

429846

MEMORIA DESCRIPTIVA

C08F

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de CINCINNATI MILACRON CHEMICALS, INC.

entidad norteamericana

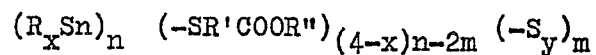
establecida en Reading, Ohio, Estados Unidos de América

por: "METODO PARA ESTABILIZAR UN POLIMERO HALOGENADO"

(Clase Internacional C07f, C08f)

El presente invento se refiere a nuevos polisulfuros de organoestaño-ésteres de ácidos mercaptocarboxílicos, útiles como estabilizadores para poli(cloruro de vinilo) y otros polímeros halogenados.

5 Los nuevos compuestos de organoestaño tienen la fórmula



10 en donde el estaño es tetravalente, R es alcoholo de 1 a 8 átomos de carbono o bencilo, R' es alcoholeno de 1 a 4 átomos de carbono, R'' es alcoholo de 1 a 18 átomos de carbono o alquenilo de 2 a 18 átomos de carbono, cicloalcoholo que tiene 5 a 6 átomos de carbono en el anillo, o
15 bencilo, x es 1 ó 2, y es 2 a 4, n es 1 a 10 y m es $1/2n$ hasta n .

El grupo o grupos R unidos directamente a estaño pueden ser, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, iso-
20 propilo, n-butilo, isobutilo, sec.butilo, ter.-butilo, amilo, hexilo, octilo, isooctilo, 2-etilhexilo o bencilo. R' puede ser por ejemplo metileno, etileno, propileno, trimetileno o tetrametileno, R'' puede ser metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec.butilo,
25 ter.-butilo, amilo, hexilo, heptilo, octilo, isooctilo,

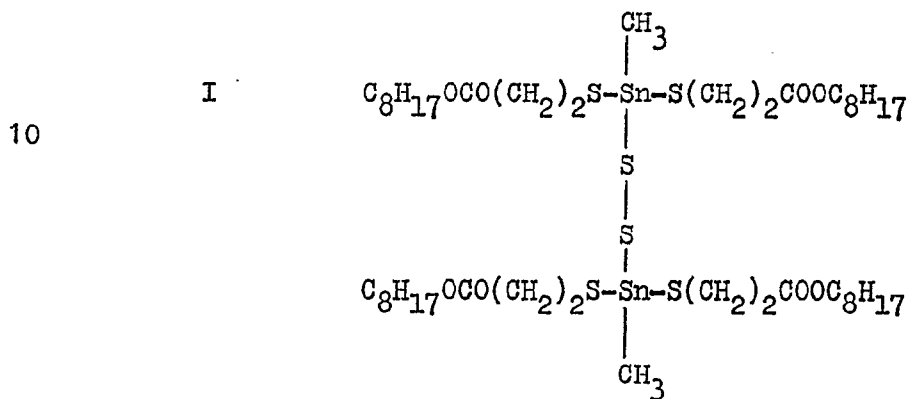
2-etilhexilo, nonilo, decilo, isodecilo, dodecilo (laurilo), tetradecilo (miristilo), hexadecilo (palmitilo), octadecilo (estearilo), vinilo, alilo, metalilo, crotilo, decenilo, hexadecenilo, oleilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metil-ciclohexilo. Así, $-SR'COOR''$ se deriva de ésteres de ácidos mercaptoalcanoicos quitando el átomo de hidrógeno del grupo mercapto. Estos incluyen ésteres de ácido mercaptoacético, de ácido alfa-mercaptopropiónico, de ácido beta-mercaptopropiónico, de ácido alfa-mercaptobutírico, de ácido beta-mercaptobutírico, de ácido gamma-mercaptobutírico, de ácido gamma-mercaptovalérico, de ácido alfa-mercaptovalérico, o de ácido beta-mercaptovalérico. Así, el grupo $-SR'COOR''$ puede derivarse de mercapto-acetato de metilo (tioglicolato de metilo), mercaptoacetato de etilo, mercaptoacetato de propilo, mercaptoacetato de butilo, mercaptoacetato de isobutilo, mercaptoacetato de sec.butilo, mercaptoacetato de ter.-butilo, mercaptoacetato de amilo, mercaptoacetato de hexilo, mercaptoacetato de octilo, mercaptoacetato de isooctilo, mercaptoacetato de 2-etilhexilo, mercaptoacetato de decilo, mercaptoacetato de isodecilo, mercaptoacetato de laurilo, mercaptoacetato de miristilo, mercaptoacetato de hexadecilo, mercaptoacetato de estearilo, mercaptoacetato de alilo, mercaptoacetato de metalilo, mercaptoacetato de crotilo, mercaptoacetato de ole

ilo, mercaptoacetato de ciclopentilo, mercaptoacetato de ciclohexilo, mercaptoacetato de 2-metilciclohexilo, mercaptoacetato de bencilo, beta-mercaptopropionato de metilo, beta-mercaptopropionato de etilo, beta-mercaptopropionato de isopropilo, beta-mercaptopropionato de octilo, beta-mercaptopropionato de isooctilo, beta-mercaptopropionato de 2-etilhexilo, beta-mercaptopropionato de decilo, beta-mercaptopropionato de octadecilo, beta-mercaptopropionato de alilo, beta-mercaptopropionato de oleilo, beta-mercaptopropionato de bencilo, beta-mercaptopropionato de ciclohexilo, alfa-mercaptopropionato de metilo, alfa-mercaptopropionato de hexilo, alfa-mercaptopropionato de nonilo, alfa-mercaptopropionato de octilo, alfa-mercaptopropionato de isooctilo, alfa-mercaptopropionato de estearilo, alfa-mercaptopropionato de oleilo, alfa-mercaptobutirato de metilo, alfa-mercaptobutirato de octilo, alfa-mercaptobutirato de isooctilo, alfa-mercaptobutirato de octadecilo, alfa-mercaptobutirato de oleilo, gamma-mercaptobutirato de etilo, gamma-mercaptobutirato de octilo, gamma-mercaptobutirato de 2-etilhexilo, gamma-mercaptobutirato de isooctilo, gamma-mercaptobutirato de bencilo, gamma-mercaptobutirato de ciclopentilo, gamma-mercaptobutirato de oleilo, delta-mercaptovalerato de isopropilo, delta-mercaptovalerato de octilo, delta-mercaptovalerato de isooctilo, delta-mercaptovalerato de octadecilo, delta-

