

F.C. 13-I-76



PATENTE DE INVENCION

Ref: SC 4255.

Int. COFD; COFF

426334

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para preparar mercaptidas de organoestaño.

=====

Solicitante: RHONE-POULENC S.A., entidad francesa, residente en 22, avenue Montaigne, Paris 8^a, Francia.

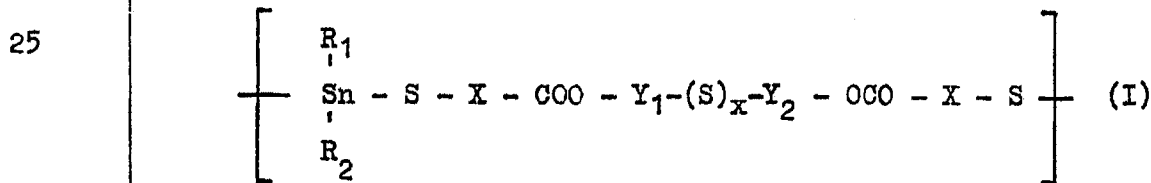
=====

El presente invento se refiere a un procedimiento para preparar nuevas mercaptidas de organoestaño que comprenden radicales polisulfanodiilo y que son particularmente aptas para estabilizar las resinas vinílicas cloradas.



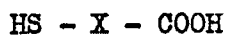
Se sabe, según las patentes francesas 1.055.906 ,
 1.085.807 y 1.138.451, que las mercaptidas de diorganoestaño
 son buenos estabilizantes para las resinas vinílicas clora-
 das, especialmente para el policloruro de vinilo. Se ha pre-
 conizado utilizar en particular mercaptidas saturadas tales
 como los bis(isooctilmercaptoacetato) de dibutilestaño o de
 dioctilestaño, constituyendo estas mercaptidas actualmente
 los estabilizantes más eficaces. Estos compuestos no satis-
 facen totalmente sin embargo en algunas de sus utilizaciones.
 Así, no evitan la aparición de una coloración amarilla en la
 fabricación de objetos de pared delgada transparente por ex-
 trusión a temperatura elevada. Ahora bien, se sabe que tal
 técnica no se realiza con una productividad interesante más
 que si las composiciones de resinas vinílicas cloradas son
 llevadas durante cortos periodos (2 a 5 mn) a temperaturas de
 180 a 230°C.

Se han descubierto actualmente, y he aquí lo que cons-
 tituye el objeto del presente invento, nuevas mercaptidas de
 organoestaño que permiten en particular disminuir de manera
 importante el efecto amarillento observado en el curso de la
 extrusión, a temperatura elevada, de objetos de pared delga-
 da transparente. Estas mercaptidas de organoestaño compren-
 den agrupamientos polisulfanodiilo y están esencialmente
 constituídos por agrupamientos de fórmula (I)

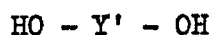
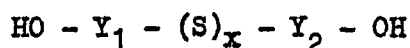


y se obtienen según un procedimiento que se caracteriza por
 el hecho de que:

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



5 con una mezcla de compuestos hidroxilados de fórmula



10 representando los diversos símbolos:

- X: un agrupamiento alquileo recto o ramificado que posee de 1 a 4 átomos de carbono, o un agrupamiento fenileno,
- x: un número entero cuyo valor puede ir de 2 a 6,

15 - Y₁ e Y₂ idénticos o diferentes: un radical hidrocarbonado divalente cuyas valencias libres pertenecen a átomos de carbono que no poseen carácter aromático, este radical se escoge entre el grupo constituido por:

20 - un agrupamiento alquileo recto o ramificado que posee al menos 6 átomos de carbono y eventualmente sustituido por uno o varios radicales fenilos o alquilfenilos, teniendo el sustituyente alquilo del agrupamiento fenilo de 1 a 6 átomos de carbono,

- un agrupamiento cicloalquileo que posee 5 a 6 átomos de carbono nucleares,

25 - un agrupamiento de fórmula: -Z₁-S-Z₂ - en la cual los radicales divalentes Z₁ y Z₂, idénticos o diferentes, representan radicales alquilenos rectos o ramificados que poseen de 1 a 6 átomos de carbono,

30 - Y': un radical hidrocarbonado divalente, alifático, resto o ramificado, que posee a lo sumo 10 átomos de carbono,



cicloalifático con 5 o 6 átomos de carbono nucleares, poseyendo el radical Y' eventualmente una insaturación etilénica o acetilénica y pudiendo comprender dos insaturaciones etilénica y/o acetilénica,

5 - R : un radical alquilo o alqueno recto o ramificado que posee a lo sumo 8 átomos de carbono, un radical cicloalquilo o cicloalqueno que posee 5 o 6 átomos de carbono nucleares, un agrupamiento fenilalquilo cuyo sustituyente alquilo comprende de 1 a 4 átomos de carbono.

