

1er. CERTIFICADO DE ADICION

US. 353.910.

425589

Int. Cl.: C07F; C08K

Memoria Descriptiva

sobre:

Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 399.893, presentada el 17 de febrero de 1.972, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE SISTEMAS ESTABILIZANTES DE ORGANO-ESTAÑO.

Solicitante: DART INDUSTRIES, INC., entidad norteamericana, residente en P.O. Box 3157, Terminal Annex, Los Angeles, California, EE.UU. de A..

EXTRACTO DE LA INVENCION

Se describe un procedimiento para preparar una composición estabilizadora de resinas, que comprende mezclar:

(a) un compuesto de organoestaño que contiene azufre, por

ejemplo, mercaptidas de organoestaño, mercaptoácidos de organoestaño, ésteres de mercaptoácidos de organoestaño, sulfuros de organoestaño, ácidos organotidestannóicos y similares, y

- 5 (b) un compuesto metálico elegido entre un bisulfito, carbonato, hidróxido, óxido, tiocarbonato, bicarbonato o metabisulfito de metal alcalino y mezclas de los mismos.

10 Estas composiciones contribuyen notablemente a alargar la estabilidad térmica de las resinas de haluro de vinilo. Por otra parte, y entre otras ventajas, estas composiciones estabilizadoras ofrecen una estabilización térmica de las resinas económica y sinérgica.

15 SOLICITUD RELACIONADA

Esta solicitud es un Certificado de Adición a la solicitud española copendiente nº 399.893 presentada el 17 de febrero de 1.972.

20 FUNDAMENTO DE LA INVENCION

25 En la solicitud española copendiente nº 399.893, se describen sistemas estabilizadores de organoestaño, adecuados particularmente para la estabilización de resinas de haluro de vinilo contra la degradación térmica, Dichos sistemas estabilizadores permiten que las resinas sean moldeadas y trabajadas bajo la acción del calor para formar gran cantidad de artículos útiles. De acuerdo con esta solicitud, una composición que comprende un compuesto de organoestaño que contiene azufre, un carboxilato metálico y una base metálica,
30 contribuyen notablemente a la estabilidad térmica de las re-

5 sinas de haluro de vinilo. Esta composición de tres compo-
nentes proporciona también una utilización muy eficaz del
componente de organoestaño que contiene azufre que por otra
parte es bastante costoso. Las estabilidades térmicas fueron
10 conseguidas con las nuevas composiciones de tres componen-
tes las cuales no son obtenibles a los mismos niveles tota-
les de los componentes individuales cuando se utilizan por
sí solos o en combinaciones de dos componentes entre sí. Igual-
mente, se encontró, como se describe y ejemplifica en dicha
solicitud, que un componente de base metálica, por sí solo,
contribuye a la estabilización térmica de las resinas de ha-
luro de vinilo en presencia del compuesto de organoestaño
que contiene azufre. Esta solicitud desarrolla de forma más
15 completa la combinación de un compuesto de organoestaño que
contiene azufre y un compuesto metálico, así como los si-
nergismos estabilizantes incorporados por tales combinacio-
nes.

RESUMEN DE LA INVENCION

20 La presente invención está dirigida a mejoras en
los sistemas estabilizantes de resinas a base de compuestos
de organoestaño que contienen azufre. Esta invención está so-
portada en parte sobre la estabilización térmica inesperada
de las resinas de haluro de vinilo por los compuestos de or-
25 ganoestaño que contienen azufre en combinación con ciertos
tipos de compuestos metálicos.

 En particular, un compuesto metálico seleccionado
entre un bisulfito, carbonato, hidróxido, óxido, tiocarbonato,
bicarbonato o metabisulfito de un metal alcalino, y mez-
30 clas de los mismos, y un compuesto de organoestaño que

5 contiene azufre, contribuyen de forma muy inesperada a la estabilización térmica de una resina de haluro de vinilo. Se ha encontrado que las estabilizaciones térmicas sinérgicas son proporcionadas por las presentes composiciones, es decir, la suma de los efectos estabilizantes de una cantidad de cada componente por sí solo sobre la resina es rebasada cuando se emplean las mismas cantidades de componente conjuntamente en la fórmula de resina.

10 Otros compuestos metálicos que químicamente pudieran ser similares no han resultado ser útiles a la hora de proporcionar efectos sinérgicos en combinación con el componente de organoestaño. Por ejemplo, en base de los hallazgos de sinérgismos y cantidades de componentes en donde se pudiera encontrar un sinérgismo, otros compuestos metálicos que químicamente podrían ser similares no exhibieron el citado sinérgismo de estabilización térmica con el componente de organoestaño. No se comprenden del todo los mecanismos químicos exactos con respecto a los comportamientos inesperados de las presentes composiciones estabilizadoras en las resinas de haluro de vinilo. Sin embargo, dichos resultados inesperados así como otras ventajas, son demostrados empíricamente en numerosos ejemplos operativos de esta invención y el completo entendimiento de los mismos llegará a ser evidente a la vista de la descripción detallada que en esta memoria se hace. En las composiciones estabilizadoras de los compuestos de organoestaño que contienen azufre y compuestos metálicos de esta invención, los beneficios de la estabilización pueden conseguirse en amplias gamas de partes totales en peso de las composiciones estabilizadoras en la resina de haluro de vinilo así como de relaciones en peso de cada uno de los componentes con respecto al.

15

20

25

30

otro. Se consiguen unas composiciones estabilizadoras particularmente útiles con una gama de partes en peso en total del orden de 0,2 a 15 partes en peso aproximadamente, basado en 100 partes en peso (phr) de la resina de haluro de vinilo.

5 Una gama más útil de partes totales en peso de composición estabilizadora es la comprendida entre 0,5 y 10 phr aproximadamente, dependiendo esta gama de la estabilidad térmica deseada en una composición particular de resina de haluro de vinilo, en consistencia con otras necesidades y factores económicos.

