque se hace reaccionar un compuesto de dibutil-estaño con un polimercapto ester, de acuerdo con la reivindicación 1. - - - - -

10. 6.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1, caracterizados porque el polimercapto ester preparado por esterificación de un alcohol polihídrico, conteniendo más de dos grupos hidroxilos con más de un ácido, que contiene simultáneamente un grupo carboxilo y un grupo sulfhidrilo, y al menos un ácido carboxílico exento de azufre, con un compuesto de dialquil-estaño escogido entre el grupo de los óxidos de dialquil estaño, cloruro y/o acetatos. - - -

15. 7.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 6, caracterizados porque el alcohol polihídrico es la pentaeritrita. - - - - -

20. 8.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 6, caracterizados porque el ácido carboxílico conteniendo un grupo orhidrilo es el ácido 3-mercapto-propiónico. - - - - -

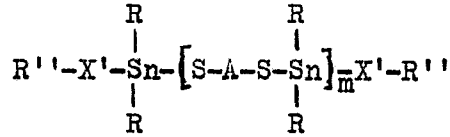
9.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 6, caracterizados porque el ácido exento de azufre es el ácido-pelargónico. - - - - -

25. 10.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 6, caracterizados por un compuesto para estabilizar resi-

374840



nas derivadas de la polimerización de haluros de vinilo comprendiendo un polímero de condensación de la fórmula:



en la que A es un grupo



siendo R', hidrógeno o un radical acilo; R es un radical alquilo, X' es S ó -COO-; R'' es arquil, aril arquilen carboxialquil, alquilen carboxialcoxiaril; m es un número positivo entero; y n, X, y Y son tal como se han definido en la reivindicación 1. - - - - -

10.

11.- Perfeccionamientos según la reivindicación anterior, caracterizados a base de resinas de haluro de vinilo estable al calor comprendiendo una cantidad estabilizantes del 0,1 al 10% en peso de la composición definida en la reivindicación 11. - - - - -

15.

12.- Perfeccionamientos según la reivindicación 10, caracterizados porque el compuesto estabilizante es el (isooctil tioglicolato) 2,0 (diotioglicolato) 1,0 monobenzoato monopelargonato de pentaeritrita de (poli-dibutil-estaño) 2,0. - - - - -

20.

13.- Perfeccionamientos según la reivindicación 10, caracterizados porque el producto estabilizante es (fenoxietil mercaptopropionato) 2,0 [(mercapto propionato) 1,8 (pe

374840



largoato(2,0 (pentaeritrita) 1,0] 1,1 de (poli-dibutil-
-estaño) 2,0. - - - - -

5. 14.- Perfeccionamientos según la reivindicación 10
caracterizados porque el compuesto estabilizantes es (n-do
decil mercaptida) 2,0 [(mercaptopropionato) 1,75 (pelargona
to) 1,75 de (pentaeritrita) 1,0] 1,14 de (poli-dibutil-es
taño) 2,0. - - - - -

10. 15.- Perfeccionamientos según la reivindicación 10
caracterizados porque el estabilizantes es el (fenoxietil
tioglicolato) 2,0 (ditioglicolato) 1,0 (monopelargonato de
trimetilolpropano) de (poli-dibutil-estaño) 2,0. - - - - -

15. 16.- Perfeccionamientos según la reivindicación 10
caracterizados porque la X' R'' consiste en un radical mer-
capto-ester producido por la esterificación de un mercapto-
ácido conteniendo de 2 a 6 átomos de carbono. - - - - -

17.- Perfeccionamientos según la reivindicación an-
terior caracterizados porque el mercapto ácido es el ácido
mercaptopropiónico y el alcohol monofuncional es del grupo
que comprende el isoetanol y el fenoxietanol. - - - - -

20. 18.- "PERFECCIONAMIENTOS EN LOS COMPUESTOS PARA
ESTABILIZAR RESINAS DERIVADAS DE LA POLIMERIZACION DE HALU
ROS DE VINILO". - - - - -

MADRID, 23 DIC. 1969

p.A. M. CURELL SUÑOL