



COB K, COB F

PATENTE DE INVENCION

Ref. RC - 1303.

432109

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION TER-
MOESTABILIZADORA DE RESINAS DE HALURO DE VINILO.

=====

Solicitante: DART INDUSTRIES INC., entidad norteamer-
icana, residente en P. O. Box 37, Paramus, N. J.
07652, EE.UU. de A.

=====

Esta invención se relaciona con un proce-
dimiento para preparar una composición estabiliza-
dora de resina de haluro de vinilo, que comprende
mezclar esencialmente:

5

a) un compuesto orgánico de antimonio -



que contiene azufre, por ejemplo alquilmercáptidas de antimonio, ésteres de mercaptoácidos de antimonio y similares, y

5 b) una sal de metal alcalino ó alcalinotérreo de un ácido orgánico, tales como las sales de los ácidos carboxílicos de metales del grupo I ó del grupo II de la Tabla Periódica.

10 Estas composiciones contribuyen sinérgicamente a la estabilidad térmica a largo plazo de las composiciones de resina de haluro de vinilo y ofrecen una economía importante en cuanto a la estabilización térmica. En las composiciones que se exponen en la presente patente se mejoran las eficiencias de los compuestos orgánicos de antimonio permitiendo la reducción de cantidades de tales compuestos necesarias para la estabilización y la inhibición de exudado de estabilizador procedente de la resina estabilizada.

15 Ha sido propuesto el uso de mercáptidas de antimonio como estabilizadores de las resinas de haluro de vinilo para proteger contra la degradación por el calor durante el moldeo y preparación de la resina en artículos útiles. Entre las patentes de la técnica anterior que exponen estos compuestos orgánicos de antimonio que contienen azufre y su utilidad como estabilizadores se incluyen las patentes de los Estados Unidos Nos. 2.680.726, 2.684.956, 3.340.285, 20 3.399.220, 3.466.261 y 3.530.158. En la práctica comercial, sin embargo, las mercáptidas de antimonio no han sido utilizados ampliamente como estabilizadores debido a diversos inconvenientes entre los que se incluyen, por ejemplo, su propensión a exudar del material de plástico de PVC moldeado ó 25 elaborado, el coste ó la falta de otras ventajas asociadas 30



5 con su uso que podrían superar tales inconvenientes. Por con
siguiente, las mercáptidas de antimonio y otros compuestos
orgánicos de antimonio similares como estabilizadores para
las resinas de haluro de vinilo han tenido hasta el momento
una utilidad muy limitada en comparación con otros estabili
zadores organometálicos.

10 La presente invención se relaciona con perfeccio-
namientos en los sistemas estabilizadores de resinas de ha-
luro de vinilo de compuestos orgánicos de antimonio que con
tienen azufre. Esta invención amplía la utilidad de tales -
compuestos de antimonio como estabilizadores y ofrece venta
15 jas sobre las composiciones estabilizadoras conocidas. La -
eficiencia de los compuestos orgánicos de antimonio que con
tienen azufre se mejora notablemente según los principios -
de la presente invención permitiendo de ese modo la reduc-
ción de las cantidades de tales compuestos necesarias en -
las composiciones estabilizadoras de resina e inhibiendo -
también de ese modo la exudación de los plásticos moldeados.
Estas y otras ventajas aparecerán cláramente en la descrip-
20 ción detallada que sigue.

25 Esta invención se apoya parcialmente en la inespe-
rada estabilización térmica de las resinas de haluro de vi-
nilo por compuestos orgánicos de antimonio que contienen -
azufre en combinación con carboxilatos metálicos. En parti-
cular, un carboxilato metálico seleccionado entre el grupo
30 formado por una sal de metal alcalino ó metal alcalinoté-
rreo de un ácido carboxílico ó tiocarboxílico ó sus mezclas,
y un compuesto orgánico de antimonio que contiene azufre, -
contribuyen, unidos, a una inesperadamente elevada estabili
zación térmica de la resina de haluro de vinilo.



5

10

15

20

25

30

Se ha comprobado que estas composiciones proporcionan estabilizaciones térmicas sinérgicas, es decir, que la suma de los efectos estabilizadores de una cantidad de cada componente sólo sobre la resina se supera cuando se unen las mismas cantidades de componentes en la fórmula de la resina de haluro de vinilo. Estos resultados inesperados y otras ventajas se demuestran empíricamente en numerosos ejemplos prácticos de la presente invención, y un conocimiento mas completo de la misma aparecerá con mayor claridad en la descripción detallada que sigue. En las composiciones estabilizadoras de compuestos orgánicos de antimonio que contienen azufre y carboxilatos metálicos de la presente invención, los beneficios de la estabilización pueden alcanzarse en ámplias gamas de partes totales en peso de las composiciones estabilizadoras en la resina de haluro de vinilo y las proporciones ponderales de cada uno de los componentes en mútua relación. Se obtienen composiciones estabilizadoras particularmente útiles de la presente invención con una gama total de partes en peso del orden de aproximadamente 0,2 a 8 partes en peso basándose en 100 partes en peso (por) de la resina de haluro de vinilo. Una gama muy útil de partes totales en peso de composición estabilizadora es del orden de 0,2 a 6 partes en peso aproximadamente y esto depende de la estabilidad térmica deseada en una composición particular de resina de haluro de vinilo consistente con otros requisitos y economías.