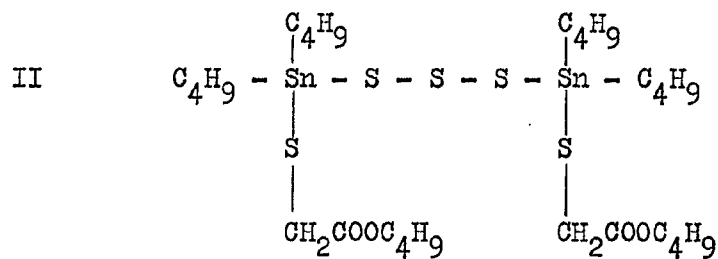
-mercaptovalerato de oleilo, delta-mercaptovalerato de ciclohexilo y delta-mercaptovalerato de bencilo.

Tal como se ha indicado, n puede 2, 3, ó 4, y n puede ser un número entero de 1 a 10, por ejemplo 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ó 10.

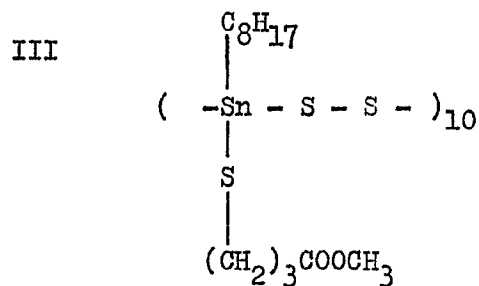
Ejemplos de compuestos del invento son:



15



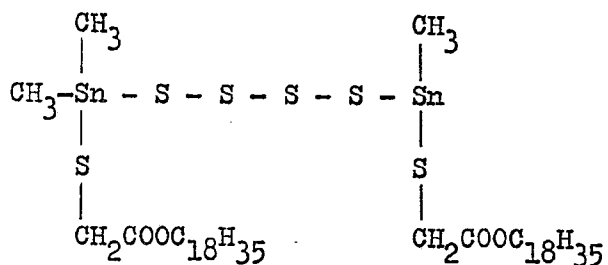
20



25

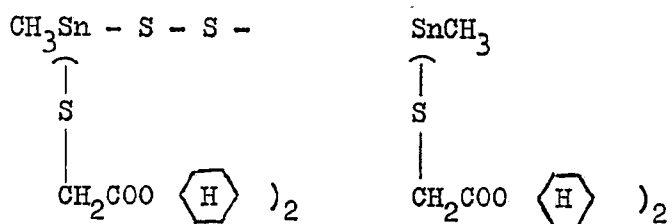
IV

5



V

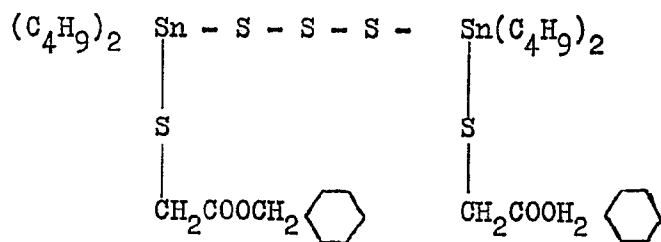
10



15

VI

20



Otros compuestos que se encuentran dentro del invento incluyen, por ejemplo, disulfuro de bis-(dibencilestaño-tioglicolato de n-octilo), tetrasulfuro de

25

bis-(dietilestaño-tioglicolato de oleilo), trisulfuro de bis-(dimetilestaño-beta-tiopropionato de ciclohexi-
lo), disulfuro de bis-(dibutilestaño-delta-tiovalerato de bencilo).

5 Los compuestos del presente invento pueden ser preparados de diversas maneras, tales como las que se ilustran seguidamente, a título de ejemplo. Así, se puede utilizar el método de la patente de los Estados Unidos nº 3.565.930 de Kauder o la patente de los Es-
10 tados Unidos nº 3.565.931, de Brecker, reemplazando por polisulfuros de metales alcalinos, de metales alcalino-
-térreos o de amonio, por ejemplo Na_2S_y , K_2S_y , CaS_y , BaS_y o $(\text{NH}_4)_2\text{S}_y$, en donde y es tal como arriba se ha definido, a los monosulfuros de metales alcalinos o de
15 metales alcalino-térreos de Kauder o de Brecker. Así, se puede hacer reaccionar 1 mol de un compuesto de la
fórmula $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{SnX}_2 \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$ con 1 mol de un compuesto que tiene la fórmula $\text{HSR}'\text{COOR}''$, seguido por neutralización con
20 un hidróxido de metal alcalino o alcalino-térreo en una cantidad igual a la de éster de ácido mercaptoalcanoico, seguido por reacción con un sulfuro de metal alcalino o alcalino-térreo. Si el compuesto $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{SnX}_2 \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$ es reempla-
zado por un compuesto que tiene la fórmula $\text{R} - \text{SnX}_3$, en
25 tonces deberán emplearse 2 moles del éster de ácido mer