10

Existen ciertas relaciones en peso generalmente preferidas de los compuestos de organoestaño que contienen azufre con respecto a un componente metálico particular. Estas relaciones llegarán a ser evidentes a la vista de los ejemplos operativos detallados. Sin embargo, debe hacerse pie en el hecho de que las relaciones en peso más deseables de cada uno de los componentes esenciales de la composición de esta invención para una aplicación y sistema de resina particulares, puede conseguirse de acuerdo con las enseñanzas de esta invención. Por lo tanto, en su aspecto más amplio, la presente invención no está limitada a las relaciones en peso de los componentes. Se ha encontrado que los niveles de estabilización sinérgica de un compuesto metálico particular y de un compuesto de organoestaño que contiene azufre particular, varían tal y como se ejemplifica por la combinación de carbonato sódico y bis(isooctiltioglicolato) de dibutilestaño. Esta combinación tiene una eficacia sinérgica cuando se combina una cantidad del orden de 0,1 a 10 phr de carbonato sódico con una cantidad de organoestaño del orden de 0,1 a 4 phr aproximadamente. Se pueden emplear niveles superiores de cada

15

20

25

30

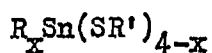
5 componente. En contraste, el carbonato sódico por sí solo en la resina de haluro de vinilo no contribuirá materialmente a la estabilización térmica cuando está presente en la gama de 0,1 a 10 phr o más. Por otro lado, la estabilidad térmica de una resina de haluro de vinilo es realizada a medida que se incrementa la cantidad de compuesto de dibutilestano empleado por sí mismo en la gama de 0,1 a 4 phr. Sin embargo, cuando las cantidades de dicho compuesto de dibutilestano son empleadas con cantidades de carbonato sódico por otra parte ineficaz, se consiguen estabilidades térmicas que exceden bastante de los resultados esperados. En general, la combinación del compuesto metálico con el compuesto de organoestano que contiene azufre se utiliza en partes totales del orden de 0,2 a 15 phr aproximadamente; y cuando el compuesto metálico es del orden de 0,1 a 10 phr aproximadamente, el compuesto de organoestano se emplea en una cantidad de 0,1 a 5 phr aproximadamente.

Componente de organoestano contentivo de azufre

20 Los compuestos de organoestano contentivos de azufre, susceptibles de ser usados en este invento, se caracterizan generalmente por tener un radical contentivo de azufre o átomo unido al estano a través del átomo de azufre y un grupo hidrocarburo o hidrocarburo sustituido directamente unido al estano a través de un átomo de carbono, esto es, compuestos que contienen el grupo -C-Sn-S. Estos compuestos pueden también caracterizarse por la fórmula R-Sn-S en la cual R representa un radical hidrocarburo mono o polivalente o un radical hidrocarburo no sustituido por grupos hidrocarburo. Según se ha mencionado anteriormente, esta combinación de enlaces R-Sn-S se ha reconocido hasta ahora que proporciona una óptima

estabilización. Los enlaces de estaño se derivan por lo común de estaño polivalente teniendo al menos una valencia para enlazar con el átomo de azufre en tanto que la restante valencia o valencias son para enlazar con un radical hidrocarburo. El estaño actúa normalmente como un átomo bi- ó tetra-valente, pero se conocen complejos de coordinación de estaño en los cuales el estaño se comporta incluso en un estado de valencia superior y, por consiguiente, el estado de valencia del estaño puede variar en los compuestos de organoestaño que pueden utilizarse en este invento.

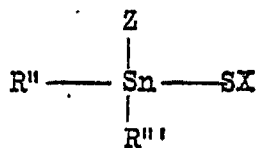
Generalmente, no obstante, la mayoría de los organoestaños susceptibles de ser usados en este invento, se derivan de estaño tetravalente. De los tipos de compuestos de organoestaños previstos, se incluyen mercaptidas de organoestaño que pueden caracterizarse por la fórmula I:



en la cual R y R' representan radicales hidrocarburo o hidrocarburo sustituido seleccionados del grupo consistente en alquilo, arilo, oxialquilo, oxiarilo y los radicales furfurilo y tetrahidrofurfurilo, y x es un número entero de 1 a 3. Ejemplos de tales grupos son alquilos tales como metilo, etilo, butilo, octilo, dodecilo y octadecilo; arilos, tales como fenilo, toliilo, naftilo o xililo; oxialquilo y oxiarilo, tales como óxido de propilo, óxido de butilo, óxido de octilo, óxido de bencilo; y los grupos furfurilo y tetrahidrofurfurilo. Ejemplos específicos mercaptidas de organoestaño en los cuales R y R' son butilo, por ejemplo, y x varía de 1 a 3, son tributilmercaptida de monobutilestaño, dibutilmercaptida de dibutilestaño y monobutilmercaptida de tributilestaño. Las patentes que ejem

plifican esta fórmula $R_xSn(SR')_{4-x}$ o una fórmula similar y una definición de compuestos representados por la mismo incluyen las patentes USA 2.641.588; 2.641.596; 2.648.650; 2.726.254 y 2.789.963, entre otras.

5 Si bien los representantes más simples de los compuestos de organoestaño contentivos de azufre son las mercaptidas de organoestaño de fórmula I, $R_xSn(SR')_{4-x}$, según se indica anteriormente, los componentes importantes de los compues-
10 tos son el grupo organoestaño y el grupo estaño-azufre. Por tanto, los organoestaños no se limitan a los componentes de esta fórmula, sino que están representados por todos los compuestos en los cuales un átomo de azufre o radical mercapto va unido a través del átomo de azufre al átomo de estaño del radical organoestaño, o sea, los organoestaños que contienen
15 los enlaces R-Sn-S. Estos compuestos pueden definirse además por la fórmula II:



en la cual R'', R''', SX y Z poseen el siguiente significado:
20 R'' y R''' pueden ser diferentes radicales hidrocarburo monovalentes o radicales hidrocarburo sustituidos, si bien serán generalmente los mismos radicales por cuanto los materiales de partida para la preparación de los compuestos mercapto de organoestaño serán generalmente los haluros u óxidos de di-
(o tri-) hidrocarburo-estaño disponibles en el comercio. La
25 naturaleza de estos grupos, en la mayoría de los casos, no posee ninguna influencia, o solo muy insignificante, sobre las propiedades de los productos finales. R'' y R''' pueden ser

5 grupos alifáticos, aromáticos o alicíclicos tales como metilo, etilo, propilo, butilo, amilo, hexilo, octilo, laurilo, alilo, bencilo, fenilo, tolilo, naftilo y ciclohexilo, o grupos hidrocarburo sustituidos de los grupos que poseen radicales -OH, -NH₂, -CN, etc., en la molécula, tal como cianoetilo (del tipo descrito en la Patente USA 3.471.538) y similares.