10 Además, designando respectivamente por x_1 , y_1 , y_2 , y_3 el número de las moléculas de fórmula: HS - X - COOH, HO - Y₁ - (S)_x - Y₂ - OH, OH - Y' - OH, ROH, las diversas relaciones que siguen se sitúan en los límites siguientes:

15
$$0,8 \leq \frac{2 y_1 + 2 y_2 + y_3}{x_1} \leq 1,2$$

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

20
$$0 \leq \frac{y_3}{y_3 + 2y_1} \leq 0,50$$

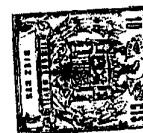
$$0 \leq \frac{2 y_2 + y_3}{2 y_1 + 2 y_2 + y_3} \leq 0,50$$

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

- z_1 moléculas de derivados de diorganoestaño, siendo este último bien sea un óxido de dialquilestaño R_1R_2SnO o bien un diclorodialquilestannano $R_1R_2SnCl_2$;

30 - z_2 moléculas de derivados de monoorganoestaño, siendo

426334



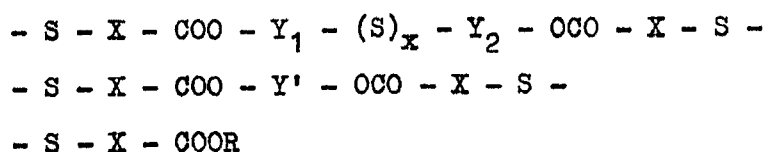
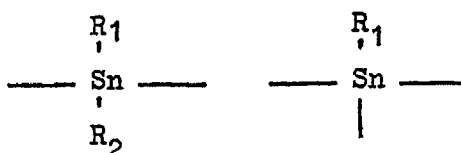
este último bien ácido estannico monómero o polímero
 $(R_1SnO_{1,5})_n$ ó R_1SnCl_3 , $R_1Sn(OH)Cl_2$, $R_1Sn(OH)_2Cl$.

R_1 y R_2 idénticos o diferentes representan agrupamien-
 tos alquilo rectos o ramificados que poseen de 1 a 10 átomos
 de carbono y n es un número de 2 a 1000, con preferencia de
 2 a 100. Además, las diversas relaciones que siguen se ha-
 llan comprendidas en los límites siguientes:

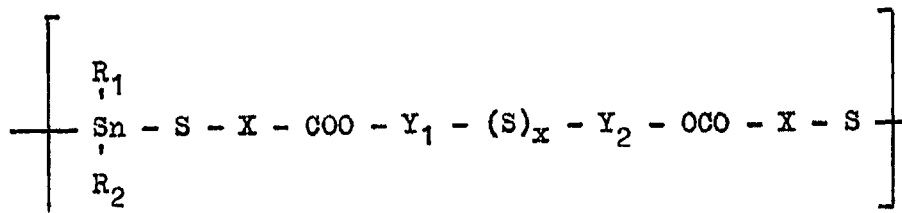
$$0 \ll \frac{3 z_2}{2 z_1 + 3 z_2} \ll 0,25$$

$$0,8 \ll \frac{2 z_1 + 3 z_2}{x_1} \ll 1$$

Las mercaptidas de organoestaño obtenidas según el
 procedimiento general que acaba de definirse poseen una es-
 tructura compleja y pueden comprender en particular los agru-
 pamientos siguientes:



Cada molécula de mercaptida puede comprender de 1 a 5
 agrupamientos

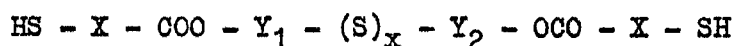


426334

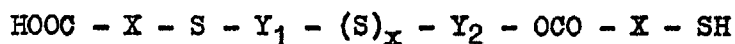
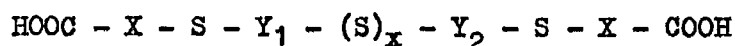


hidroxilos contenidos en el diol azufrado y el diol HO-Y'-OH y/o el monoalcohol. Por otra parte, los enlaces estaño-agrupamiento mercaptoésteres (unido por el átomo de azufre) aportados por el derivado de monoorganoestaño constituyen como máximo 25 % del conjunto de los enlaces estaño-agrupamiento mercaptoésteres - engendrados a partir del derivado de diorganoestaño y del derivado de monoorganoestaño.

