



413609

413609
PATENTE DE INVENCION

SC 4068/4230.
COFF/CO8F

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR MERCAPTIDAS DE ORGANOESTAÑO
INSATURADAS;

Solicitante: RHONE-POULENC S.A., entidad francesa, residente en
22, Avenue Montaigne, París 8º, Francia.

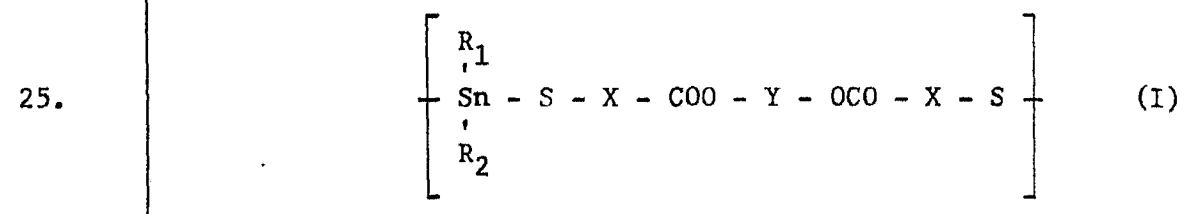
La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevas mercaptidas de órgano-estaño particularmente aptas para estabilizar resinas vinílicas cloradas.

5. Se sabe, según las patentes francesas



1.055.906, 1.085.807 y 1.138.451, que las mercaptidas de diórganoestaño son buenos estabilizantes para las resinas vinílicas cloradas, especialmente para el policloruro de vinilo. Se ha preconizado utilizar en particular mercaptidas saturadas tales como los bis (isooctilmercaptoacetato) de dibutil o de dioctilestaño, constituyendo estas mercaptidas actualmente los estabilizantes mas eficaces. Estos compuestos no dan si embargo una total satisfacción en algunas de sus utilizaciones. Tal es así que no evitan la aparición de una coloración amarilla en la fabricación de los objetos de pared delgada transparente por extrusión a temperatura elevada. Ahora bien, se sabe que dicha técnica no es realizada con una productividad interesante mas que si las composiciones de resinas vinílicas cloradas son llevadas, durante cortos periodos de tiempo (2 a 5 mm), a temperaturas de 180 a 230° C.

Ahora se ha encontrado, y esto es lo que constituye el objeto de la presente invención, un procedimiento para preparar nuevas mercaptidas de órganoestaño que permiten, en particular, disminuir de manera importante el efecto de amarilleamiento observado durante la extrusión, a temperatura elevada, de objetos de pared delgada transparente. Estas mercaptidas de órganoestaño están esencialmente constituidas de agrupamientos de fórmula (I):

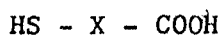


413609 - 3 -



El procedimiento se la invención para preparar dichas mercaptidas de órganoestaño, se caracteriza porque:

5. a) se hace reaccionar, en una primera etapa, un ácido mercaptocarboxílico de fórmula:



con una mezcla de compuestos hidroxilados de fórmula:

10. $\text{HO} - \text{Y} - \text{OH}$
 $\text{HO} - \text{Y}' - \text{OH}$
 ROH

Los diversos símbolos representan:

15. - X : una agrupación alquileo de cadena recta o ramificada que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o una agrupación fenileno.
20. - Y : un radical hidrocarbonado divalente alifático, recto o ramificado, que tiene a lo sumo 10 átomos de carbono, o cicloalifático de 5 ó 6 átomos de carbono nucleares, poseyendo el radical divalente Y una insaturación etilénica o acetilénica y pudiendo comprender dos insaturaciones etilénicas y/o acetilénicas.
25. - Y' : una agrupación alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, o una agrupación cicloalquileo que tiene 5 ó 6 átomos de carbono nucleares.
- R : un radical alquilo o alquileo recto o ramificado, que tiene a lo sumo 8 átomos



5. de carbono, un radical cicloalquilo o cicloalqueno que tiene 5 ó 6 átomos de carbono nucleares, una agrupación fenilalquilo cuyo sustituyente alquilo comprende de 1 a 4 átomos de carbono.