10 El grupo SX de fórmula II, por ejemplo, puede ser solo azufre, el resto de un mercaptan, o un mercapto alcohol, o de un éster de un mercapto alcohol o mercapto ácido. Las patentes mencionadas anteriormente en los antecedentes de este invento, facilitan ejemplos al respecto. Pueden emplearse mercaptanes alifáticos y aromáticos para formar el grupo SX. En el caso de mercaptanes alifáticos, se prefieren aquellos que poseen de 8 a 18 átomos de carbono, por ejemplo, decil- ó dodecil-mercaptan, toda vez que los mercaptanes inferiores resultan inapropiados para la preparación y uso de los estabilizadores a causa de su olor ofensivo. Los mercaptanes aromáticos apropiados son, por ejemplo, tionaftol, alcohol tiobencílico, fenoxietilmercaptan, fenoxietoxietilmercaptan, y otros. Como ejemplos de mercapto alcoholes apropiados, pueden mencionarse monotioetilenglicol, monotiopropilenglicol, tioglicerol, tiodietilenglicol, y otros. Particularmente apropiados son los ésteres de estos mercaptoalcoholes en los cuales los grupos hidroxí son esterificados por un ácido monocarboxílico alifático, aromático o alicíclico, saturado o insaturado. Los ésteres de mercaptoácidos fácilmente disponibles son los ésteres de ácido tioglicólico, tal como etiltioglicolato, isoociltioglicolato, y generalmente los ésteres de mercaptoácidos alifáticos y aromáticos mono y dibásicos, tales como ésteres de ácido beta-tiopropiónico,

15

20

25

30

ácido tioláctico, ácido tiobutírico y ácido mercaptoláurico. Se comprenderá que los citados ejemplos para el grupo SX son aplicables a SR' de fórmula I y los ejemplos de R'' ó R''' son aplicables a R ó R' de la fórmula I.

5 El grupo Z de fórmula II puede ser un radical hidrocarburo monovalente como R'' y R''', en cuyo caso el compuesto es un compuesto tri-hidrocarburo-estaño-mercapto. Los tres grupos hidrocarburo pueden tener igual o diferente composición. Z puede también tener un azufre solo o el resto de un compuesto mercapto enlazado a través del átomo de S al átomo de estaño, en cuyo caso puede tener la misma composición que SX o una composición diferente. El primer caso representa un compuesto dihidrocarburo-estaño-dimercapto y el último caso representa un derivado mercapto mezclado del dihidrocarburo-estannanodiol. En otro sub-grupo, Z puede ser el resto de un alcohol o de un ácido carboxílico enlazado a través del oxígeno del grupo hidroxilo alcohólico o del grupo ácido carboxílico al átomo de estaño. Tales compuestos pueden definirse como monoésteres o monoéteres de estannanodiol hidrocarburo-sustituído, en los cuales el segundo grupo hidroxilo del estannanodiol es reemplazado por un compuesto mercapto. En las patentes citadas en los antecedentes de este invento, se ilustran tioalcoholes y ácidos capaces de formar tales grupos éter y éster, junto con sus métodos de preparación. Otras referencias específicas a los compuestos de organoestaño contentivos de azufre que se describen ampliamente en las patentes incluyen la patente USA 2.641.588, col. 1, líneas 32-53 a col. 2, líneas 13-46; patente USA 2.641.596, col. 1, líneas 10-44; patente USA 2.726.254, col. 1, línea 63 a col. 2, línea 19; patente USA 2.789.963, col. 2, líneas 35-60; patente

5

10

15

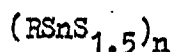
20

25

30

USA 2.914.506, col. 1, línea 59 a col. 4, línea 8; patente USA 2.870.119, col. 1, líneas 27-53 y patente USA 3.126.400, col. 1, líneas 21-61. Otras patentes que ejemplifican estos compuestos de organoestaño contentivos de azufre comprenden las patentes USA Nos. 3.069.447; 3.478.071; 2.998.441; 2.809.956; 3.293.273; 3.396.185; 3.485.794; 2.830.067 y 2.855.417.

Otros compuestos de organoestaño contentivos de azufre que se hallan dentro del alcance de este invento se caracterizan por la siguiente fórmula III:



en la cual R se define como anteriormente, S es azufre y n es un número entero de 2 a 1.000 aproximadamente. Estos compuestos poliméricos se describen por ejemplo en la patente USA 3.021.302 en col. 1, línea 60 a col. 2, línea 17; patente USA 3.424.712 en col. 3, línea 34 a col. 4, línea 2; y patente USA 3.424.717 en col. 3, línea 13, a col. 4, línea 21. Se hace referencia específica a estas patentes en las columnas referenciadas para más detalles. Otros compuestos de tipo mercaptida de estaño polimérica con los enlaces R-Sn-S que caracterizan los compuestos de organo-estaño contentivos de azufre apropiados para ser usados en este invento, se hallan ejemplificados en las patentes USA 2.809.956; 3.293.273; 3.396.185 y 3.485.794 y estas ejemplificaciones se incorporan aquí como referencia.

Por supuesto, es evidente que las mercaptidas de organoestaño, mercaptoácidos de organoestaño, ésteres de mercaptoácidos de organoestaño, etc., no forman parte de este invento y las patentes mencionadas y sus descrip-

5 ciones enseñan estos compuestos y su método de producción
permitiendo que cualquiera con conocimientos ordinarios
los use en la práctica de este invento. Otras referencias
a publicaciones que se incorporan aquí y que pertenecen al
componente de organoestaño contentivo de azufre que po-
see el grupo R-Sn - S para ejemplificar el alcance pre-
tendido de este componente de acuerdo con los principios
de este invento se incluyen " The Development of the
10 Organotin Stabilizers ", por H. Verity Smith, Tin Re-
search Institute, Greenford, Middlesex, p. 15 - 22 (Di-
ciembre, 1959).