captoalcanoico. X puede ser halógeno con un peso atómico de 35 a 127. Por lo tanto, como material de partida, se puede utilizar tricloruro de metilestano, tribromuro de metilestano, triyoduro de metilestano, tricloruro de etilestano, tricloruro de butilestano, tribromuro de butilestano, triyoduro de butilestano, tricloruro de sec-butilestano, tricloruro de octilestano, dicloruro de bencilestano, dicloruro de dimetilestano, dibromuro de dimetilestano, diyoduro de dimetilestano, dicloruro de dipropilestano, dicloruro de butil-metil-estano, dicloruro de dibutilestano, dibromuro de dibutilestano, diyoduro de dioctilestano, dicloruro de dioctilestano, dicloruro de dibencilestano. En cuanto al éster de ácido mercaptoalcanoico se puede emplear cualquiera de los ésteres anteriormente mencionados.

En la cubierta del expediente de la patente de Brecker se hace resaltar que el único método apropiado es el descrito en el cual siempre se forma un compuesto intermedio que contiene cloruro.

En el presente invento se ha encontrado que pueden emplearse, tal como se indica seguidamente, un cierto número de otros procedimientos. No obstante, independientemente del método empleado, la reacción se puede llevar a cabo en un amplio margen de temperaturas, por ejemplo desde la temperatura ambiente hasta 100°C, usual

mente hasta 25-50°C. La reacción se lleva a cabo usualmente con agua en calidad de disolvente, independientemente del método empleado. Se pueden emplear también disolventes orgánicos inmiscibles con agua, por ejemplo hidrocarburos alifáticos y aromáticos, por ejemplo hexano, octano, benceno, tolueno, xileno; ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos, por ejemplo acetato de butilo, propionato de propilo, valerato de etilo. Las proporciones de disolvente no son críticas y pueden variar ampliamente.

A menos que se indique otra cosa, todas las partes y porcentajes están en peso.

En los ejemplos, los índices de refracción (I.R.) fueron medidos a 25°C.

Método I

Este método sigue al de Kauder y Brecker excepto que se emplean disulfuro de sodio, trisulfuro de sodio y tetrasulfuro de sodio en lugar de sulfuro de sodio.

Ejemplo 1

Disulfuro de bis-(metilestano-tioglicolato de diisooctilo).

Se cargaron 0,50 moles de tricloruro de metil estano en 200 ml de agua. La mezcla fue enfriada a 30°C

y se añadieron 1,0 moles de tioglicolato de isooctilo. Luego se añadió gota a gota a 30-40°C 1 mol de hidróxi
do de sodio. Después de esta adición, se formó una so-
lución calentando 0,25 moles de sulfuro de sodio y 0,25
5 moles de azufre en 100 ml de agua y la solución fue aña
dida gota a gota a la mezcla. Después de agitar durante
0,5 horas a 35°C, la capa inferior de producto fue sepa-
rada y lavada con 200 ml de agua. Luego el producto fue
separado a 100°C en vacío, dando como resultado un ren-
10 dimiento de 100% de un aceite de color amarillo pálido.
% de azufre 17,4 (teoría 16,3%), índice de acidez 0,6,
I.R. 1,5394; color Gardner 1.

Método II

15 Este método es el mismo que el método I, ex-
cepto que se emplea hidróxido de amonio como agente de
neutralización y se emplean disulfuro de amonio, trisul-
furo de amonio o tetrasulfuro de amonio en calidad del
sulfuro.

20

Ejemplo 2

Disulfuro de bis-(metilestaño-tioglicolato de
diisooctilo).

25 Se cargaron en un matraz 0,50 moles de tricloro-
ruro de metilestaño y 200 ml de agua. Se enfrió a 30°C y

se añadieron 1,0 moles de tioglicolato de isooctilo. La mezcla fue neutralizada con 1,0 moles de hidróxido de amonio seguido por la adición de 0,29 moles de solución de disulfuro de amonio (preparada calentando 0,29 moles de solución de sulfuro de amonio en 100 ml de agua con 0,29 moles de azufre) durante un período de 15 minutos a 30-35°C. La mezcla fue calentada a 50°C y la capa inferior de producto fue separada de la fase acuosa. El producto fue lavado con agua y secado a 100°C y a una presión absoluta de 2 mm de Hg. Se obtuvo un rendimiento de 100% de un aceite de color amarillo pálido.

Método III

En este método el polisulfuro de sodio (o polisulfuro de potasio), el agua, el éster de ácido mercaptoalcanoico, el hidrocarburo, si se desea, y el hidróxido de amonio, son cargados en un reactor y se añade lentamente una solución acuosa de un halogenuro de alcohol estaño, por ejemplo a 25-35°C. Luego la mezcla es calentada, por ejemplo a 50°C, las capas son separadas, y el producto es lavado y secado.

Ejemplo 3

Disulfuro de bis-(metil/dimetilestaño - tioglicolato de mono/di-isooctilo)

Se cargaron en un matraz 0,219 moles de disulfuro de sodio, 100 gramos de agua, 41 gramos (0,670 moles) de solución de hidróxido de amonio y 0,643 moles de tioglicolato de isooctilo. Luego se añadió una mezcla de 50 gramos (0,624 equivalentes) de tricloruro de metilestaño y 50 gramos (0,456 equivalentes) de dicloruro de dimetilestaño disueltos en 150 ml de agua. Luego la mezcla fue calentada a 50°C durante 0,5 horas, las capas fueron separadas, la capa de producto fue lavada y secada a 100°C en vacío. Rendimiento 99,3% o 210,5 gramos; aspecto -aceite de color amarillo pálido; índice de acidez 1,0; I.R. 1,5385; color Gardner 1; % de azufre 17,2 % (teoría 16,3).