Existen ciertas relaciones ponderales generalmente preferidas entre los compuestos orgánicos de antimonio que contienen azufre y un carboxilato metálico particular. Esto se verá con mayor claridad en los ejemplos prácticos -



5 detallados. No obstante, debe subrayarse que las relaciones ponderales mas convenientes de cada uno de los componentes esenciales de la composición de la presente invención para una aplicación puede obtenerse para una aplicación y un sistema de resina particulares de acuerdo con las enseñanzas - de la presente invención. Así, en sus aspectos mas ámplios, la presente invención no se limita a las relaciones ponderales de los componentes. Se ha comprobado que los niveles de estabilización sinérgica de un carboxilato metálico particular y un compuesto particular orgánico del antimonio - que contiene azufre variará según se ejemplifica por la combinación de estearato cálcico y tris(isooctiltioglicolato) de antimonio. Esta combinación tiene una eficacia sinérgica cuando en la gama de 0,1 a 2 partes en peso de estearato cálcico se combina con una cantidad del compuesto de antimonio en la gama de aproximadamente 0,1 - 2 partes en peso. Pueden utilizarse niveles superiores de cada componente. Por el contrario, el estearato cálcico sólo en la resina de haluro de vihilo no contribuirá materialmente en absoluto a la termoestabilidad de la resina. Por otra parte, la termoestabilidad de una resina de haluro de vinilo mejora cuando se aumentan las cantidades del compuesto de antimonio empleado sólo en la gama de 0,1 a 2 partes en peso. Pero cuando se emplean las cantidades de cada uno de tales compuestos de antimonio con cantidades de estearato cálcico por lo demás ineficaz, se alcanzan estabilidades térmicas muy superiores a los resultados que cabrían esperar. Puede conseguirse una estabilización eficaz a bajos niveles del uso - del compuesto de antimonio con inhibición de la exudación - del compuesto de antimonio. En general, la combinación de -



5 carboxilato metálico con el compuesto orgánico de antimonio que contiene azufre se utiliza en partes totales del orden de 0,2 a 8 partes en peso aproximadamente; y cuando el carboxilato se encuentra dentro de la gama de 0,1 a 5 partes - en peso y el compuesto de antimonio se encuentra en la gama de 0,1 a 3 partes en peso aproximadamente.

COMPUESTO ORGANICO DE ANTIMONIO QUE CONTIENE AZUFRE.

10 Los compuestos orgánicos de antimonio que contienen azufre que se utilizan en la presente invención se caracterizan en general por tener el grupo ó enlace Sb-S. En general, la mayoría de compuestos orgánicos de antimonio - apropiados para utilizarse en la invención, se derivan del antimonio trivalente e incluyen mercáptidas que pueden caracterizarse por la fórmula siguiente:

15

FORMULA I. $Sb(SR)_3$

20 en la que R representa radicales de hidrocarburo ó hidrocarburo sustituido tales como los seleccionados entre el grupo formado por alquilo, arilo ó aralquilo. Ejemplos de tales - grupos son los alquilos tales como etilo, propilo, butilo, octilo, nonilo, laurilo y octadecilo; arilos y aralquilos - tales como fenilo, bencilo, naftilo, xililo ó feniletilo y similares. El grupo SR de la fórmula I, por ejemplo, debe - ser el resto de un mercaptan ó mercapto-alcohol. Como se ha

25 dicho, los mercaptanes alifáticos y aromáticos pueden emplearse para formar el grupo SR. En el caso de mercaptanes alifáticos, los que tienen de 8 a 18 átomos de carbono, por ejemplo, el decil- ó dodecil-mercaptan son los preferidos -

30 generalmente debido a que los mercaptanes inferiores son po



co apropiados para la preparación y uso de los estabilizado
 res debido a su olor molesto. Entre los mercaptanes aromáti
 cos apropiados se encuentran, por ejemplo, el tionaftol, al
 coh_l tiobencílico, fenoxietilmercaptan y otros. Como ejem
 5 plos de mercapto-alcoholes adecuados, pueden mencionarse el
 monotioetilenglicol, monotipropilenglicol, tioglierol, tio-
 dietilenglicol y otros. Ejemplos específicos de tales mer-
 cáptidas de antimonio son trilaurilmercáptida de antimonio,
 trifenilmercáptida de antimonio y tribencilmercáptida de an
 10 timonio. Entre las patentes que dan ejemplo de esta fórmula
 $Sb(SR)_3$ ú otra fórmula similar, y una definición de los com
 puestos representados por las mismas se incluyen, entre -
 otras, las patentes de los Estados Unidos Nos. 2.684.956 y
 3.466.261.

15 Los compuestos orgánicos de antimonio que contie-
 nen azufre distintos de las mercáptidas de antimonio de la
 fórmula I anterior, son apropiados para usarse según la in-
 vención. Estos compuestos se denominan generalmente ésteres
 de mercaptoácidos de antimonio que pueden ser ulteriormente
 20 definidos por la fórmula siguiente:

FORMULA II. $Sb(SR'COOR')_3$

en la que R se selecciona entre el grupo formado por radica
 les alquileno, arileno y aralquileno y R' es un grupo alqui
 25 lo, arilo ó aralquilo mezclado, sustituido ó no sustituido.
 Así, R puede derivarse de los ácidos mercaptoacético, (2)-mer
 captopropiónico, tiomálico, tiosalicíclico, etc. De igual -
 modo, R' puede derivarse de decanoles, glicerol, glicol, mo
 noésteres, alcohol de dihidroabietilo, fenoxietanol, etc. -
 30 Particularmente apropiados son los ésteres de los mercapto-



alcoholes, tales como los tioglicoles, en los que los grupos hidroxí se esterifican con un ácido monocarboxílico, alifático, aromático ó alicíclico, aromático ó alicíclico saturado ó no saturado. Entre los ésteres de mercaptoácidos fácilmente disponibles se encuentran los ésteres del ácido tioglicólico, tales como tioglicolato de etilo, isooctiltioglicolato y, en general, los ésteres de ácidos mono- y dibásicos alifáticos y aromáticos, tales como los ésteres de ácido (β)-tiopropiónico, ácido tioláctico, ácido tiobutírico y ácido mercaptoláurico. Ejemplos específicos de los ésteres de mercaptoácidos de antimonio son tris-(isooctiltioglicolato) de antimonio, tris-(glicoldimercaptoacetato) de antimonio, tris-(dodeciltioglicolato) de antimonio, bis-(isooctilglicolato) de dodecilmercaptoantimonio, y tris-(isooctil-β-mercaptopropionato) de antimonio. Entre las patentes que ejemplifican la fórmula II ó una fórmula similar y una definición de los compuestos representados por ellas se incluyen, entre otras, las patentes de los Estados Unidos Nos. - 2.680.726 y 3.530.158.