COMPUESTO METALICO

15 El compuesto metálico útil en las presentes com-
posiciones se elige entre un bisulfito, carbonato, hidró-
xido, óxido, tiocarbonato, bicarbonato o metabisulfito de
metal alcalino, y mezclas de los mismos.

20 Estos compuestos han resultado proporcionar siner-
gismo de estabilidad térmica en la presente composición.
Los compuestos alcalinos que químicamente pudieran ser si-
milares no han demostrado proporcionar tales resultados.
Estos compuestos ofrecen también la estabilización con los
compuestos de organoestaño, en un ahorro considerable;
25 así como una amplia flexibilidad de cantidades para dife-
rentes temperaturas de moldeo y trabajo de la resina.

Cada compuesto metálico ofrece ventajas separa-
das y distintas en la estabilización de sistemas de resi-
na. A pesar de que la presente invención reúne a estos
30 compuestos metálicos conjuntamente como una clase debido

principalmente a sus comportamientos únicos con los compuestos de organoestaño que contienen azufre y sus propiedades no evidentes, podrán apreciarse, a la vista de esta descripción, que con cada uno de los miembros de esta clase vienen asociadas distintas ventajas.

5

Los principios de este invento y sus parámetros funcionales se entenderán mejor con referencia a los siguientes ejemplos detallados que sirven para ilustrar los tipos de materiales específicos y sus cantidades como se emplean en formulaciones típicas de resinas de haluro de vinilo y el sinergismo desplegado por la combinación esencial de componentes de la composición estabilizadora de este invento. Estos ejemplos se consideran ilustrativos de este invento y no deben considerarse limitativos, en especial en vista de la amplia descripción del Solicitante de los principios de este invento.

10

15

En los siguientes ejemplos, se empleó una fórmula de resina standard que contenía 200 partes en peso de homopolímero de cloruro de polivinilo que se caracteriza como un polvo blanco con un tamaño de partícula tal que el 100 % pasa a través de un tamiz de criba 42 y una densidad específica de 1,40 (Geon 103 EP por B.F. Goodrich). Includo en la fórmula de resina standard se hallan también 5 partes en peso de un auxiliar de procesado que es un polímero acrílico en forma de polvo que mejora el procesado en caliente de los compuestos

20

25

de vinilo rígidos y plastificados (Acryloid K120N por Rohm and Haas Company). Este material es un polvo blanco, fino, de libre fluencia, que posee una densidad en volúmen de aproximadamente 0,30 gramos por cc y una viscosidad, 10 % en tolueno, de 600 cps (Brookfield). El auxiliar de procesado facilita simplemente el procesado en caliente y no forma parte de este invento. Un lubricante de cera de parafina, es decir, una cera comercial designada como 165 (H.M. Royal, Inc.) se utilizó también en una cantidad de 2 partes en peso en la fórmula de resina. El término "testigo de resina standard" o justamente "testigo" se utiliza de aquí en adelante para designar la fórmula de resina standard sin aditivos de estabilización térmica. De acuerdo con los siguientes ejemplos, y sobre una base de partes en peso, se mezclaron en la fórmula de resina standard varias combinaciones de los compuestos de organoestaño que contienen azufre y de los compuestos metálicos. Todas las cantidades de tales componentes estabilizadores, indicadas en las tablas y ejemplos, se muestran, siempre que no se indique lo contrario, en una base de partes por 100 partes de resina, como anteriormente se ha indicado, o simplemente como "phr". La fórmula de resina testigo con y sin estabilizadores térmicos es ensayada en los siguientes ejemplos molturando primeramente las mezclas para formar una composición de cloruro de polivinilo uniforme durante 5 minutos a 177°C, tras lo cual se determinaron las estabilidades térmicas a largo plazo de las muestras del ensayo mediante un tratamiento en horno a cualquiera de estas dos temperaturas, 191 ó 204°C, como se indicará. La contribución a la estabilidad térmica de las composiciones estabilizadoras (o componentes de las mismas) son determinadas averiguando el número de minutos, a la temperatu-

5

10

15

20

25

30

ra del ensayo requerida, para que las muestras se degraden oscureciéndose usualmente a un color rojo oscuro o negro. De este modo, el término "contribución a la estabilidad térmica" se utiliza para indicar la cantidad de estabilidad térmica en minutos contribuida por una composición o componente a la fórmula de resina testigo.

EJEMPLOS 1-55

En los ejemplos 1-55, se demostró el comportamiento sinérgico de la combinación de carbonato sódico y bis(isooctiltioglicolato) de dibutilestaino, denominado a continuación "DBT". Para esta finalidad, se determinó la estabilidad térmica del testigo de resina standard en ausencia del compuesto de organoestaino o del compuesto metálico, mediante molienda a 177°C y ensayo de la estabilidad térmica a largo plazo a una temperatura de 191°C. El testigo de resina standard adquirió un color rosa o naranja fuera del molino y oscureció en el plazo de 10 minutos a 191°C. Esto demuestra que la resina testigo se degradó rápidamente. Este testigo fue proporcionado entonces con la designación numérica "0", a 0 partes de cada componente, tal y como se muestra en el vértice de la izquierda superior de la Tabla I. Con fines comparativos con el testigo de resina standard, se emplearon por sí solas varias cantidades de carbonato sódico en la gama de 0,1 a 10 phr aproximadamente. Los resultados de estos ejemplos se muestran en la primera línea horizontal de la Tabla I. Igualmente, se llevaron a cabo con fines comparativos una serie de ejemplos en los cuales la fórmula de resina standard se combinó con DBT solo. Los resultados de estos ejemplos se muestran en la primera línea vertical de la Tabla I. A continuación, se efectuó la combinación de carbonato sódico y DBT

variando la cantidad de carbonato sódico entre 0,1 y 10 phr con 0,1 a 4 phr de DBT, para ilustrar los efectos sinérgicos de la estabilización térmica en minutos.