15 Método IV

En este método el éster de ácido mercaptoalcanoico, el agua, el disolvente orgánico y el hidróxido de amonio son cargados en un matraz y luego se añaden simultáneamente dos soluciones (A) de cloruro de alcoholestaño y (B) de polisulfuro de metal alcalino. Luego el producto es separado, lavado y aislado.

Ejemplo 4

Disulfuro de bis(metil/dimetilestaño-tioglicolato de mono/di-isooctilo)

25 Se cargaron en un matraz 100 partes de agua,

140 partes de heptano, 41 partes (0,670 moles) de hidróxi
do de amonio y 136 partes de tioglicolato de isooctilo
al 98% (0,642 moles). Luego se añadieron simultáneamen-
te las soluciones A y B. La solución A consistía en 50
5 gramos de dicloruro de dimetilestano (0,225 moles) y 50
gramos (0,208 moles) de tricloruro de metilestano, y la
solución B consistía en 0,219 moles de disulfuro de so-
dio en 100 ml de agua. Estas soluciones fueron añadidas
en un período de 0,5 horas a 25-35°C. La mezcla fue ca-
10 lentada a 50°C durante 0,5 horas antes de separar, lavar
y aislar. Rendimiento 99,2% o 210 gramos; % de azufre
16,3 % (teoría 17,4), índice de acidez 0,6; I.R. 1,5394;
color Gardner 1.

15 Método V

Es el mismo método que el del Ejemplo IV excep-
to que se reemplaza el hidróxido de amonio en la misma
cantidad molar por NaHCO_3 .

20 Ejemplo 5

Disulfuro de bis(metil/dimetilestano-tioglico-
lato de mono/di-isooctilo).

Se repitió el método del Ejemplo 4 reemplazan-
do el hidróxido de amonio por bicarbonato de sodio. Ren-
dimiento 99,8% o 212,7 gramos; % de azufre (16,55% de la
25 teoría) 17,7; índice de acidez 1,5; I.R. 1,5386; color

Gardner<1.

Método VI

5 En este método, el cloruro de alcoholestaño, el agua y el hidróxido de amonio son cargados en un ma-
traz y luego se añaden simultáneamente el éster de ácido
ticalcanoico y el polisulfuro de metal alcalino.

Ejemplo 6

10 Trisulfuro de bis(metilestaño-tioglicolato de diisooctilo).

15 En un matraz de 1 litro se cargaron 0,333 mo-
les de tricloruro de metilestaño, 100 gramos de agua y
0,68 moles de hidróxido de amonio. A esta suspensión se
añadieron simultáneamente a 25-35°C los reaccionantes A
y B. El reaccionante A consistía en tioglicolato de iso-
20 octilo y el reaccionante B consistía en 0,167 moles de
trisulfuro de sodio en 100 ml de agua. Estas soluciones
fueron añadidas gota a gota durante un período de 0,5 ho-
ras. En este momento se añadieron 140 gramos de heptano
y la mezcla fue calentada a 55°C durante 0,5 horas. La
25 solución fue filtrada, separada, lavada y aislada. Ren-
dimiento 97,5% (195,5 gramos)

Método VII

25 Este método comprende cargar el éster de ácido

5 mercaptoalcanoico, el agua y el hidróxido de amonio en un reactor y luego añadir un cloruro de cohilestaño, seguido, lentamente a 30°C, por un polisulfuro de metal alcalino. Después de calentar a 45°C, el producto fue se-
parado, lavado y aislado.

Ejemplo 7

Trisulfuro de bis(metilestaño-tioglicolato de diisooctilo)

10 En un matraz de 1 litro se cargaron 0,666 moles de tioglicolato de isooctilo, 200 ml de agua y 0,67 moles de hidróxido de amonio. Luego se añadieron, gota a gota a 30°C, 0,333 moles de tricloruro de metilestaño disueltos en 80 ml de agua. A 30°C se añadió gota a gota una
15 solución de 0,167 moles de trisulfuro de sodio en 100 ml de agua y la mezcla fue calentada a 45°C y separada. Luego el producto fue lavado y secado para dar un rendimiento de 98,5 % de un aceite de color amarillo.

Método VIII

20 Este método comprende cargar el cloruro de cohilestaño, el agua y el disolvente, y luego añadir una solución acuosa de polisulfuro de metal alcalino. Esto es seguido por la rápida adición del éster de ácido tio-
25 alcanico, seguido por neutralización con hidróxido de amonio. Luego el producto es separado, lavado y aislado.