Los compuestos orgánicos de antimonio que contienen azufre y que tienen el grupo SbS representado por las fórmulas I y II entran dentro del ámbito de una caracterización mas amplia ilustrada por la siguiente fórmula:

FORMULA III. $R_n SbX_{3-n}$

en la que R se selecciona entre del formado por alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, cicloalquilo y cicloalquenilo, X se selecciona entre del formado por sulfuro ó mercáptida y n es un número entero de 0 a 2. En los compuestos, $R_n SbX_{3-n}$ que puede utilizarse en la práctica de la invención, R puede



ser alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, alqui
nilo ó arilo, incluyendo tales grupos cuando se sustituyen
inertemente. Cuando R es alquilo, éste puede incluir metilo,
5 etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, n-amilo, -
n-octilo, 2-etilhexilo, etc., así como alquilos sustituidos
incluyendo feniletilo, bencilo, etc. Entre los grupos alque
nilo típicos que pueden emplearse se incluirán vinilo, 2-pro
penilo (es decir, alilo), 1-propenilo, 1-butenilo, 2-buteni
lo, etc., así como los grupos alqueno sustituidos inerte
10 mente tipificados por 4-fenilo, buten-1-ilo, etc. Los grupos
cicloalquilo típicos podrían incluir ciclohexilo, ciclohep
tilo, ciclooctilo, así como los grupos cicloalquilo susti
tuidos inertemente que incluyen 2-metil-cicloheptilo, 3-bu
til-ciclohexilo, 3-metilciclohexilo, etc. Entre los grupos
15 típicos alquinilo que pueden emplearse se incluyen el propin
-1-ilo, propin-2-ilo, butin-1-ilo, feniletinilo, etinilo, -
etc. Entre los grupos arilo típicos que pueden emplearse se
incluyen fenilo, tolilo, xililo, clorofenilo, dimetilamino
fenilo, etc. Cuando pueden existir varios grupos R, ellas -
20 pueden ser iguales ó diferentes. Entre las mercáptidas típi
cas se incluyen fenilmercáptida, laurilmercáptida, butilmer
cáptida, etc. Entre los compuestos específicos, cuando n es
1 ó 2, se incluyen dilaurilmercáptida de n-butyl-antimonio,
sulfuro de n-butyl-antimonio, laurilmercáptida de di-n-butyl
25 antimonio, laurilmercáptida de difenilantimonio, n-amilmer
cáptida de ditolil-antimonio, bencilmercáptida de dibencilan
timonio, ciclohexilmercáptida de dialilantimonio, alilmercáp
tida de difenilantimonio, n-hexilmercáptida de dicitlohexil
antimonio, fenilmercáptida de ditolilantimonio, 2-etilhexil
30 mercáptida de di-isopropilantimonio, n-butylmercáptida de -



5 di-p-clorofenilantimonio, etilmercaptoacetato de difenilanti-
monio. Entre las patentes que simplifican tales compuestos
de antimonio se incluyen las patentes de los Estados Unidos
números 3.530.158 y 3.399.220. Es evidente que las mercápti-
das de antimonio, los mercaptoácidos de antimonio, los éste-
res de mercaptoácidos de antimonio, etc., no forman parte -
per se de la presente invención y las patentes mencionadas
y sus memorias específicas enseñan cláramente estos compues-
tos y su procedimiento de producción para permitir a cual-
quiera con habilidad y capacidad ordinaria utilizarlos en -
10 la práctica de la presente invención.

CARBOXILATOS METALICOS

15 Las sales de metal alcalino ó metal alcalino-té-
rreo de los ácidos carboxílicos, incluyendo tanto ácidos mo-
nocarboxílicos como ácidos dicarboxílicos, que se utilizan
en la presente invención, se caracterizan por la fórmula:

FORMULA IV. (RCXX)_n M

20 en la que el grupo RCXX es el grupo carboxilato y/ó tiocar-
boxilato de un ácido mono- ó polifuncional alifático ó aro-
mático que contiene, por ejemplo, de C₂ a C₅₄ átomos de car-
bono; R es un radical hidrocarburo ó hidrocarburo sustituí-
do; X es oxígeno y/ó azufre; n es un número entero de 1 a 2
25 y M es un metal alcalino ó alcalinotérreo, por ejemplo so-
dio, potasio, litio, magnesio, calcio, estroncio y bario. -
Entre los metales se incluyen los metales del grupo I ó del
grupo II-a de la Tabla Periódica de Elementos. Estas sales
de metal alcalino ó metal alcalinotérreo, ó "carboxilatos",
30 tal como se denominan convenientemente en ocasiones, han si