5 La siguiente Tabla I demuestra los resultados de los 55 ejemplos (el espacio en blanco mostrado en la tabla indica que no se efectuó el ensayo). Los tiempos en minutos registrados en la Tabla I para el oscurecimiento o emnegrecimiento, tienen en cuenta al testigo de resina standard, el cual se degradó en el espacio de unos 10 minutos en el ensayo de la estabilidad térmica. En otras palabras, el tiempo en minutos registrado a diversos niveles de carbonato sódico y DBT solo, y en combinación entre sí, representan la "contribución" en minutos de cualquiera o ambos compuestos al testigo de resina standard.

10

TABLA I

CONTRIBUCION DE ESTABILIDAD TERMICA EN MINUTOS POR INCREMENTO DE CANTIDADES (phr) DE Na₂CO₃ Y BIS(ISO-OCTILITIOGLICOLATO) DE DIBUTILESTANO A 191°C

		Na ₂ CO ₃							
		0	0,1	0,25	0,5	1,0	2,0	5,0	10
DBT	0	0'	0'	0'	0'	10'	10'	10'	10'
	0,1	10'	10'	10'	10'	20'	30'	30'	20'
	0,25	10'	10'	20'	25'	40'	50'	40'	30'
	0,5	20'	20'	30'	40'	60'	90'	90'	70'
	1,0	40'	50'	55'	70'	90'	150'	110'	110'
	2,0	90'	110'	120'	130'	150'	190'	190'	
	4,0	200'	230'	230'	240'	270'	270'	310'	270'

5 Con referencia a la Tabla I, empleando el carbonato
sódico solo en una cantidad de 0,1 a 0,5 phr, no se mejoró la
estabilidad del testigo. A niveles superiores, del orden de
1 a 10 phr aproximadamente de carbonato sódico solo, la esta-
bilidad térmica del testigo fue mejorada, a lo sumo 10 minutos
aproximadamente. En contraste, el DBT solo, en 0,1 phr aproxi-
madamente, contribuyó en unos 10 minutos de eficacia estabi-
lizante térmica al testigo y, con cantidades incrementadas
hasta 4 phr, la estabilidad térmica se realizó a unos 200 mi-
10 nutos. Por consiguiente, en general, el componente de carbo-
nato sódico de la combinación estabilizadora contribuyó sola-
mente de forma ligera a niveles superiores del orden de 1 a
10 phr aproximadamente, a la estabilidad térmica de la fórmu-
la testigo. Sin embargo, el DBT y en cantidades incrementadas
15 contribuyó de forma significativa a la estabilidad térmica
del testigo.

20 Cuando el carbonato sódico y el DBT se combinaron
en diversas cantidades como se indica en la Tabla I, a nive-
les inferiores de carbonato sódico del orden de 0,1 a 1 phr
aproximadamente en combinación con 0,1 phr de DBT, no se ob-
servó claramente una estabilidad térmica inesperada. De forma
muy similar, cuando el DBT en una cantidad de 0,1 a 0,5 phr
se combinó con 0,1 phr de carbonato sódico, no se observó de
forma clara una estabilidad térmica inesperada. Sin embargo,
25 cuando el carbonato sódico, en una gama de 0,1 a 10 phr, se
combinó con DBT, en varios niveles desde 0,1 a 4 phr aproxi-
madamente, se observó un sinergismo significativo. Para ilus-
trar todo ésto, se hace referencia a la Tabla I en la cual
1 parte de carbonato sódico solo contribuye a lo sumo a unos
30 10 minutos de estabilidad térmica al testigo. Comparativamen-

te, 1 parte de DBT contribuyó en unos 40 minutos de estabilidad térmica al testigo. Por lo tanto, la estabilidad térmica esperada de una combinación de 1 phr de carbonato sódico y 1 phr de DBT, debería haber sido de unos 50 minutos. Sin embargo, y como se demuestra en la Tabla I, la estabilidad térmica de dicha combinación fue de 90 minutos y de este modo se demostró claramente el sinergismo.

En la gama de 0,1 a 10 phr de carbonato sódico, hubo un nivel de DBT del orden de 0,1 a 4 phr que se combinó con el carbonato sódico para proporcionar un resultado sinérgico. Dichos niveles se determinan fácilmente a partir de la Tabla I. Solamente en un nivel inferior de 0,1 phr aproximadamente de carbonato sódico, en cuyo caso el DBT estaba en un nivel de 0,1 a 0,5 phr, fue cuando el sinergismo no se demostró de forma clara a 191°C; y similarmente a niveles comprendidos entre 0,25 y 1 phr aproximadamente de carbonato sódico para 0,1 phr de DBT. Sin embargo, como claramente se observa en el área abarcada por las líneas dobles negras de la Tabla I, con pocas excepciones, principalmente en el phr inferior de cada componente de la composición ensayada, se observó un sinergismo. Dicha demostración puede ser extendida a otros niveles superiores de componentes, pudiéndose preparar una tabla similar para averiguar todos los niveles de sinergismo para las combinaciones de todos los componentes según los principios de esta invención. Sin embargo, dentro de las enseñanzas de esta invención, cualquier experto puede acudir a tales detalles adicionales.

EJEMPLOS 56-58

Para ilustrar adicionalmente los principios de esta invención, empleando otros compuestos de organoestaño que con

5 tienen azufre y componentes metálicos, así como los efectos sinérgicos conseguidos por tales combinaciones, se llevaron a cabo los ejemplos 56-58. En estos ejemplos, el bis(isooctiltioglicolato) de dibutilestaño de los ejemplos anteriores, fue sustituido por tris(isooctiltioglicolato) de monobutilestaño. A continuación, el tris(isooctiltioglicolato) de monobutilestaño es designado como "MBT". La molturación y el ensayo en horno en relación con la estabilidad térmica, se llevó a cabo como anteriormente. En el ejemplo 57, se emplearon 0,5 phr de MBT y 0,25 phr de carbonato sódico. En el ejemplo 10 58, se combinaron 0,5 phr de MBT con 1 phr de carbonato sódico. Todos los ejemplos fueron comparados con un testigo o control de resina standard, mostrándose los resultados en la Tabla II.