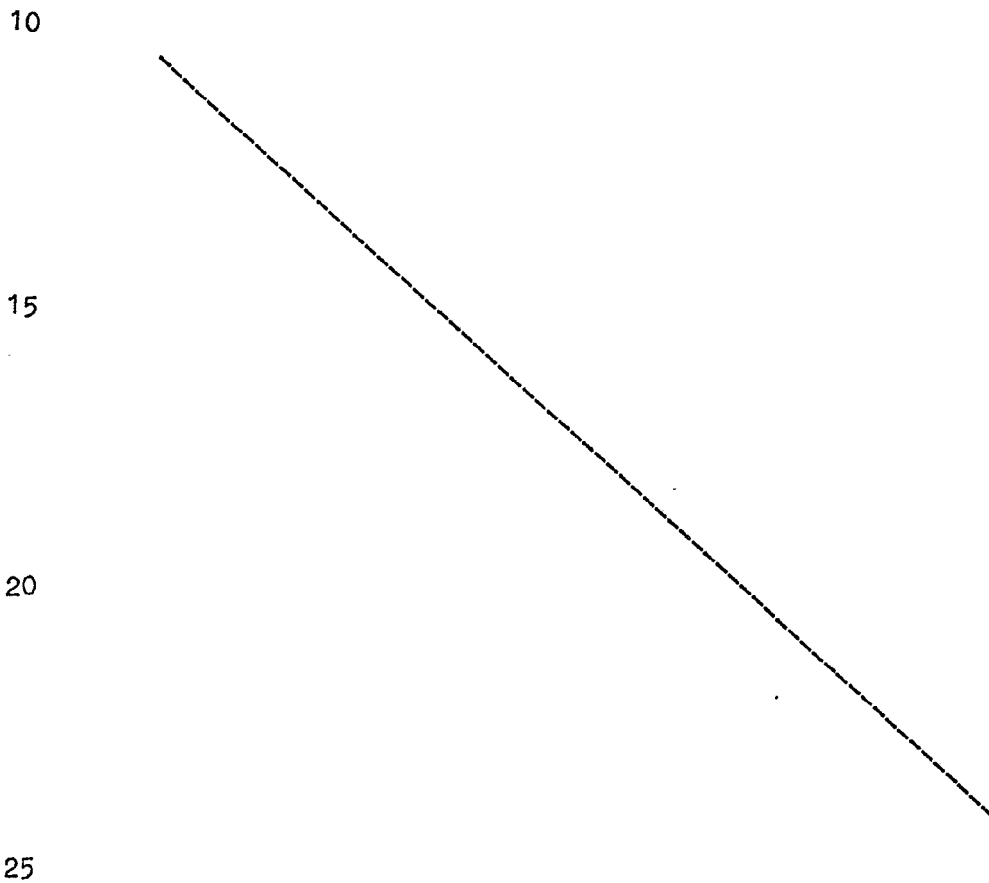
Ejemplo 8

Trisulfuro de bis(metilestano-tioglicolato de isooctilo)

5 En un matraz de 1 litro se cargaron 0,333 moles de tricloruro de metilestano, 160 ml de agua y 150 ml de acetato de etilo. Se añadió gota a gota durante un período de 0,25 horas a 30°C una solución de 0,167 moles de trisulfuro de sodio en 100 ml de agua. Luego se añadieron 0,666 moles de tioglicolato de isooctilo seguido
10 por una solución acuosa que contenía 0,69 moles de hidróxido de amonio. El producto fue separado, lavado y aislado a 100°C en vacío. Rendimiento 201,5 gramos o 100,5 %; índice de acidez 1,3; I.R. 1,5441; color Gardner 2.

15 En los siguientes ejemplos se prepararon los compuestos indicados empleando los métodos anteriormente identificados. Los rendimientos estaban usualmente entre 99 y 100%. La columna "% mono" significa la proporción de tricloruro de monoalcohilestano utilizado, siendo el resto, si lo hay, dicloruro de dialcohilestano, en los cloruros de alcohilestano de partida. En las columnas, "% azufre" y "% estano" (los valores entre paréntesis) son valores teóricos y los otros valores son los
20 registrados. La cantidad de tioglicolato de alcohol empleado en cada uno de los Ejemplos 9 a 23 y 25 a 32 fue
25

de 1 mol por cada mol de dicloruro de dialcohilestaño y de 2 moles por cada mol de tricloruro de monoalcoholistaño. En el Ejemplo 24 se utilizaron 1,5 moles de tioglicolato de alcoholito por cada mol de compuestos de alcoholistaño totales. En los Ejemplos 9 a 23 y 25 a 32 se empleó 1 mol de polisulfuro por cada dos moles de cloruros de alcoholistaño de partida, y en el Ejemplo 24 se utilizaron 1,5 moles de polisulfuro por cada dos moles de cloruros de alcoholistaño de partida.



26.8.74

25 20 15 10 5

TABLA 1

<u>Ejem- plo</u>	<u>Compuesto</u>	<u>% Mono</u>	<u>Método</u>	<u>% Azufre</u>	<u>% Estaño</u>	<u>I.R.</u>	<u>Color Gardner</u>	<u>Disolvente</u>
9	trisulfuro de bis(bu- tylestano-tioglicolato de diisooctilo)	100	I	17,4 (17,55)	18,3 (18,6)	1,5387	2	heptano
10	tetrasulfuro de bis(bu- tylestano-tioglicolato de diisooctilo)	100	I	19,7 (19,6)	18,3 (18,15)	1,5458	2	heptano
11	disulfuro de bis(dioc- tylestano-tioglicolato de diisooctilo)	0	I			1,5114	2	heptano
12	disulfuro de bis(metil/ dimetylestano-tioglico- lato de mono/di-isoocti- lo)	25	I	16,6 (15,6)	25,3 (26,05)	1,5329	<1	heptano

18

25 20 15 10 5

TABLA 1 (CONTINUACION)

Ejem- plo	Compuesto	% Mono	Método	% Azufre	% Estaño	I.R.	Color Gardner	Disol- vente
13	disulfuro de bis(metil/ dimetilestano-tioglico lato de mono/di-decilo)	25	I	14,7 (14,5)	24,02 (24,0)	1,5306	1	ninguno
14	trisulfuro de bis(metil/ dimetilestano-tio- glicolato de mono/di- isooctilo)	25	I			1,5440	2,5	ninguno
15	disulfuro de bis(metil/ dimetilestano-tioglico lato de mono/di-isoocti- lo)	50	I			1,5504	2	ninguno
16	trisulfuro de bis(metil/ dimetilestano-tioglicola- to de mono/di-isooctilo)	50	VII			1,5464	2	ninguno
17	trisulfuro de bis(metil/ dimetilestano-tioglicola- to de mono/di-isooctilo)	50	VII			1,5482	2	ninguno