do ámpliamente desarrolladas en la técnica y por lo general se preparan por una reacción de fusión ó del tipo de doble descomposición. En la reacción de fusión directa, un equivalente del ácido orgánico se hace reaccionar con un equivalente de un óxido ó hidróxido de metal alcalino ó alcalino-térreo a temperaturas elevadas. En la reacción de doble descomposición ó en la reacción de precipitación, la sal alcalina ó la sal sódica del órgano-carboxilato se hace reaccionar con una cantidad equivalente de cloruro ó sulfato alcalino-térreo en medio acuoso. Puede hacerse referencia a la literatura para los procedimientos de preparación y otros ejemplos de estas sales de ácidos orgánicos, tales como S. B. Elliott, "The Alkaline Earth and Heavy Metal Soaps", -- Reinhold Publishing Co., N. Y., 1.946; McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology, p. 393, Vol. 12, 1.960; -- "Fatty acids and Their Derivatives", A. W. Ralston, Pp. 887 - 993, John Wiley & Sons., Inc., New York, 1.948; "Fatty Acids and Their Industrial Applications", E. Scott Pattison, Pp. 209 - 220, Marcel Dekker, Inc., New York, 1.968; "The Satabilization of Polyvinyl Chloride", Fernand Chevassus, -- Pp. 108 - 117, 137, St. Martin's Press, Inc., New York, -- 1.968 y Mod. Chem., Abril - Mayo Pp. 1, 4, 6, 12 y 13 (1967).

Las sales metálicas de ácidos orgánicos mas útiles según los principios de la presente invención son las que tienen características de lubricación, tales como las sales metálicas de ácidos grasos, mas particularmente, ácidos monocarboxílicos de 8 a 24 átomos de carbono, tales como los ácidos laúrico y esteárico; los ácidos grasos sintéticos saponificados de 24 a 54 átomos de carbono, tales como los ácidos dímeros y trímeros de 36 a 54 átomos de carbono; y ce



5 ras de ésteres parcialmente saponificados tal como cera --
Hoechst OP que es un éster de ozoquerita parcialmente sapo-
nificado con cal, por ejemplo ácidos carboxílicos de 28 a --
32 átomos de carbono que están parcialmente esterificados --
con un alcohol dihidrico y a continuación saponificados con
cal para producir ceras de ésteres parcialmente saponifica-
dos. No obstante, aunque las sales de metales lubricantes --
son muy útiles, son apropiados carboxilatos no lubricantes
tales como los acetatos, benzoatos ó 2-etil-hexoatos.

10 Las referencias de literatura anteriormente cita-
das demuestran que las sales de metales alcalinos y alcali-
notérreos de ácidos carboxílicos ó tiocarboxílicos y sus --
procedimientos de preparación han sido ámpliamente desarro-
llados en la técnica. Evidentemente, estos compuestos per se
15 así como sus procedimientos de preparación no forman parte
de la presente invención, y su empleo en formulaciones de --
haluro de vinilo como agentes lubricantes ha quedado ya an-
teriormente establecido. Ejemplos específicos de carboxila-
tos metálicos para ser utilizados en la presente invención
20 incluyen estearato sódico, estearato lítico, estearato cálcico,
octoato cálcico, laurato cálcico, laurato bórico, es-
tearato bórico, estearato magnésico, octoato bórico y estea-
rato de estroncio. Evidentemente, pueden emplearse combina-
ciones de los diversos metales catiónicos con los grupos --
25 carboxilato orgánicos tales como carboxilatos de bario/mag-
nesio, carboxilatos de bario/calcio y similares, de cual-
quiera de los iones carboxilato mencionados. De igual modo
pueden emplearse carboxilatos aromáticos del tipo ftálico,
benzónico, naftónico, en los que R es arilo, diarilo, ó arilo
30 sustituido tal como el benzoato cálcico. Estos ácidos orgá-



nicos pueden contener sustituyentes que no son hidrocarburos tales como hidroxilo, mercapto, tioglicol, alcoxi y similares.

5 Los principios de la presente invención y sus pa-
rámetros de funcionamiento se comprenderán aún mejor con re-
ferencia a los ejemplos detallados que siguen, que sirven pa-
ra ilustrar los tipos de materiales específicos y sus canti-
dades utilizadas en formulaciones típicas de resinas de ha-
luro de vinilo y el sinergismo que muestra la combinación -
10 esencial de componentes en la composición estabilizadora se-
gún la invención. Estos ejemplos deberán considerarse única-
mente como tales, es decir, ejemplos de la invención, y no
limitadores, especialmente en vista de la amplia exposición
de los solicitantes de los principios de la invención.

15 En los ejemplos que siguen, se empleó una fórmula
standard de resina que contenía 200 partes en peso de homo-
polímero de cloruro de polivinilo que se caracteriza como -
un polvo blanco que tiene un tamaño de partícula tal que el
100 % pasa a través de un tamiz de malla 42 con un peso es-
20 pecífico de 1,40 (Geon 103 EP de B. F. Goodrich). También -
se incluye en la fórmula standard de la resina, 6 partes en
peso de un auxiliar de procesado que es un polímero acríli-
co en polvo que mejora el tratamiento en caliente de los -
compuestos vinílicos, rígidos y plastificados (Acryloid --
25 KL20N de Rohm and Haas Company). Este material es un polvo
fino, blanco y de libre fluencia que tiene una densidad apa-
rente de aproximadamente 0,30 g. por cc. y una viscosidad,
al 10 % en tolueno, de 600 cps (Brookfield). El auxiliar de
procesado facilita simplemente el procesado en caliente y -
30 no forma parte de la invención. También se empleó un lubri-