15 TABLA II

	Componentes	Contribución de estabilidad térmica a 191°C
Ejemplo 56	0,5 MBT	30'
Ejemplo 57	0,5 MBT 0,25 carbonato sódico	45'
Ejemplo 58	0,5 MBT 1,0 carbonato sódico	70'

20 Como se indica en la Tabla I, el carbonato sódico solo, a un nivel de 0,25 phr, no contribuyó a proporcionar una eficacia estabilizante térmica al testigo. A un nivel de 1 phr sola, el carbonato sódico contribuyó como máximo a una estabilidad térmica de 10 minutos en el testigo de resina. Igualmente, y como se indica en la Tabla II anterior, el MBT, a un nivel de 0,5 phr, contribuyó a proporcionar al tes-

tigo de resina una estabilidad térmica de 30 minutos. Sin embargo, una combinación de 0,5 phr de MBT y 0,25 phr de carbonato sódico, exhibió una estabilización térmica de unos 45 minutos aproximadamente sobre la resina (ejemplo 57). En comparación, la contribución de estabilidad térmica esperada de dicha combinación fue de 30 minutos a causa de que a un nivel de 0,25 phr el carbonato sódico por si solo no contribuyó a la estabilidad térmica de la resina y el MBT solamente contribuyó en una estabilidad térmica de unos 30 minutos. Por consiguiente, se demostró la eficacia sinérgica. En el ejemplo 58, y de forma muy similar, a un nivel de 0,5 phr de MBT y 1 phr de carbonato sódico, se observó una estabilidad térmica de 70 minutos. Esto puede compararse con la estabilidad térmica esperada de cada uno de los componentes de la combinación, del orden de unos 40 minutos, Nuevamente, y de forma muy inesperada, la estabilidad térmica de la combinación fue de 30 minutos superior y exterior en mucho a la eficacia estabilizante térmica esperada.

EJEMPLOS 59-62

Con la finalidad de ilustrar la actividad sinérgica de las composiciones estabilizadoras de esta invención, a una temperatura superior, se llevaron a cabo los ejemplos 59-62. Se formuló una resina testigo de acuerdo con el procedimiento standard anteriormente mencionado, excepto que se omitió la cera como aditivo lubricante. El ejemplo 59 consistía en una formulación testigo que fue molturada durante unos 5 minutos a 176°C seguido por tratamiento en horno a 204°C. El testigo se degradó en el espacio de 0 - 5 minutos aproximadamente. Los ejemplos 60-62 fueron realizados bajo condiciones idénticas de formulación y molienda con un ensayo en horno a

5 204°C, a excepción de que se utilizó 1 phr de DBT solo como estabilizador en el ejemplo 60 y 2 phr de carbonato sódico solo en el ejemplo 61. El ejemplo 62 utilizó la combinación de componentes según los principios de esta invención. En el ejemplo 62, se combinó 1 phr de DBT y 2 phr de carbonato sódico. Los resultados del ensayo de la estabilidad térmica en horno aparecen en la Tabla III.

TABLA III

	Componentes	Contribución de estabilidad térmica a 204°C
Ejemplo 59	Fórmula de resina testigo	---
Ejemplo 60	1 DBT	15-20'
Ejemplo 61	2 carbonato sódico	0-5'
Ejemplo 62	1 DBT 2 carbonato sódico	50'

10 Los ejemplos 59-62 demuestran la eficacia sinérgica de estabilización térmica de la composición de esta invención a la temperatura más elevada (214°C). Por ejemplo, la formulación testigo de control del ejemplo 59 comenzó a adquirir un color rosa en el molino a 191°C degradándose, a medida que se oscurecía, de forma significativa en el espacio de 5 minutos a 204°C. El carbonato sódico, a un nivel de 2 phr, por sí solo, proporciona poca o ninguna contribución a la eficacia de estabilización térmica de la resina testigo misma (como se demostró en el ejemplo 61 que comenzó a adquirir un color rojo o rojo oscuro tras la molienda y una degradación de color similar al de la resina misma, en el espacio de unos 5 minutos a 204°C). En el ejemplo 60, 1 phr de DBT contribuyó solo a una eficacia estabilizante térmica de aproximadamente 15-20 minutos. Sin embargo la combinación sinérgica de 2 phr de carbonato sódico con 1 phr de DBT (como se demuestra en el ejemplo 62)

15

20

no oscureció incluso después de 50 minutos de ensayo de la estabilidad térmica en el horno a 204°C. En realidad, donde podría esperarse que la combinación de carbonato sódico con DBT fuese comparable a la del DBT solo, se consiguió en su lugar un grado superior de eficacia estabilizante.

5

EJEMPLO 63-64

En estos ejemplos se demostró la eficacia sinérgica del bisulfito sódico en combinación con un compuesto de organoestaño conteniendo azufre (DBT). A la fórmula de resina standard, se añadió solamente 1 phr de bisulfito sódico (ejemplo 63). Con fines comparativos, a la resina testigo se añadieron 1 phr de bisulfito sódico y 1 phr de DBT (ejemplo 64). Los resultados se indican en la Tabla IV, después de la molienda durante 5 minutos a 176°C y ensayo en el horno a 191°C.

10

15

TABLA IV

	Componentes	Contribución de estabilidad térmica a 191°C
Ejemplo 63	1 DBT 1 bisulfito sódico	70'
Ejemplo 64	1 bisulfito sódico	0'

Como anteriormente se ha indicado, el DBT solo, a un nivel de 1 phr, contribuyó a una estabilidad térmica de 40 minutos sobre la resina testigo standard. Como se demuestra en el ejemplo 64, el empleo de 1 phr de bisulfito sódico no contribuyó materialmente a la estabilidad térmica del testigo. Sin embargo, con la combinación de 1 phr de DBT y 1 phr de

20

bisulfito sódico, la contribución de estabilidad térmica fue de 70 minutos, lo cual demuestra el sinergismo del bisulfito sódico como componente metálico en la composición de esta invención.