Además de designar respectivamente por x , y_1 , y_2 , y_3 el número de las moléculas de fórmula: $HS - X - COOH$, $HO - Y - OH$, $HO - Y' - OH$, ROH , las diversas relaciones que siguen están situadas en los límites siguientes:

10.
$$0,8 < \frac{2 y_1 + 2 y_2 + y_3}{x} < 1,2$$

$$0 < \frac{y_2}{y_1 + y_2} < 0,25$$

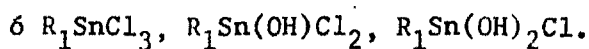
$$0 < \frac{y_3}{y_3 + 2 y_1} < 0,50$$

$$0 < \frac{2 y_2 + y_3}{2 y_1 + 2 y_2 + y_3} < 0,50$$

15. b) En la segunda etapa del procedimiento, se hace reaccionar el compuesto resultante de la primera etapa con la mezcla constituida por:

20. - z_1 moléculas de un derivado de diórganoestaño, siendo este último o bien un óxido de dialquilestaño R_1R_2SnO o bien un diclorodialquilestannano $R_1R_2SnCl_2$;
- z_2 moléculas de derivados de monoorganoestaño, siendo estos últimos o bien el ácido estannoico, monómero o polímero, $(R_1SnO_{1,5})_n$

413609 - 5 -



R_1 y R_2 , idénticos o diferentes, representan unas agrupaciones alquilo de cadena recta o ramificada que tienen de 1 a 10 átomos de carbono. Además, las diversas relaciones que siguen están comprendidas en los límites siguientes:

5.

$$0 < \frac{3 z_2}{2 z_1 + 3 z_2} < 0,25$$

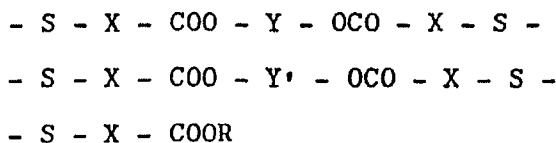
$$0,8 < \frac{2 z_1 + 3 z_2}{x} < 1$$

10.

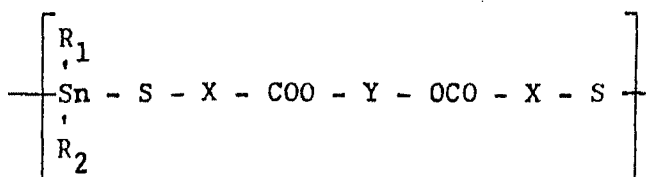
Las mercaptidas de órganoestaño obtenidas según el procedimiento general que acaba de ser definido, tienen una estructura compleja y pueden comprender en particular las agrupaciones siguientes:



15.



Cada molécula de mercaptida puede comprender de 1 a 5 agrupaciones



- 7 -
413609



5. mercaptoésteres (enlazados por el átomo de azufre) aportadas por el derivado de monoórganoestaño, constituyen a lo sumo el 25 % del conjunto de los enlaces estaño-agrupaciones mercaptoésteres- engendradas a partir del derivado de diórganoestaño y del derivado de monoórganoestaño.