5 cante de cera de parafina, es decir, una cera comercial deno-
minada 165 (H. M. Royal, Inc.), en dos partes en peso de la
fórmula de la resina. El término "fórmula pura de la resi-
na" ó simplemente "fórmula pura" se utiliza en lo sucesivo
para designar la fórmula normal de la resina sin aditivos -
termoestabilizadores. Se mezclaron diversas combinaciones -
de los compuestos orgánicos de antimonio que contienen azu-
fre y de los carboxilatos metálicos en la fórmula normal de
10 la resina según los siguientes ejemplos, basándose en partes
en peso. Todas las cantidades de tales componentes estabili-
zadores, en las tablas y en los ejemplos, salvo que se indi-
que expresamente de otro modo, representan partes por cien
sobre la base de la resina, ó como se ha dicho anteriormen-
te, simplemente "por". La fórmula de la resina pura con y -
15 sin aditivos estabilizadores se prueban en los siguientes -
ejemplos triturando primero las mezclas durante 5 minutos y
a 177° C. para formar una composición uniforme de cloruro -
de polivinilo, después de lo cual se determinaron las esta-
bilidades térmicas a largo plazo de las muestras de prueba
20 por tratamiento en horno a 191° C. según se ha indicado. La
contribución de las composiciones estabilizadoras (ó de sus
componentes) a la termoestabilidad se determina en lo suce-
sivo comprobando el número de minutos a la temperatura de -
prueba necesarios para que la muestra se degrade con un -
25 fuerte oscurecimiento hasta obtenerse un color rojo ó negro
oscuro. Así, el término "contribución a la estabilidad tér-
mica" se utiliza para indicar la cantidad de estabilidad -
térmica en minutos proporcionada por una composición ó com-
ponente a la fórmula pura de la resina.



EJEMPLOS 1-36

5 En los ejemplos 1 - 36, se demostró el resultado sinérgico de la combinación de estearato cálcico y tris- (isooctiltioglicolato) de antimonio, denominado en lo suce-
sivo "ATG". Para esta finalidad, se determinó la estabili-
dad térmica de la resina pura ordinaria en ausencia del com
10 puesto orgánico de antimonio ó del carboxilato metálico tri
turado a 177º C. y probándose la estabilidad térmica a lar-
go plazo a 191º C. Al salir de la trituradora, la resina pu-
ra standard tenía color rosado ó anaranjado y se oscurecía
en un plazo de 10 minutos a 191º C. Esto demostraba que la
resina pura se degradaba rápidamente. Esta fórmula pura re-
cibió pues la designación numérica "0" a cero partes de -
cualquier componente, según se muestra en la parte superior
15 izquierda de la Tabla I. Para comparación con la resina pu-
ra standard, se emplearon sólo diversas cantidades de es-
tearato cálcico en la gama de 0,1 a 2 pcr aproximadamente.
En la primera línea horizontal de la Tabla I se muestran -
los resultados de estos ejemplos. Para comparación se reali-
20 zó también una serie de ejemplos en los que la fórmula de -
la resina standard se combinó con ATG sólo. En la primera -
línea vertical de la Tabla I se muestran los resultados de
estos ejemplos. A continuación, se realizaron las combina-
ciones de estearato cálcico y de ATG en diversas cantidades
25 de 0,1 a 2 pcr. de estearato cálcico con 0,1 - 2 pcr. de -
ATG, para ilustrar los efectos sinérgicos termoestabili-
zadores en minutos.

30 La Tabla I siguiente muestra los resultados de -
los ejemplos 1 - 36. Los tiempos y minutos que se dan en la
Tabla I para el oscurecimiento ó ennegrecimiento tienen en



5 cuenta la resina pura standard que se degrada en un plazo -
de unos 10 minutos de prueba de la termoestabilidad. Dicho
de otro modo, el tiempo en minutos registrado a diversos ni
veles para el carboxilato cálcico y el ATG solo, y en combi
nación entre sí, representan la "contribución" en minutos de
cualquiera de ellos ó de ambos de estos componentes a la -
fórmula pura de la resina.

10 T A B L A I
Estearato de calcio

	0	0,1	0,25	0,5	1,0	2,0
0	0'	0'	0'	0'	0'	0'
15 0,1	10'	10'	15'	20'	30'	35'
0,25	20'	20'	20'	30'	40'	50'
ATG 0,5	30'	35'	40'	50'	60'	70'
1,0	50'	60'	70'	70'	95'	95'
20 2,0	90'	110'	110'	125'	140'	95'

25 La Tabla I demuestra que a una concentración de -
0,1 - 2 pcr. de estearato cálcico sólo, no mejoraba la esta
bilidad de la fórmula pura. En efecto, la estabilidad de la
fórmula pura disminuyó porque las muestras de prueba toma
ron un color rojo mas oscuro que la fórmula pura en un pla
zo de 10 minutos. Por el contrario, el ATG sólo a una con
centración de aproximadamente 0,1 pcr. contribuyó en unos -
30 10 minutos aproximadamente a la eficacia termoestabilizado-



ra de la fórmula pura y aumentando la cantidad hasta 2 pcr., se mejoraba la termoestabilidad hasta unos 90 minutos. Por consiguiente, puede decirse en general que el componente de estearato cálcico de la combinación estabilizadora no contribuye, e incluso disminuye, la estabilidad térmica de la fórmula pura. Por el contrario, el ATG, con cantidades crecientes, contribuía a la estabilidad térmica de la fórmula pura.

La Tabla I demuestra también, a un bajo nivel de estearato cálcico del orden de 0,1 pcr. en combinación con 0,1 - 0,25 pcr. de ATG, una termoestabilidad inesperada que no se observaba claramente. De manera similar, cuando se combinaba ATG en aproximadamente 0,25 pcr. con 0,25 pcr. de estearato cálcico, tampoco se observaba claramente una inesperada termoestabilidad. No obstante, cuando se combinaba estearato cálcico en la gama de 0,1 a 2 pcr. aproximadamente con ATG a diversos niveles desde 0,1 a 2 pcr., se observaba un sinergismo significativo. Para ilustrar esto, se hace referencia a la Tabla I, en la que una parte sola de estearato cálcico no contribuía a la termoestabilidad de la fórmula pura. Como comparación, una parte de ATG contribuía a unos 50 minutos de termoestabilidad de la fórmula pura. - Así pues, la termoestabilidad esperada de una combinación de 1 pcr. de estearato cálcico y 1 pcr. de ATG habría sido de unos 50 minutos ó menos. No obstante, tal como se demuestra en la Tabla I, la termoestabilidad de dicha combinación fue de 95 minutos y, por consiguiente, quedó claramente demostrado el sinergismo.