El compuesto que resulta de la primera etapa del procedimiento es un compuesto inestable que se transforma fácilmente en sustancia resinosa. También se recomienda tratar de aislarlo y utilizarlo rápidamente tal cual para la segunda etapa. Este compuesto intermedio comprende en particular el α, ω dimercaptodiéster de fórmula:



asociado eventualmente a una pequeña proporción de productos secundarios de fórmula



Se recomienda efectuar el procedimiento según el invento en el seno de un disolvente no miscible con agua 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, para favorecer la reacción de esterificación de la primera fase, agregar cualquier catalizador de esterificación conocido, por ejemplo ácido p-toluenosulfónico, o ácido sulfúrico. La transformación en mercaptida



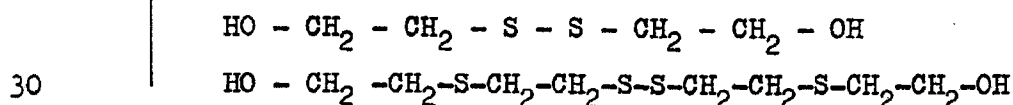
de estaño se realiza ventajosamente utilizando un óxido de dialquilestaño. Cuando se utiliza un diclorodialquilestannano, es preferible introducir simultaneamente un agente de neutralización del ácido clorhídrico liberado (amoníaco o amina).

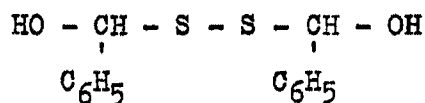
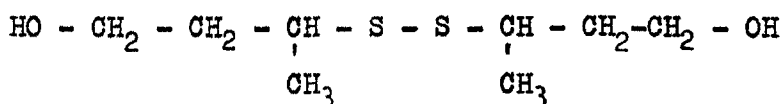
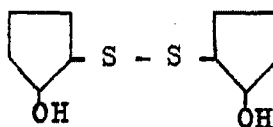
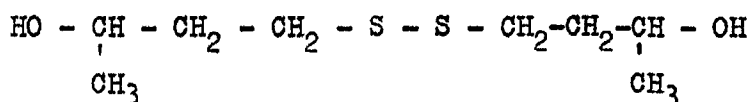
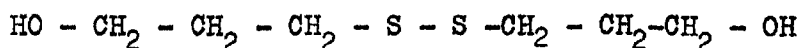
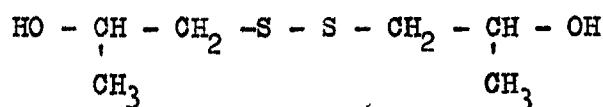
5 Entre los derivados de diorganoestaño pueden citarse a título ilustrativo: óxidos de dimetilestaño, dibutilestaño y dioctilestaño, diclorodimetilestannano, diclorodibutilestannano, diclorodioctilestannano. Entre los derivados de monoorganoestaño pueden mencionarse el ácido butilestannoico y el
10 ácido octilestannoico dímero o polímero.

Los dioles "azufrados" pueden obtenerse fácilmente bien por oxidación dirigida de mercaptoalcohol ya sea por reacción de alcoholes halogenados con sulfuros o polisulfuros alcalinos o amónicos. Tales métodos se encuentran descritos en el
15 tratado de E. REID: Organic Chemistry de sulfuro bivalente vol I y II en 1958. Cuando se oxida por ejemplo un mercaptoalcohol $HO - Y_1 - SH$ por oxígeno en presencia de derivados de hierro o de cobre se accede a los disulfuros de fórmula general $HO - Y_1 - S - S - Y_1 - OH$. También puede oxidarse, según
20 este procedimiento, una mezcla de mercaptoalcohol para obtener dihidroxidisulfuros no simétricos.

La reacción de alcoholes halogenados $HO - Y_1 - Cl$ con un polisulfuro alcalino o amónico conduce a dihidroxipolisulfuros $HO - Y_1 - (S)_x - Y_1 - OH$. Estos están constituidos por
25 una mezcla de polisulfuros en cuya fórmula x puede tomar todos los valores que vayan de 2 a 6.