EJEMPLOS 65-69

Igualmente, se demostró que el carbonato y bicarbonato potásico poseen propiedades de estabilización únicas en las presentes composiciones, con las resinas de haluro de vinilo. Los ejemplos 65-69 fueron realizados empleando la combinación de carbonato potásico o bicarbonato potásico con un compuesto de organoestaño conteniendo azufre (DBT). La fórmula de resina standard se utilizó con DBT solo, carbonato potásico solo, bicarbonato potásico solo y combinaciones de cada componente de metal alcalino con DBT, sobre una base de partes por 100 partes de resina, tal y como se resume en la siguiente Tabla V. La molienda y el ensayo de estabilidad térmica se llevaron a cabo en la forma antes indicada.

TABLA V.

	Componentes	Contribución de estabilidad térmica a 1912C
Ejemplo 65	1 DBT	40'
Ejemplo 66	2 carbonato potásico	0'
Ejemplo 67	1 DBT 2 carbonato potásico	95'
Ejemplo 68	2 bicarbonato potásico	0'
Ejemplo 69	1 DBT 2 bicarbonato potásico	65'

De nuevo, el componente de organoestaño solo, a un nivel de 1 phr, exhibió una contribución de 40 minutos a la es-

5 tabilidad térmica de la resina testigo (ejemplo '65). Asimismo,
el carbonato potásico, a un nivel de 2 phr, no contribuyó ma-
terialmente a la estabilización térmica de la fórmula de resi-
na testigo, tal y como se demuestra en el ejemplo '66. Sin em-
bargo, la combinación de 1 phr de DBT y 2 phr de carbonato
potásico, contribuyó a una estabilidad térmica de 95 minutos
a la resina testigo, lo cual es de un orden de magnitud clara-
mente inesperado para la combinación, si se compara con el
comportamiento de cada uno de los componentes por sí solos.
10 Análogamente, en el ejemplo 68, las 2 phr de bicarbonato potá-
sico no contribuyeron materialmente al comportamiento del
testigo. Mientras tanto, la combinación de 1 phr de DBT y 2
phr de bicarbonato potásico, contribuyó a proporcionar una
estabilidad térmica de 65 minutos a la fórmula de resina tes-
tigo, la cual superaba en exceso a la contribución esperada.

EJEMPLOS 70-75

20 Según se ha demostrado, otros bisulfitos o metabi-
sulfitos alcalinos, en combinación con un componente de organo
estaño conteniendo azufre, poseen una estabilidad térmica no-
table. Para esta finalidad, se llevaron a cabo los ejemplos
70-75 de forma similar a los ejemplos anteriores, empleando
la resina testigo standard y realizando los ensayos de esta-
bilidad térmica a 191°C. Esta serie de ejemplos demostró el
comportamiento del metabisulfito potásico y metabisulfito só-
dico en comparación con un bisulfito alcalino. En la siguiente
25 Tabla VI. se registran las cantidades de cada uno de los com-
ponentes en phr, así como los resultados del ensayo.

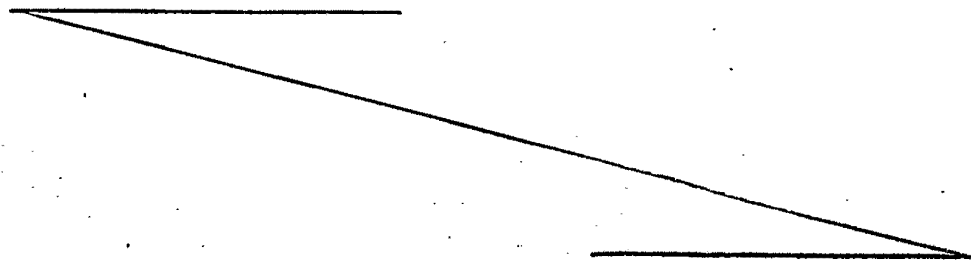


TABLA VI

	Componentes	Contribución de estabilidad térmica a 191°C
Ejemplo 70	0,5 DBT	20'
Ejemplo 71	1 metabisulfito potásico	0'
Ejemplo 72	1 bisulfito sódico	0'
Ejemplo 73	0,5 DBT 1 metabisulfito potásico	35'
Ejemplo 74	0,5 DBT 1 bisulfito sódico	40'
Ejemplo 75	0,5 DBT 1 metabisulfito sódico	35'

5 Los ejemplos 70-72 demuestran que el DBT solo contribuyó a una estabilidad térmica de 20 minutos en el testigo, mientras que ni el metabisulfito potásico ni el bisulfito sódico contribuyeron materialmente a proporcionar dicha estabilidad térmica al testigo.

10 Similarmente, el metabisulfito sódico solo, a niveles comparables al nivel ejemplificado en el ejemplo 75, no contribuye materialmente a proporcionar estabilidad térmica en el testigo. Sin embargo, cuando las mismas cantidades de los compuestos metálicos se combinan con la misma cantidad del compuesto de organoestaño, como se demuestra en los ejemplos 73-75, se observaron comportamientos sinérgicos en comparación con los ejemplos 70-72 anteriores.

EJEMPLOS 76-80

Se han encontrado igualmente efectos sinérgicos para la combinación de un hidróxido de metal alcalino y un compuesto de organoestaño conteniendo azufre. En el ejemplo 76, se utilizó hidróxido sódico solo, a un nivel de 0,25 phr, en la fórmula de resina testigo standard, y se ensayó con respecto a la estabilidad térmica mediante molienda a 177°C durante unos 5 minutos, seguido por ensayo en horno a 191°C. No se observó ninguna contribución material de estabilidad térmica. Con fines comparativos, se combinaron 0,25 phr con 1 phr de DBT y se ensayó bajo condiciones idénticas al ejemplo 77, siendo la contribución de estabilidad térmica de la combinación de unos 70 minutos. Cuando estos resultados son comparados con el DBT solo a un nivel de 1 phr con la resina testigo standard, como por ejemplo en la Tabla I anterior, se demuestra el efecto sinérgico.