10. El compuesto que resulta de la primera etapa del procedimiento, es un compuesto inestable que se transforma fácilmente en sustancia resinosa. Por ésto, es recomendable no tratar de aislarle y de utilizarle rápidamente tal cual para la segunda etapa. Este compuesto intermedio comprende en particular al α, ω dimercaptodiestéer de fórmula:



15. asociado eventualmente a una pequeña proporción de productos secundarios de fórmula:



20. Se recomienda efectuar el procedimiento según la invención en el seno de un disolvente inmiscible con agua, tal como, por ejemplo, los hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, tales como hexano, ciclohexano, éter de petróleo, metilciclohexano, benceno o tolueno. El agua engendrada durante la reacción es ventajosamente eliminada por destilación azeotrópica. Se puede, a fin de favorecer la reacción de esterificación de la primera fase, añadir cualquier catalizador de esterificación conocido, por ejemplo ácido p-toluenosulfónico, ácido sulfúrico. La transformación en mercaptida de estaño se rea-
- 25.



liza ventajosamente poniendo en práctica un óxido de dialquilestaño. Cuando se utiliza un diclorodialquilestannano, es preferible introducir simultáneamente un agente de neutralización del ácido clorhídrico liberado (amoniaco o amina).

5.

Entre los dioles insaturados utilizables se pueden citar a título ilustrativo: buteno-2 diol-1,4, penteno-2 diol-1,5, hexenodiol-1,6, octenodiol-1,8, buteno-1 diol-3,4, penteno-1 diol-3,4, penteno-2 diol-1,4, hexeno-2 diol-1,5, hepteno-3 diol-6,7, octeno-4 diol-3,6, butino-2 diol-1,4, pentino-2 diol-1,4, hexino-3 diol-2,5, hexadieno-1,5 diol-3,4, octino-4 diol-3,6, octadieno-2,6 diol-4,5, metil-3 heptadieno-2,6 diol-4,5.

10.

15.

Entre los ácidos mercaptocarboxílicos se pueden citar, a título meramente ilustrativo, ácido tioglicólico, ácido β -mercaptopropiónico, ácido γ -mercaptobutírico, ácido δ -mercaptovalérico, ácido tioláctico, ácido tiosalicílico, ácidos α y β -mercaptobutírico, ácidos β y γ -mercaptovalérico.

20.

Entre los monoalcoholes saturados o insaturados se pueden citar, a título meramente ilustrativo: isobutano, n-butanol, isooctanol, octanol, ciclopentanol, ciclohexanol, alcohol feniletílico.

25.

Igualmente, se puede, según una variante de la invención, utilizar una mezcla de dioles insaturados, de dioles saturados, de monoalcoholes saturados o insaturados, de derivados de diorganoestaño o de monoorganoestaño, a condición de respetar las proporciones límites que han sido definidas anteriormente.

30.

Las mercaptidas insaturadas esencialmente



5. constituidas de agrupaciones (I) y que acaban de ser descritas, pueden ser utilizadas, después de la eliminación del disolvente, para estabilizar resinas vinílicas halogenadas. Son generalmente introducidas en la resina en la proporción de 0,2 a 3 % en peso con respecto a la resina. Por resinas vinílicas halogenadas se entiende, según una terminología bien conocida del experto en el arte, el cloruro de polivinilo y sus copolímeros en los cuales predomina la parte procedente del cloruro de vinilo.
10. Entre los compuestos apropiados para la copolimerización con el cloruro de vinilo se pueden citar: los ésteres vinílicos, tales como acetato de vinilo, bromuro, fluoruro de vinilo y butirato de vinilo, éteres de vinilo tales como el vinil-etiléter, ácido acrílico y sus derivados tales como acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida, compuestos alílicos tales como cloruro de alilo, acetato de alilo, y compuestos etilénicos tales como etileno, propileno, butadieno.

- 15.
20. Las mercaptidas según la invención tienen un efecto retardado del amarilleo mas importante que el de sus homólogos saturados. Estas nuevas mercaptidas son entonces particularmente apropiadas para la obtención de películas delgadas o de objetos transparentes por las técnicas de extrusión o de calandrado.