TABLA 1 (CONTINUACION)

<u>Ejem plo</u>	<u>Compuesto</u>	<u>% Mono</u>	<u>Método</u>	<u>% Azufre</u>	<u>% Estaño</u>	<u>I.R.</u>	<u>Color Gardner</u>	<u>Disol vente</u>
18	disulfuro de bis(metil/ dimetilestano-tioglico lato de mono/di-isoocti lo)	75	V	17,4 (16,54)		1,5383	1	ninguno
19	disulfuro de bis(metil/ dimetilestano-tioglico lato de mono/di-isoocti- tilo)	75	III	17,4 (16,55)		1,5385	< 1	heptano
20	disulfuro de bis(metil/ dimetilestano-tioglico lato de mono/di-isoocti- tilo)	75	V			1,5392	< 1	heptano
21	disulfuro de bis(metil/ dimetilestano-tioglico- lato de mono/di-isoocti lo)	75	V	17,2 (16,55)		1,5338	< 1	ninguno
22	trisulfuro de bis(metil/ dimetilestano-tioglicola to de mono/di-isooctilo)	75	I			1,5465	2	ninguno

26.8.74

25 20 15 10 5

TABLA 1 (CONTINUACION)

<u>Ejem</u> <u>plo</u>	<u>Compuesto</u>	<u>%</u> <u>Mono</u>	<u>Método</u>	<u>%</u> <u>Azufre</u>	<u>%</u> <u>Estaño</u>	<u>I.R.</u>	<u>Color</u> <u>Gardner</u>	<u>Disol</u> <u>vente</u>
23	trisulfuro de bis(metil/ dimetilestano-tioglicola to de mono/di-isooctilo)	75	VII			1,5470	2	ninguno
24	trisulfuro de bis(metil/ dimetilestano-mercaptopro pionato de mono/di-isooct tilo)	75	I			1,571	2	ninguno
25	disulfuro de bis(metiles tano-mercaptopropionato de diisooctilo)	100	I	16,8 (16,0)		1,5348	1	ninguno
26	disulfuro de bis(metiles tano-tioglicolato de di- isooctilo)	100	III			1,5358	1	ninguno
27	disulfuro de bis(metiles tano-tioglicolato de di- isooctilo)	100	VIII			1,5358	1	heptano

1 21 1

5

10

15

20

25

TABLA 1 (CONTINUACION)

Ejem plo	Compuesto	% Mono	Método	% Azufre	% Estañó	I.R.	Color Gardner	Disol vente
28	disulfuro de bis(metilesta- ño-tioglicolato de dideci- lo)	100	I			1,5306	1	ninguno
29	trisulfuro de bis(metiles- taño-tioglicolato de diiso- octilo)	100	I			1,5452	2	ninguno
30	trisulfuro de bis(metiles- taño-tioglicolato de diiso- octilo)	100	VIII	14,7 (14,5)		1,5306	1	ninguno
31	trisulfuro de bis(metiles- taño-tioglicolato de diiso- octilo)	100	II			1,5332	1	ninguno
32	trisulfuro de metilestaño- tioglicolato de diisocti- lo	100	VIII			1,5420	2	ninguno

Los estabilizadores del presente invento pueden ser utilizados con resinas de vinilo y de vinilideno que contienen halógeno, en que el halógeno está unido directamente a los átomos de carbono, Preferiblemente la resina es una resina de halogenuro de vinilo, específicamente una resina de cloruro de vinilo. Usualmente, la resina de cloruro de vinilo está hecha de monómeros que consisten en cloruro de vinilo sólo o en una mezcla de monómeros que comprende por lo menos 70% de cloruro de vinilo en peso. Cuando se estabilizan copolímeros de cloruro de vinilo, preferiblemente el copolímero de cloruro de vinilo con un compuesto etilénicamente insaturado copolimerizable con él contiene por lo menos 10% de cloruro de vinilo polimerizado.

En cuanto a la resina clorada se puede emplear polietileno clorado que tenga de 14 a 75%, por ejemplo 27%, de cloro en peso, caucho natural y sintético clorado, clorhidrato de caucho, poliestireno clorado, poli (cloruro de vinilo) clorado, poli (cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), poli(bromuro de vinilo), poli(fluoruro de vinilo), copolímeros de cloruro de vinilo con 1 a 90%, preferiblemente 0 a 30% de un material etilénicamente insaturado copolimerizable tal como acetato de vinilo, butirato de vinilo, benzoato de vinilo, cloruro de vinilideno, fumarato de dietilo, maleato de die

tilo, otros fumaratos y maleatos de alcoholo, propiona-
to de vinilo, acrilato de metilo, acrilato de 2-etilhe
xilo, acrilato de butilo y otros acrilatos de alcoholo,
metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacri-
5 to de butilo y otros metacrilatos de alcoholo, alfa-clo
roacrilato de metilo, estireno-tricloroetileno, éteres
de vinilo tales como vinil-etil-éter, vinil-cloroetil-
-éter, y vinil-fenil-éter, vinil-cetonas como vinil-me
til-cetona y vinil-fenil-cetona, 1-fluoro-2-cloro-etileno,
10 acrilonitrilo-cloroacrilonitrilo, diacetato de alilideno
y diacetato de cloroalilideno. Copolímeros típicos in-
cluyen el de cloruro de vinilo-acetato de vinilo (96:4 ,
vendido comercialmente como VYNW), el de cloruro de vini
lo-acetato de vinilo (87:13), el de cloruro de vinilo-ace
15 tato de vinilo-anhídrido maleico (86:13:1), el de clo
ruro de vinilo-cloruro de vinilideno (95:5), el de cloru
ro de vinilo-fumarato de dietilo (95:5), el de cloruro
de vinilo-tricloroetileno (95:5), el de cloruro de vini
lo-acrilato de 2-etilhexilo (80:20).