En el ejemplo 78, se ensayó el hidróxido de litio ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) bajo condiciones similares a las empleadas anteriormente para el hidróxido de sodio, excepto que se utilizó 1 phr de hidróxido de litio y el DBT se sustituyó por 0,5 phr de bis(isooctiltioglicolato) de dioctilestaño. Se observó una contribución de estabilidad térmica de unos 80-90 minutos. Con fines comparativos, se llevó a cabo el ejemplo 79 en el cual se utilizaron solo 0,5 phr de bis(isooctiltioglicolato) de dioctilestaño, observándose una contribución de estabilidad térmica de unos 20 minutos. Sin embargo, cuando se llevó a cabo el ejemplo 93 con 1 phr de hidróxido de litio solo, no se observó contribución material alguna. De este modo, los ejemplos 78-80 demuestran que la combinación de hidróxido de litio y compuesto de organoestaño, al igual que la de hidróxi-

do de sodio a ciertos niveles con el compuesto de organoesta-
ño, exhibe efectos sinérgicos según los principios de esta
invención.

5 En cada uno de los ejemplos anteriores, la resina de
haluro de vinilo empleada es un homopolímero de cloruro de vi-
nilo, es decir, cloruro de polivinilo. Sin embargo, debe enten-
derse que esta invención no se limita a una resina de haluro
de vinilo particular, tal como cloruro de polivinilo. Otras
resinas halogenadas, que son empleadas y que ilustran los
10 principios de esta invención, incluyen polietileno clorado,
cloruro de polivinilo clorado y las resinas de haluro de vi-
nilo. El término resina de haluro de vinilo, tal y como se
entiende aquí, y como se aprecia en la técnica, es un término
común adoptado para definir aquellas resinas o polímeros deri-
vadas normalmente por polimerización o copolimerización de
15 monómeros vinílicos, incluyendo cloruro de vinilo, con o sin
otros comonómeros, tales como etileno, propileno, acetato de
vinilo, éteres vinílicos, cloruro de vinilideno, metacrilato,
estireno, etc. Un simple caso es la conversión de cloruro de
vinilo $H_2C:CHCl$ a cloruro de polivinilo $(CH_2-CHCl)_n$ en donde
20 el halógeno está enlazado a los átomos de carbono de la cade-
na carbonada del polímero. Otros ejemplos de tales resinas de
haluro de vinilo, incluyen los polímeros de cloruro de vinili-
deno, copolímeros de cloruro de vinilo-éster vinílico, copo-
25 límeros de cloruro de vinilo-éter vinílico, copolímeros de
cloruro de vinilo-vinilideno, copolímeros de cloruro de vinilo
-propileno, cloruro de polivinilo clorado y similares. Desde
luego, el haluro de vinilo utilizado normalmente en la indus-
tria es el cloruro, si bien se pueden utilizar otros haluros,
30 tales como bromuro y fluoruro.

Igualmente, debe entenderse que pueden incorporarse en las composiciones de resina otros componentes, tales como lubricantes, auxiliares del procesado, pigmentos, otros estabilizadores, otras resinas no halogenadas, etc., pudiéndose conseguir los beneficios de esta invención.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 una solicitud de patente presentada en Norteamérica con el nº 353.910 de 23 de abril de 1.973; acogéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita ter.Certificado de Adición en España, sobre: Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 399.893, presentada el 17 de febrero de 1.972, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SISTEMAS ESTABILIZANTES DE ORGANO-ESTAÑO"; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 399.893, presentada el 17 de febrero de 1.972, sobre: "Procedimiento para la obtención de sistemas estabilizantes de organo-estaño", caracterizadas porque comprende mezclar un compuesto de organoestaño conteniendo azufre que tiene un grupo $\begin{array}{c} | \\ -C-Sn-S \\ | \end{array}$, con un compuesto metálico seleccionado del grupo consistente en un bisulfito, carbonato, hidróxido, óxido, tiocarbonato, bicarbonato y metabisulfito de metal alcalino, así como mezclas de dichos compuestos metálicos; mezclán-

dose dicho compuesto de organoestaño y dicho compuesto metálico en tales cantidades relativas que juntos proporcionan una eficacia estabilizante sinérgica sobre las resinas de haluro de vinilo.

5 2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el compuesto de órgano-estaño conteniendo azufre se elige entre una mercaptida de órgano-estaño, un mercaptoácido de órgano-estaño, un éster de mercaptoácido de órgano-estaño, un sulfuro de órgano-estaño y ácido órgano-tioestannico, y
10 mezclas de los anteriores.

3.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque dicha cantidad eficaz es del orden de 0,2 a 15 partes aproximadamente en peso por 100 partes de resina.

15 4.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque la cantidad relativa de dicho compuesto de órgano-estaño es del orden de 0,1 a 5 partes en peso aproximadamente por 100 partes de resina y la cantidad relativa del compuesto metálico es del orden de 0,1 a 10 partes en peso aproximadamente por 100 partes de resina.

20 5.- Mejoras según la reivindicación 1 ó 2, caracterizadas porque el compuesto de órgano-estaño conteniendo azufre se elige entre bis(isooctiltioglicolato) de dibutilestaño, tris(isooctiltioglicolato) de monobutilestaño, dilaurilmercaptida de dibutilestaño, ácido butiltioestannico, bis(isooctiltioglicolato) de dioctilestaño, bis(isooctiltioglicolato) de monometilestaño, bis(isooctil-beta-mercapto-propionato) de
25 dibutilestaño y mezclas de los mismos.

30 6.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el compuesto metálico se elige del grupo consistente en bisulfito sódico, carbonato sódico, carbonato potá-

sico, metabisulfito sódico, metabisulfito potásico, hidróxi-
do de litio, hidróxido sódico, y mezclas de los mismos.

5

7.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente
principal nº 399.893, presentada el 17 de febrero de 1.972,
sobre: "Procedimiento para la obtención de sistemas estabili-
zantes de organo-estaño", tal y como queda sustancialmente
descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 30 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

10

Madrid,

20 SET. 1974

DART INDUSTRIES, INC.

..... Y MOBEI
Firmado: L. Goate Farafades