25. Los ejemplos que siguen ilustran la invención.

EJEMPLO 1

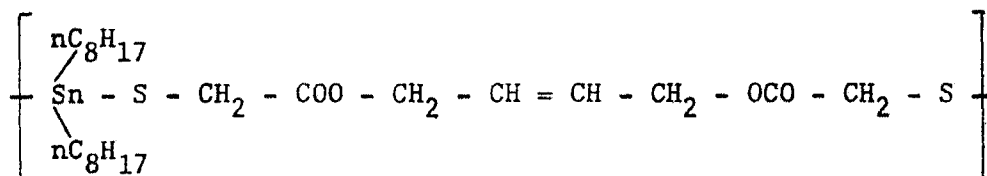
30. En un matraz que contiene 97 g. de ácido tioglicólico, 600 ml de tolueno y 1 g. de ácido para-tolueno sulfónico, siendo llevada la mezcla a reflujo (112° C.), se introducen lentamente, en 2 h 30 mn, 44 g. de buteno-2

413609

- 10 -

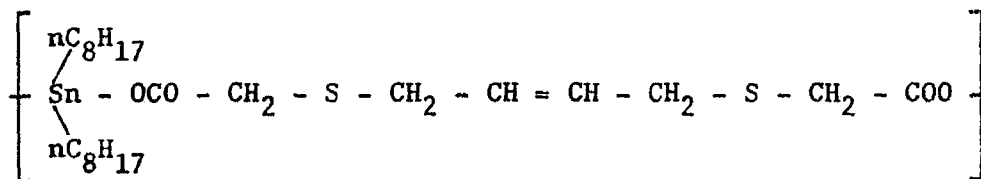


5. diol-1,4. El agua formada se elimina totalmente por destilación azeotrópica. Una vez terminada la esterificación, se añaden 180 g. de óxido de di(n-octil)estaño y se calienta al reflujo durante 2 h 15 mn, retirando el agua, formada durante la reacción, por destilación azeotrópica. Se separa por último el tolueno por destilación y se obtienen 235 g. de mercaptida de organoestaño cuya identificación ha sido hecha en particular por espectrometría IR. El producto está esencialmente constituido por agrupaciones de fórmula:
- 10.



Su peso molecular promedio es de 1085 (por ebullición en benceno).

15. Este compuesto contiene pequeñas proporciones de agrupaciones de fórmula:



(aproximadamente 10 al 20 %; determinación por análisis infra-rojo).

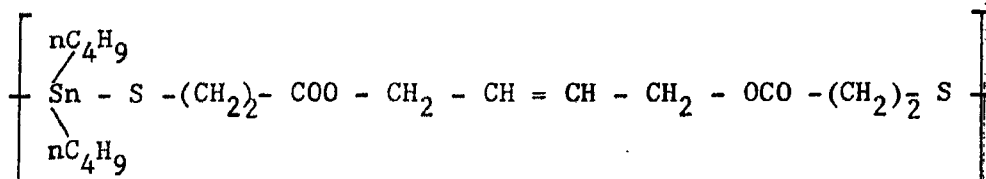
EJEMPLO 2

20. Según la forma operatoria del ensayo anterior, se hacen reaccionar 53 g. de ácido mercaptopropiónico y 22 g. de buteno-2 diol-1,4, en el seno de benceno, y se

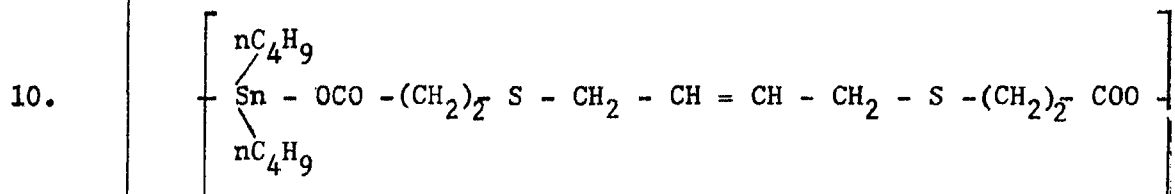


413609

5. continúa la reacción hasta la eliminación total del agua engendrada. A continuación, se añaden 62 g. de óxido de di(n-butil)estaño y se continúa la reacción como en el ejemplo 1, Se obtienen así 120 g. de mercaptida de organoestaño esencialmente constituida de agrupaciones de fórmula:



Este compuesto encierra pequeñas proporciones de agrupaciones de fórmula:



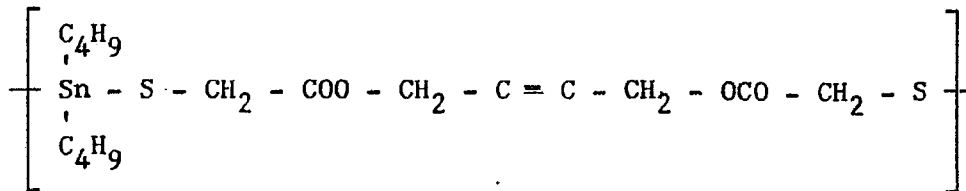
(aproximadamente 10 al 20 %; determinación por análisis infra-rojo).

EJEMPLO 3

15. Se colocan en un matraz 21,5 g. de butino-2 diol-1,4, 250 ml de tolueno, se calienta a reflujo (110° C.) y se cuele lentamente, en 1 hora, una mezcla que contiene 48 g. de ácido tioglicólico y 0,5 g. de ácido p-toluenosulfónico. Se elimina el agua formada durante la reacción por destilación azeotrópica, después se añaden
20. 62 g. de óxido de dibutilestaño y se calienta a reflujo durante 45 mn retirando el agua formada por destilación azeotrópica. Después de la destilación del tolueno, se

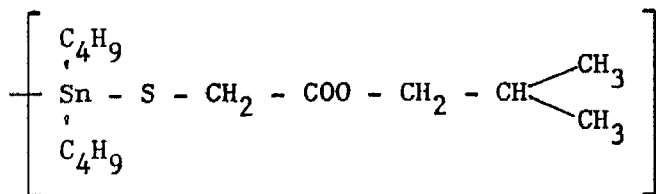
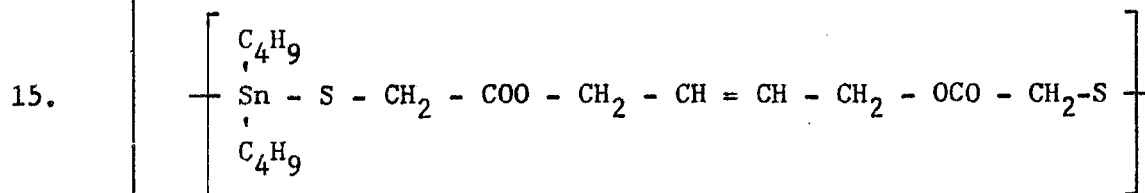


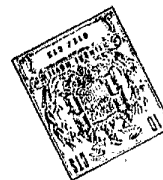
obtienen 111 g. de mercaptida de organoestaño, esencialmente constituida por agrupaciones de fórmula:



EJEMPLO 4

5. Se colocan en un matraz 204 g. de ácido tioglicólico, 37 g. de alcohol isobutílico, 70,5 g. de buteno-2 diol-1,4, 1 g. de ácido p-toluenosulfónico y 1000 cm³ de éter de petróleo, se lleva a reflujo (57° C.) y se elimina el agua formada por destilación azeotrópica y después se añaden 251 g. de óxido de dibutilestaño y se elimina de nuevo el agua formada por destilación azeotrópica. Después de la eliminación del disolvente se obtienen 491 g. de mercaptida de organoestaño insaturada, esencialmente constituida por agrupaciones de fórmula:





EJEMPLO 5

413609

Se preparan diferentes muestras a base de resina de policloruro de vinilo que tienen la composición siguiente:

5. - policloruro de vinilo comercial, comercializado bajo la denominación
LUCOVYL BB 800 100 g.
10. - terpolímero estireno/butadieno/
metacrilato de metilo utilizado
como reforzador choque 10 g.
- éster de butilenoglicol-1,3 de la
cera de lignito oxidada comerciali-
zado bajo la marca Cire E 1 g.
15. - estabilizante (mercaptida de dior-
ganoestaño) 1 g.