Entre los dioles "azufrados" pueden indicarse a título ilustrativo los dioles de agrupamientos disulfuros de fórmula:





Pueden igualmente utilizarse dioles azufrados a agrupamientos polisulfanodiilo cuyas fórmulas se derivan de las fórmula dadas anteriormente por el reemplazamiento del agrupamiento disulfuro por un agrupamiento polisulfuro que comprende de 2 a 6 átomos de azufre. Estos dioles de agrupamiento polisulfanodiilo están en general constituidos por una mezcla en proporciones variables de dioles azufrados que comprenden una cadena di, tri, tetra, penta o hexasulfuro.

Entre los ácidos mercaptocarboxílicos pueden citarse a título puramente 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.

Entre los dioles hidrocarbonados HO - Y' - OH pueden citarse a título puramente ilustrativo los dioles saturados:



propanodiol-1,3, butanodiol-1,4, pentanodiol-1,5, hexanodiol-
1,6, octanodiol-1,8, butanodiol-3,4, pentanodiol-1,4, pina-
col, metil-3 heptanodiol-4,5; entre los dioles insaturados
pueden citarse: buteno-2 diol-1,4, penteno-2 diol-1,5, hexa-
5 nodiol-1,6, octanodiol-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, hexadiona-1,5 diol-3,4, octino-4
diol-3,6, octadieno-2,6 diol-4,5, metil-3 heptadieno-2,6
10 diol-4,5.

Entre los monoalcoholes saturados o insaturados pueden
citarse, a título puramente ilustrativo: isobutanol, n-buta-
nol, isooctanol, octanol, ciclopentanol, ciclohexanol, alco-
hol feniletílico.

15 Puede igualmente utilizarse, según una variante del in-
vento, una mezcla de dioles azufrados, dioles HO-Y'-OH, mo-
noalcoholes saturados o insaturados, derivados de diorgano-
estaño o monoorganoestaño, a condición de respetar las pro-
porciones límites que han sido definidas anteriormente.

20 Las mercáptidas de agrupamiento polisulfanodiilo esen-
cialmente constituidas por agrupamientos (I) y que acaban de
describirse, pueden utilizarse, tras eliminación del disolven-
te, para estabilizar las resinas vinílicas halogenadas. Se
introducen generalmente en la resina a la dosis de 0,2 a 3 %
25 en peso con respecto a la resina. Por resinas vinílicas ha-
logenadas se entiende, según una terminología bien conocida
por el experto en la materia, el cloruro de polivinilo y sus
copolímeros en los cuales predomina la parte procedente del
cloruro de vinilo. Entre los compuestos apropiados para la
30 copolimerización con el cloruro de vinilo pueden citarse los



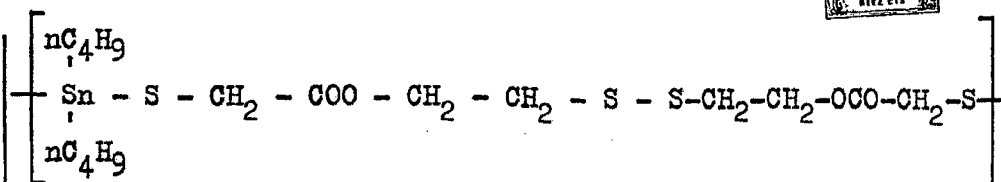
ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo, bromuro, fluoruro de vinilo y butirato de vinilo, los éteres de vinilo tales como viniletiléter, ácido acrílico y sus derivados tales como acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilonitrilo, acrilamida, los compuestos alílicos tales como cloruro de alilo, acetato de alilo y los compuestos etilénicos tales como etileno, propileno, butadieno.

Las mercáptidas según el invento tienen un efecto retardador de tinte amarillento más importante que el de sus homólogos saturados. Estas nuevas mercáptidas son pues muy particularmente apropiadas para la obtención de películas delgadas u objetos transparentes por las técnicas de extrusión o de calandrado.