Mas generalmente, la Tabla I demuestra que en la gama de 0,1 a 2 pcr. de estearato cálcico, había un nivel -



de ATG en la gama de 0,1 a 2 pcr. que, cuando se combinaba con el estearato cálcico, proporcionaba un resultado sinérgico. Estos niveles se determinan fácilmente en la Tabla I. Como se observa en la zona de abajo y a la derecha de las líneas negras dobles de la Tabla I, con muy pocas excepciones, principalmente con concentraciones muy bajas en pcr. - de cada componente de la combinación probada, se observaban combinaciones sinérgicas. Esta demostración completa puede ampliarse a otros niveles superiores de componentes y prepararse una tabla similar para comprobar todos los niveles de sinérgismo para las combinaciones de los componentes según los principios de la invención. No obstante, dentro de las enseñanzas de la presente invención, cualquier entendido en la técnica puede comprender esos otros detalles.

EJEMPLOS 37-45

Estos ejemplos demostraron la combinación sinérgica de otros carboxilatos de metal alcalino y un compuesto orgánico de antimonio que contiene azufre, es decir el - ATG, en comparación con el estearato cálcico de los ejemplos anteriores. En estos ejemplos, se comparó la actividad de estearato de bario, estearato de magnesio y estearato de estroncio con estearato cálcico. Cada uno de los carboxilatos metálicos se empleó sólo y en combinación con ATG en la fórmula standard, excepto que la cera 165 se redujo a 0,5 - pcr. y se eliminó el auxiliar de procesado.

La eficacia termoestabilizadora tras la trituración de cada muestra a 177° C. seguida por prueba en horno a 191° C., como en los ejemplos 1 - 36 anteriores, se da en la Tabla II.



T A B L A II

	Componentes	Contribución a la <u>es</u> tabilidad térmica a 191° C.
5	Ejemplo 37 0,5 ATG	30'
	Ejemplo 38 0,5 estearato cálcico	0'
	Ejemplo 39 0,5 ATG	
	0,5 estearato cálcico	50'
10	Ejemplo 40 0,5 estearato bórico	0'
	Ejemplo 41 0,5 ATG	
	0,5 estearato bórico	50'
	Ejemplo 42 0,5 estearato magnésico	0'
	Ejemplo 43 0,5 ATG	
15	0,5 estearato magnésico	40'
	Ejemplo 44 0,5 estearato de estroncio	0'
	Ejemplo 45 0,5 ATG	
	0,5 estearato de estroncio	50'

20 La Tabla II demuestra pues que otros carboxilatos de metal alcalino se comportan de igual modo que el estearato cálcico. Sólo, estos carboxilatos no muestran ninguna -
25 ampliación de la termoestabilidad de la resina pura a 191° C. Véanse los ejemplos 38, 40, 42 y 44. No obstante, cuando se empleaban los estearatos de bario, magnesio y estroncio en las mismas cantidades con tris(isooctiltioglicolato) de antimonio, es decir ATG, se observaba el sinergismo de la -
30 combinación ante la termoestabilidad. Por ejemplo, en el ejemplo 41, a 0,5 pcr. de ATG y 0,5 pcr. de estearato bórico, la fórmula pura aumentaba su termoestabilidad a 50 minu



5 tos. Por el contrario, la esperada estabilidad de esta combinación sólo habría sido de unos 30 minutos ya que 0,5 partes de estearato bórico sólo no contribuía a la termoestabilidad de la fórmula pura y 0,5 partes de ATG contribuía sólo en 30 minutos (ejemplo 37). En consecuencia, la estabilidad térmica durante 50 minutos de la combinación superaba - con mucho la estabilidad térmica esperada de sólo 30 minutos, considerando el rendimiento de cada uno de los componentes sólo. De igual modo, los ejemplos 43 y 45 a los niveles de ATG y de carboxilato metálico mostrados, ilustran una eficacia sinérgica de aproximadamente 40 a 50 minutos, respectivamente, en comparación con la termoestabilidad esperada de solo 30 minutos basándose en el rendimiento de cada uno de los componentes separadamente.

15 En consecuencia, los ejemplos 37 - 45 demostraron que un compuesto orgánico de antimonio que contiene azufre (ATG) y un carboxilato de metal alcalino en combinación proporcionan una estabilización a la resina de haluro de vinilo muy superior desde luego y ciertamente inesperada. Una vez demostrada la eficacia estabilizadora de la combinación de otros carboxilatos de metal alcalino y de ATG, pueden desarrollarse otros niveles de forma similar a la Tabla I para fines prácticos, en los que pueden alcanzarse resultados sinérgicos.

25

EJEMPLOS 46 - 49

30 Los principios de esta invención se ilustran adicionalmente mediante el empleo de otros compuestos orgánicos de antimonio que contienen azufre y carboxilatos metálicos. Para esta finalidad, se llevaron a cabo los ejemplos -



46 - 49. En estos ejemplos, se emplearon tris(isooctilmercaptopropionato) de antimonio y tris(laurilmercáptida) de antimonio en lugar del tris(isooctiltioglicolato) de antimonio de los ejemplos anteriores. De aquí en adelante, el tris(isooctilmercaptopropionato) de antimonio es designado "ATP" y la tris(laurilmercáptida) de antimonio es designada "ATL". La trituración y el ensayo en horno con respecto a la estabilidad térmica, se efectuaron como anteriormente en los ejemplos 37 - 45. El ATP y la ATL se emplearon sólo y en combinación con estearato de calcio en pcr., como se indica en la Tabla III.