Para cada mezcla se utiliza uno de los estabilizantes siguientes:

- Estabilizante A : el preparado en el ejemplo 1
- Estabilizante B : el preparado en el ejemplo 2
20. Estabilizante C : preparado según el ejemplo 1
sustituyendo el butenodiol
por el butanodiol-1,4.

- Cada mezcla se funde en un mezclador de dos rodillos que giran a la velocidad de 15 vueltas/mn y calentados a 180° C. (temperatura mantenida salvo en 2°).
25. Se toman unas muestras: la primera después de 5 mn de trabajo sobre las calandrias y las siguientes de 3 en 3 mn y se anotan las coloraciones. El examen es efectuado a simple vista. Se anotan igualmente los índices de amarilleamiento
30. según la escala Gardner con ayuda de un disco comparador

Lovibond. Los resultados son recapitulados en la tabla siguiente:

Duración de calentamiento a 180° C en mn	Resina PVC estabilizada					
	Estabilizante A (ejemplo 1)		Estabilizante B el del ejemplo 2		Estabilizante C (homólogo saturado del estabilizante A)	
	aspecto	índice GARDNER	aspecto	índice GARDNER	aspecto	índice GARDNER
5	incoloro	0	incoloro	0	amarillo pálido	0
8	incoloro	0	incoloro	0	amarillo claro	1
11	incoloro	0	incoloro	0	amarillo	2
14	incoloro	0	incoloro	0	amarillo	2
17	amarillo pálido	0,5	amarillo pálido	0,5	amarillo	3
20	amarillo pálido	0,5	amarillo claro	0,5	amarillo	4

Estos ensayos muestran que las mercaptidas de órganoestaño insaturadas tienen un efecto estabilizante al calor superior al efecto procurado por los homólogos saturados.

5.

EJEMPLO 6

Se utilizan dos composiciones de resina de policloruro de vinilo estabilizadas según el método operatorio descrito en el ejemplo 5. Se añade en una 1 g. de estabilizante del ejemplo 3 y en la otra 1 g. de estabilizante del ejemplo 4.

10.

Cada mezcla se funde en un mezclador con dos rodillos que giran a la velocidad de 15 vueltas/mn y ca-

5.

lentados a 180° C (temperatura mantenida salvo en 2°). Se toman unas muestras, la primera después de 5 mn de trabajo sobre las calandrias y las siguientes de 3 en 3 mn y se anotan las coloraciones (examen a ojo). Los resultados son recapitulados en la tabla siguiente:

Duración de calentamiento a 180° C en mn	Resina PVC estabilizada	
	Mercaptida insaturada ejemplo 3	Mercaptida insaturada ejemplo 4
5	incoloro	incoloro
8	incoloro	incoloro
11	incoloro	incoloro
14	incoloro	incoloro
17	amarillo pálido	amarillo pálido
20	amarillo pálido	amarillo pálido

N O T A

10.

15.

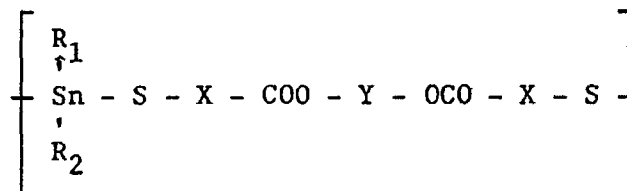
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a dos Solicitudes de Patente, presentadas en Francia, con fechas 12 de abril de 1972 y 14 de marzo de 1973, bajo los números 72 12771 y 73 09097, respectivamente; acogiendo-se por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCE-