20 Los estabilizadores del presente invento pue-
den ser incorporados en la resina mezclando en una amasa-
dora o mezcladora apropiada o mediante cualquiera de los
otros métodos bien conocidos que proporcionan una distri
bución uniforme por toda la composición de resina. Así,
25 el mezclado puede lograrse amasando en rodillos a 100-160°C.

Además de los nuevos estabilizadores, se pueden incorporar también en la resina aditivos convencionales, tales como plastificantes, pigmentos, materiales de carga, colorantes, agentes que absorben luz ultravioleta, agentes densificantes y similares.

Si se emplea el plastificante, éste se utiliza en cantidad convencional, por ejemplo de 10 a 150 partes por 100 partes de resina. Plastificantes típicos son ftalato de di-2-etilhexilo, sebacato de dibutilo, sebacato de dioctilo, fosfato de tricresilo.

Los estabilizadores que contienen estaño se utilizan normalmente en una cantidad de 0,01 a 10% en peso de la resina; más preferiblemente se utiliza 0,2 a 5 % del compuesto de estaño en peso de la resina.

Tal como se ha indicado, se pueden incorporar también 0,1 a 10 partes, por 100 partes de la resina que contiene halógeno, de un estabilizador a base de sal metálica. Así, se pueden utilizar sales de bario, estroncio, calcio, cadmio, zinc, plomo, estaño, magnesio, cobalto, níquel, titanio y aluminio de fenoles, ácidos carboxílicos aromáticos, o ácidos grasos epoxídicos.

Ejemplos de sales apropiadas incluyen di(nonilfenolato) de bario, di(nonilfenolato) de estroncio, di(amilfenolato) de estroncio, di(octilfenolato) de bario, di(octilfenolato) de estroncio, di(nonil-orto-cra

solato) de bario, di(octilfenolato) de plomo, 2-etil-hexoa
 to de cadmio, laurato de cadmio, estearato de cadmio, ca-
 prilato de zinc, caprato de cadmio, estearato de bario,
 2-etilhexoato de bario, laurato de bario, ricinoleato de
 5 bario, estearato de plomo, estearato de aluminio, esteara-
 to de magnesio, octoato de calcio, estearato de calcio,
 naftenato de cadmio, benzoato de cadmio, para-ter.-butil-
 -benzoato de cadmio, octil-salicilato de bario, epoxieste
 arato de cadmio, epoxi-estearato de estroncio, sal de cadmio
 10 de ácidos epoxidados de aceite de soja, y epoxi-estearato
 de plomo.

En formulaciones de plastisol se incluyen tam-
 bién de 0,1 a 10 partes, por 100 partes de resina, de un
 aceite vegetal epoxídico tal como aceite de soja epoxidado
 15 o aceite de tall epoxidado.

La utilización de los compuestos del invento como
 estabilizadores para resinas halogenadas se ilustra en la
 Tabla 2, en que la formulación era la siguiente:

20	PVC-450	100 partes
	Acryloid K-120 N	1,5
	TiO ₂	1,5
	OMYA-90T	2,5
	Estearato de calcio	0,8
	165 Wax	1,0
25	AC-629 A	0,15
	Estabilizador (calculado como esta- ño metálico)	0,095

PVC-450 es un homopolímero de poli (cloruro de vinilo)

5 Acryloid K-120N es un agente auxiliar de tratamiento acrílico que es un copolímero a base de 90% de metacrilato de metilo-10% de acrilato de etilo.

OMYA-90T es un material de carga de carbonato de calcio finamente dividido.

10 AC 629A es un lubricante de polietileno. 165 Wax es una cera de poliamida que se reblandece a aproximadamente 74°C.

15 En la siguiente tabla, "Color temprano" y "Color a largo plazo" están dados como el tiempo (en minutos) que transcurre en ensayos en horno a 193°C después de amasado inicial durante 5 minutos a 160°C. "Dinámica" (en minutos) es el tiempo de amasado continuo a 199°C hasta que se produce degradación catastrófica, evidenciada por fallo de la película (desintegración o adherencia a los rodillos). En los casos en que se dan dos valores, se habían realizado dos ensayos.