T A B L A III

	Componentes	Contribución a la termoestabilidad a 191° C.	
15	Ejemplo 46	0,5 ATP	20'
	Ejemplo 47	0,5 ATP	
20		0,5 estearato cálcico	35'
	Ejemplo 48	0,5 ATL	10'
	Ejemplo 49	0,5 ATL	
		0,5 estearato cálcico	25'

25 Como se indica en el ejemplo 38, el estearato cálcico sólo a un nivel de 0,5 pcr. no contribuía a ninguna eficacia termoestabilizadora de la fórmula pura. Igualmente, como se indica en la fórmula III anterior, el ATP a 0,5 pcr. contribuía con 20' de termoestabilidad a una fórmula pura -

30



de resina. No obstante, una combinación de 0,5 pcr. de ATP y 0,5 pcr. de estearato cálcico mostraba una eficacia termo estabilizadora de aproximadamente 35 minutos sobre la resina (ejemplo 47). En comparación, la contribución esperada -
5 a la termoestabilidad de dicha combinación era de sólo 20 - minutos porque a un nivel de 0,5 pcr. de estearato cálcico solo no se contribuía a la estabilidad térmica de la resina y el ATP separadamente contribuía con unos 20 minutos de - termoestabilidad. En consecuencia, quedaba demostrada la -
10 eficacia sinérgica de la combinación. En el ejemplo 49, de igual modo, a un nivel de 0,5 pcr. de ATL y 0,5 pcr. de estearato cálcico, se observaba una contribución a la termo estabilidad de 25 minutos. Esto puede compararse con una - termoestabilidad esperada de cada uno de los componentes en la combinación del orden de unos 10 minutos. También aquí,
15 y de manera totalmente inesperada, la termoestabilidad de - la combinación era de 15 minutos, es decir un 150 % mas, su perando con mucho la esperada eficacia termoestabilizadora.

20

EJEMPLOS 50 - 53

25

30

Con el fin de ilustrar la actividad sinérgica de las composiciones estabilizadoras de la presente invención con carboxilatos de metal alcalino, se llevaron a cabo los ejemplos 50 - 53. Los ejemplos 50 - 53 se realizaron en condiciones idénticas de formulación y de trituración con - pruebas en horno a 191° C., que los ejemplos 37 - 45, salvo que en el ejemplo 50, se empleó 0,5 pcr. de estearato sódico como único estabilizador, y en el ejemplo 51 se empleó - 0,5 pcr. de estearato lítico únicamente como sustituto de - un carboxilato de metal alcalinotérreo. Los ejemplos 52 y -



53 emplearon la combinación de componentes según los principios de la presente invención. En el ejemplo 52 se combinaron 0,5 pcr. de ATG y 0,5 pcr. de estearato sódico, y en el ejemplo 53 se combinaron 0,5 pcr. de ATG y 0,5 pcr. de estearato lítico. En la Tabla IV aparecen los resultados de las pruebas de termoestabilidad en horno.

T A B L A IV

	Componentes	Contribución a la termoestabilidad a 191° C.
	Ejemplo 50 0,5 estearato sódico	0'
	Ejemplo 51 0,5 estearato lítico	0'
	Ejemplo 52 0,5 estearato sódico	
	0,5 ATG	40'
	Ejemplo 53 0,5 estearato lítico	
	0,5 ATG	40'

Los ejemplos 50 - 53 demostraron la eficacia sinérgica termoestabilizadora de la composición de la presente invención con carboxilatos de metal alcalino. El estearato sódico ó el estearato lítico a 0,5 pcr. solos proporcionaron muy poca ó ninguna contribución a la eficacia termoestabilizadora de la misma fórmula pura de la resina (según se demostraba en los ejemplos 50 y 51 que se ponían rojos en la trituration y mostraban una degradación de color similar a la misma fórmula pura de la resina en unos 10 minutos a 191° C.). Como se ha demostrado anteriormente, 0,5 pcr. de ATG solo (ejemplo 37) contribuyó con una eficacia termoestabilizadora de unos 30 minutos. No obstante, la



combinación sinérgica de 0,5 pcr. de estearato sódico ó bien de 0,5 pcr. de estearato lítico con 0,5 pcr. de ATG - (según muestran los ejemplos 52 y 53) contribuyó con 40 minutos de termoestabilidad a la fórmula pura.

5

EJEMPLOS 54 - 60

Los ejemplos 54 - 60 demuestran la eficacia sinérgica de otros carboxilatos metálicos en combinación con un compuesto orgánico de antimonio que contiene azufre (ATG). A la fórmula normal de la resina, se añadió ATG solo (ejemplo 54). Para comparación, se añadió a la fórmula pura de la resina 1,0 pcr. de estearato cálcico, de benzoato cálcico ó de laurato cálcico (ejemplo 55 - 57). A continuación, se prepararon las combinaciones de componentes en los ejemplos 58 - 60, informándose de los resultados en la Tabla V, después de trituración durante 5 minutos a 177° C. y prueba en horno a 191° C.