Los ejemplos que siguen ilustran el invento:

15 EJEMPLO 1:

Se introduce en un matraz 60 g de mercapto-2 etanol y 300 ml de benceno y se cuele en 2 h manteniendo el matraz en las proximidades de 20° 43 g de agua oxigenada a 110 volúmenes (30 % H₂O₂). Una vez terminada la colada, se agrega 20 300 ml de benceno y se elimina el agua por destilación azeotrópica. Al ditioglicol así obtenido en solución bencénica se le agrega 75 g de ácido tioglicólico y 1 g de ácido p-toluenosulfónico y se calienta a reflujo (77 - 82°) durante 1 h 30 mn eliminando el agua formada en el curso de la reacción, por destilación azeotrópica. Se enfría e introduce 25 94,5 g de óxido de dibutilestaño y se calienta a reflujo durante 2 h eliminando el agua de la reacción por destilación azeotrópica. Tras eliminación del benceno se obtiene 209 g de mercáptida de organoestaño esencialmente constituido por 30 agrupamientos de fórmula:



5

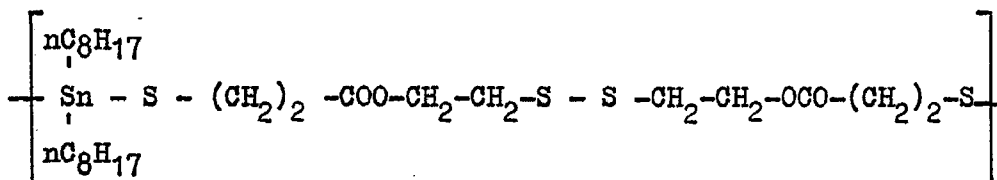
La identificación de este compuesto se ha efectuado en particular por análisis infrarrojo.

EJEMPLO 2:

10

En un matraz se introduce 19,3 g de ditioglicol, 26,5 g de ácido mercaptopropiónico, 1 g de ácido p-toluenosulfónico y 300 ml de benceno. La mezcla es llevada a reflujo durante 3 h (82°) en tanto que el agua formada en el curso de la reacción es eliminada por destilación azeotrópica. Se agrega después 45,2 g de óxido de di, n-octilestano, y se calienta a reflujo hasta la eliminación total, por azeotropía, del agua de reacción. Después de la destilación del benceno, se obtiene 84 g de mercáptida de organoestano esencialmente constituido por agrupamientos de fórmula:

15



20

EJEMPLO 3:

Se preparan diferentes muestras a base de resina de polícloruro de vinilo que tiene la composición siguiente:

25

- policloruro de vinilo comercial, vendido bajo la denominación LUCOVIL BE 800 100 g
- terpolímero estireno/butadieno/metacrilato de metilo utilizado como reforzador de choque 10 g
- éster de butilenglicol-1,3 de cera de lignito oxidado comercializado bajo la marca cera E 1 g

30

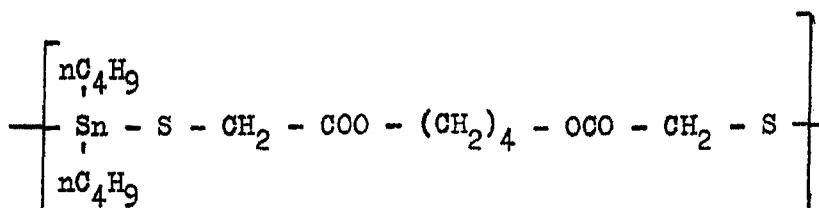


- estabilizante (mercáptida de organoestaño) 1 g

Cada mezcla es fundida en un mezclador de dos rodillos giratorios a la velocidad de 15 vueltas/mn y calentados a 180° (temperatura mantenida a 2° aproximadamente). Se separan estas muestras, la primera después de 5 mn de trabajo en las calandrias y las siguientes de 3 en 3 mn. Se observan los índices de amarillo según la escala Gardner con ayuda de un disco comparador Lovibond. A título de comparación se han indicado igualmente en la tabla que sigue los resultados obtenidos con la mercáptida de organoestaño, homólogo del que se describe en el ejemplo 1, pero que difiere del mismo por la ausencia de agrupamiento disulfanodilo.

Duración del ca lentamiento a 180°C en mn	Resina P V C estabilizada	
	Estabilizante ejemplo 1 índice Gardner	Estabilizante homólo- go* sin agrupamiento disulfanodilo
5	0	0
8	0	1
11	0	2
14	0	2
17	0	2
20	1	3

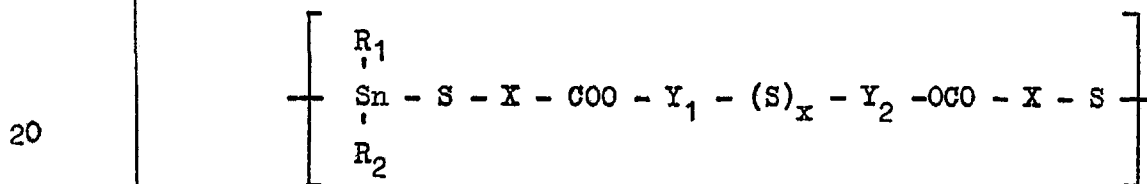
* Este estabilizante está constituido por los agrupamientos siguientes:





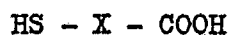
5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Francia, con fecha 14 de mayo de 1973, bajo el número 73 17326 acogiéndose 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: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR MERCAPTIDAS DE ORGANOESTAÑO; caracterizándose por lo siguiente:

15 1º.- Procedimiento para preparar mercáptidas de organoestaño, esencialmente constituidas por agrupamientos de fórmula:

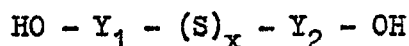


caracterizado porque:

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



con una mezcla de compuestos hidroxilados de fórmula:



ps

426334



HO - Y' - OH

ROH

5 en donde los diversos símbolos representan: X un agrupamiento alquileno recto o ramificado que posee de 1 a 4 átomos de carbono, o un agrupamiento fenileno; x un número entero cuyo valor puede ir de 2 a 6; Y₁ y Y₂ idénticos o diferentes: un radical hidrocarbonado divalente escogido entre el grupo constituido por:

10 - un agrupamiento alquileno recto o ramificado que posee como máximo 6 átomos de carbono y eventualmente sustituido por uno o varios radicales fenilos o alquilfenilos, teniendo el sustituyente alquilo del agrupamiento fenilo que posee de 1 a 6 átomos de carbono.

15 - un agrupamiento cicloalquileno que posee 5 ó 6 átomos de carbono nucleares.

- un agrupamiento de fórmula - Z₁ - S - Z₂ - en la cual los radicales divalentes Z₁ y Z₂ idénticos o diferentes representan radicales alquilenos rectos o ramificados que poseen de 1 a 6 átomos de carbono.

20 - Y': un radical hidrocarbonado divalente, alifático recto o ramificado que posee a lo sumo 10 átomos de carbono, cicloalifático de 5 o 6 átomos de carbono nucleares, poseyendo el radical Y' eventualmente una insaturación etilénica o acetilénica y pudiendo comprender dos insaturaciones etilénica y/o acetilénica.

25 - R: un radical alquilo o alqueno recto o ramificado que posee a lo sumo 8 átomos de carbono, un radical cicloalquilo o cicloalqueno que posee 5 o 6 átomos de carbono nucleares, un agrupamiento fenilalquilo cuyo sustituyente alqui

30

Rey



lo comprende de 1 a 4 átomos de carbono;

además, y designando respectivamente por x_1 , y_1 , y_2 , y_3 el número de las moléculas de fórmula: HS - X - COOH, HO - Y₁ - (S)_x - Y₂ - OH, HO - Y' - OH, ROH, las diversas relaciones que siguen se hallan situadas en los límites siguientes:

5

$$0,8 \ll \frac{2 y_1 + 2 y_2 + y_3}{x_1} \ll 1,2$$

10

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

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

15

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

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

20

- z_1 moléculas de derivado de diorganoestaño, siendo este último bien un óxido de dialquilestaño R_1R_2SnO o bien un diclorodialquilestannano $R_1R_2SnCl_2$;

25

- z_2 moléculas de derivados de monoorganoestaño, siendo este último bien ácido estannico monómero o polímero $(R_1SnO_{1,5})_n$ ó R_1SnCl_3 , $R_1Sn(OH)Cl_2$, $R_1Sn(OH)_2Cl$.

R_1 y R_2 , idénticos o diferentes, representan agrupamientos alquilo rectos o ramificados que poseen de 1 a 10 átomos de carbono, n es un número de 2 a 1000;

y además las diversas relaciones que siguen se hallan comprendidas en los límites siguientes:

30

De

426334



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

$$0,8 \ll \frac{2 z_1 + 3 z_2}{x_1} \ll 1$$

5

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el contenido en derivado de monoorganoestaño es nulo.

10

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el contenido en diol HO - Y' - OH es nulo.

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado porque el contenido en monoalcohol saturado o insaturado ROH es nulo.

15

5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque los contenidos en diol HO - Y' - OH y en monoalcohol saturado o insaturado son nulos.

20

6ª.- Procedimiento para preparar mercáptidas de organoestaño, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 17 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

14 MAYO 1974

RHONE-POULENC S.A.

L. GOMEZ ACEBO Y L. GOMEZ

p. p. Firmado: L. Gaste Fernández

Po