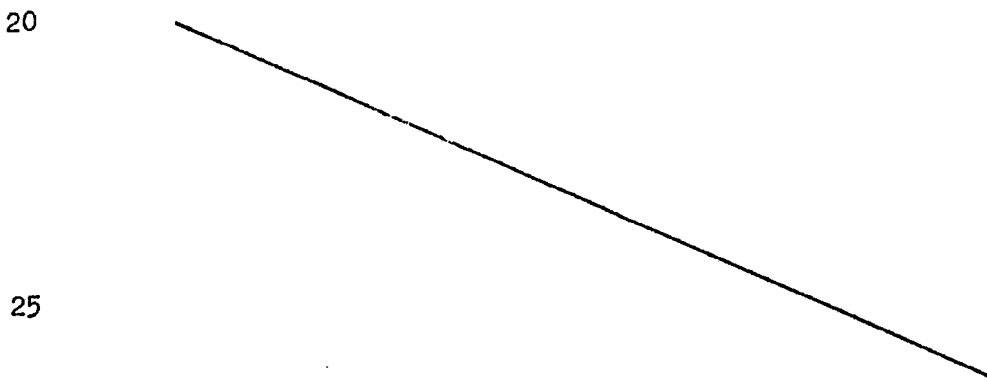


TABLA 2

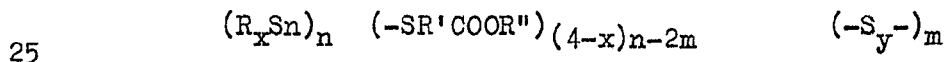
	<u>Compuesto de estaño del Ejemplo</u>	<u>Color temprano</u>	<u>Color a largo plazo</u>	<u>Dinámica</u>
	1	20 y 30	30 y 40	18 y 17
5	3	10	25	17
	4	10	25	15
	5	20	30	18
	6	5 y 25	35	17
	7	30	40	19,2
10	9	30	35	
	10	25	35	
	12	15	30	
	13	25	30	
	14	5	30	16
15	15	10	30	12
	17	5	30	16
	18	20	30	17
	22	25	40	18
	23	(5)30	40	20,7
20	24	5	5	16
	25	30	40	
	26	30 y 25	40 y 40	17
	27	30	40	
	28	15	30	
25	29	25	40	18

5 Esta solicitud que corresponde a la pre-
sentada en los Estados Unidos de América, el 24 de
Septiembre de 1973, bajo el número 400.127, se aco-
ge a los beneficios del artículo 51 del vigente Es-
tatuto sobre Propiedad Industrial.

10 - REIVINDICACIONES -

15 Los puntos de invención propia y nueva que
se presentan para que sean objeto de esta solicitud
de Patente de Invención en España, por VEINTE años,
son los que se recogen en las reivindicaciones si-
guientes:

20 1ª.- Método para estabilizar un polímero
halogenado que comprende mezclar con dicho polímero
una cantidad eficaz para estabilizar el polímero fren-
te al calor de un compuesto de la fórmula



en donde el estaño es tetravalente; R es alcoholo de 1 a 8 átomos de carbono o bencilo; R' es alcoholeno de 1 a 4 átomos de carbono; R'' es alcoholo de 1 a 18 átomos de carbono, alqueni-
5 los de 2 a 18 átomos de carbono, cicloalcoholo que tiene 5 a 6 átomos de carbono en el anillo, x es 1 y 2, y es 2 a 4, n es 1 a 10, y m es $1/2n$ a n .

2ª.- Método de acuerdo con la reivindicación 1ª, en que el polímero halogenado se selecciona del grupo que consiste en polímeros de cloruro de vinilo, polietileno clorado, caucho clorado, poliestireno clorado, poli(cloruro de vinilo) clorado y clorhidrato de caucho.
10

3ª.- Método de acuerdo con la reivindicación 1ª, en que R' es alcoholeno de 1 a 2 átomos de carbono y n es por lo menos 2.
15

4ª.- Método de acuerdo con la reivindicación 3ª, en que R'' es alcoholo de 1 a 18 átomos de carbono.

5ª.- Método de acuerdo con la reivindicación 4ª, en que n es 2 y m es 1.
20

6ª.- Método de acuerdo con la reivindicación 1ª, en que n es 2 y m es 1.

7ª.- Método de acuerdo con la reivindicación 1ª, en que x es 2 y n es por lo menos 2.
25

8ª.- Método de acuerdo con la reivindicación 1ª, en que x es 1 y n es 2.

5 9ª.- Método de acuerdo con la reivindicación 1ª, en que en una porción de los grupos R unidos a los átomos de estaño x es 1 y en el resto de los grupos R unidos a los átomos de estaño x es 2 y n es por lo menos 2.

10 10ª.- Método de acuerdo con la reivindicación 1ª, que es polisulfuro de bis(metilestaño-mercaptoalcanoato de dialcohilo que tiene 2 a 3 átomos de azufre en el grupo polisulfuro y 2 a 3 átomos de carbono en el grupo mercaptoalcanoato.

15 11ª.- Método de acuerdo con la reivindicación 1ª, que es polisulfuro de bis(butilestaño-mercaptoalcanoato de dialcohilo) que tiene 2 a 3 átomos de azufre en el grupo polisulfuro y 2 a 3 átomos de carbono en el grupo mercaptoalcanoato.

20 12ª.- Método de acuerdo con la reivindicación 1ª, que es polisulfuro de bis(metil/dimetilestaño-mercaptoalcanoato de mono/di-alcohilo) que tiene 2 a 3 átomos de azufre en el grupo polisulfuro y 2 a 3 átomos de carbono en el grupo mercaptoalcanoato.

25 13ª.- Método de acuerdo con la reivindicación 1ª, que es polisulfuro de bis(butil/dibutilestaño-mercaptoalcanoato de mono/di-alcohilo) que tiene

2 a 3 átomos de azufre en el grupo polisulfuro y 2 a 3 átomos de carbono en el grupo mercaptoalcanoato.

5 14ª.- Método de acuerdo con la reivindicación 1ª, que es polisulfuro de bis(dimetilestaño-mercaptoalcanoato de alcohol) que tiene 2 a 3 átomos de azufre en el grupo polisulfuro y 2 a 3 átomos de carbono en el grupo mercaptoalcanoato.

10 15ª.- Método de acuerdo con la reivindicación 1ª, que es polisulfuro de bis(dibutilestaño-mercaptoalcanoato de alcohol) que tiene 2 a 3 átomos de azufre en el grupo polisulfuro y 2 a 3 átomos de carbono en el grupo mercaptoalcanoato.

15 16ª.- METODO PARA ESTABILIZAR UN POLIMERO HALOGENADO.

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

20 Esta Memoria consta de treinta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,
P.A.

23 DIC. 1974

Oscar de Elzaburu
Federación

22-11-74
jul