413609

DIMIENTO PARA PREPARAR MERCAPTIDAS DE ORGANOESTAÑO INSATURADAS; caracterizándose por lo siguiente:

- 5. 1.- Procedimiento para preparar mercaptidas de organoestaño insaturadas, esencialmente constituidas por agrupaciones de fórmula:

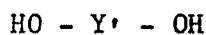


- 10. en la que X representa una agrupación alquileo recta o ramificada que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o una agrupación fenileno; Y representa un radical hidrocarbónico divalente alifático, recto o ramificado, que tiene a lo sumo 10 átomos de carbono, o cicloalifático de 5 ó 6 átomos de carbono nucleares, poseyendo el radical divalente Y una insaturación etilénica o acetilénica y pudiendo comprender dos insaturaciones etilénicas y/o acetilénicas;
- 15. y R₁ y R₂, idénticas o diferentes, representan agrupaciones alquilo, rectas o ramificadas, con 1 a 10 átomos de carbono; caracterizado porque:

a) se hace reaccionar, en una primera etapa, un ácido mercaptocarboxílico de fórmula:



en la que X se define como anteriormente, con una mezcla de compuestos hidroxilados de fórmula:



m/c



413609

ROH

5. en donde Y se define como anteriormente e Y' representa una agrupación alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, o una agrupación cicloalquileo que tiene 5 ó 6 átomos de carbono nucleares, y R representa un radical alquilo o alqueno recto o ramificado que tiene a lo sumo 8 átomos de carbono, un radical cicloalquilo o cicloalqueno que tiene 5 ó 6 átomos de carbono nucleares, una agrupación fenilalquilo cuyo sustituyente alquilo comprende de 1 a 4 átomos de carbono; y en donde, designándose respectivamente por x, y₁, y₂, y₃ el número de las moléculas de fórmulas: HS - X - COOH, HO - Y - OH, HO - Y' - OH, ROH, las diversas relaciones siguientes están situadas en los límites siguientes:
- 10.

15.

$$0,8 < \frac{2 y_1 + 2 y_2 + y_3}{x} < 1,2$$

$$0 < \frac{y_2}{y_1 + y_2} < 0,25$$

$$0 < \frac{y_3}{y_3 + 2 y_1} < 0,50$$

$$0 < \frac{2 y_2 + y_3}{2 y_1 + 2 y_2 + y_3} < 0,50$$

20. y b) en una segunda etapa, se hace reaccionar el compuesto resultante de la primera etapa con la mezcla constituida por:

- z₁ moléculas de un derivado de diórganoes-
taño, siendo este último o bien un óxido de

ME



dialquilestaño R_1R_2SnO ó bien un diclorodialquilestannano $R_1R_2SnCl_2$;

5. - z_2 moléculas de derivados de monoórganoestaño, siendo este último o bien el ácido estannico, monómero o polímero $(R_1SnO_{1,5})_n$ ó R_1SnCl_3 , $R_1Sn(OH)Cl_2$, $R_1Sn(OH)_2Cl$, en donde R_1 y R_2 se definen como anteriormente, estando las diversas relaciones que siguen comprendidas en los límites siguientes:

10.
$$0 < \frac{3 z_2}{2 z_1 + 3 z_2} < 0,25$$

$$0,8 < \frac{2 z_1 + 3 z_2}{x} < 1$$

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción en derivado de monoórganoestaño es nula.

15. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la proporción en diol saturado $HO - Y' - OH$ es nula.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado porque la proporción en monoalcohol saturado o insaturado ROH es nula.

20. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque las proporciones en diol saturado, en monoalcohol saturado o insaturado son nulas.

25. 6.- Procedimiento para preparar mercaptidas de órganoestaño insaturadas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

ME

- 19 -

413609



Esta Memoria consta de 19 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 MAR 1973

RHONE-POULENC. S.A.

J. GOMEZ ACEVEDO Y MUDEY
p. p. Firmado: L. Guala Fernández

ME