10

15

T A B L A V

20

	Componentes	Contribución a la termoestabilidad a 191° C.
	Ejemplo 54 0,5 ATG	30'
	Ejemplo 55 1,0 estearato cálcico	0'
25	Ejemplo 56 1,0 benzoato cálcico	0'
	Ejemplo 57 1,0 laurato cálcico	0'
	Ejemplo 58 1,0 estearato cálcico	
	0,5 ATG	60'
	Ejemplo 59 1,0 benzoato cálcico	
30	0,5 ATG	50'



TABLA V (continuación)

	Componentes	Contribución a la termoestabilidad a 191° C.
5	Ejemplo 60 1,0 laurato cálcico	
	0,5 ATG	60'

10 La Tabla V demuestra que diversos carboxilatos de calcio del ácido monocarboxílico alifático y del tipo monocarboxílico aromático de 2 a 32 átomos de carbono aproximadamente, proporcionarán los resultados ventajosos según la invención. Las sales de calcio de los ácidos grasos, por ejemplo, el estearato cálcico y el laurato cálcico se comportan mejor que el benzoato cálcico. Como se ha indicado en la descripción de la presente invención, las sales de metal alcalinotérreo no lubricantes de los ácidos carboxílicos aromáticos son apropiadas para ser utilizadas en la presente invención así como las sales de los ácidos grasos lubricantes.

20

EJEMPLOS 61 - 66

25 Otros compuestos orgánicos de antimonio han demostrado sinergismo con los carboxilatos metálicos. En esta serie de ejemplos, se emplearon con el estearato cálcico, bis-(isooctiltioglicolato) de dodecilmercaptoantimonio, es decir "DATG"; tri-(glicoldimercaptoacetato) de antimonio, es decir "ATA", y el tris-(dodeciltioglicolato) de antimonio, ó sea "ATD". Los componentes de la Tabla VI se añadieron a la fórmula pura normal y se probó su termoestabilidad como anteriormente, dándose a continuación los resultados.

30



T A B L A VI

	Componentes	Contribución a la termoestabilidad a 191° C.
5	Ejemplo 61 0,5 DATG	30'
	Ejemplo 62 0,5 DATG	
	1,0 estearato cálcico	50'
	Ejemplo 63 0,5 ATA	
	1,0 estearato cálcico	60'
10	Ejemplo 65 0,5 ATD	30'
	Ejemplo 66 0,5 ATD	
	1,0 estearato cálcico	50'

15 La Tabla VI demuestra además la amplitud de los compuestos orgánicos de antimonio que contienen azufre que tienen actividades sinérgicas termoestabilizadoras con carboxilatos metálicos según la presente invención.

20 En cada uno de los anteriores ejemplos, la resina de haluro de vinilo que se empleó es un homopolímero de cloruro de vinilo, es decir cloruro de polivinilo. Debe entenderse, sin embargo, que esta invención no se limita a una resina particular de haluro de vinilo tal como el cloruro de polivinilo. Entre otras resinas que contienen halógeno y que se emplean e ilustran los principios de la presente invención se incluyen el polietileno clorado, el cloruro de polivinilo clorado y el tipo de resina de haluro de vinilo. La resina de haluro de vinilo, tal como aquí se entiende, y como se aprecia en la técnica, es un término común que se ha adoptado para definir las resinas ó polímeros derivados
25
30 generalmente por polimerización ó copolimerización de monó-



meros de vinilo que incluyen el cloruro de vinilo con ó sin otros comonómeros tales como etileno, propileno, acetato de vinilo, éteres de vinilo, cloruro de vinilideno, metacrilato, estireno, etc. Un caso simple es la conversión del cloruro de vinilo $H_2C : CHCl$ en cloruro de polivinilo $(CH_2 - CHCl -)_n$ en la que el halógeno se fija a los átomos de carbono de la cadena de carbonos del polímero. Otros ejemplos de tales resinas de haluro de vinilo incluirían los polímeros de cloruro de vinilideno, los copolímeros de ésteres de vinilo y cloruro de vinilo, los copolímeros de cloruro de vinilo y éteres de vinilo, los copolímeros de cloruro de vinilo y vinilideno, los copolímeros de cloruro de vinilo y propileno y similares. Evidentemente, el haluro de vinilo que se utiliza comúnmente en la industria es el cloruro, aunque pueden utilizarse otros como el bromuro ó el fluoruro. Entre ejemplos de estos últimos polímeros se incluyen el bromuro de polivinilo, el fluoruro de polivinilo y sus copolímeros.

Debe entenderse también que las composiciones estabilizadoras de la presente invención y las resinas de haluro de vinilo pueden incluir la presencia de otros ingredientes que no alteren materialmente las características nuevas y ventajosas de la presente invención. No obstante, se ha descubierto que algunos componentes pueden inhibir la acción sinérgica del compuesto de antimonio y de los componentes de carboxilato metálico de la presente invención. Por ejemplo, hemos comprobado que un fosfato de alquilarilo, tal como el fosfato de 2-etilhexildifenilo alteran materialmente la actividad sinérgica de un éster de mercaptoácido de antimonio y del estearato cálcico. Se realizaron -



pruebas comparativas para ilustrar este descubrimiento. Se formularon 100 partes en peso de cloruro de polivinilo, 50 partes en peso de fosfato de dioctilo y 2 partes en peso de tris-(isooctiltioglicolato) de antimonio para probar por -
5 trituración a 171º C. durante 5 minutos y probar en horno a intervalos de 15 minutos a 191º C. en la prueba comparativa nº 1. Se formularon como en la muestra de prueba nº 2 los -
mismos ingredientes de la muestra de prueba nº 1 incluyendo 10 partes en peso de fosfato de alquilarilo (fosfito de 2-
10 -etilhexildifenilo) y 0,5 partes en peso de estearato cálcico siguiendo la sujerencia de la patente de los Estados Uni-
dos No. 2.680.726 en las columnas 3 - 4, determinándose de nuevo la termoestabilidad. A continuación se realizó la -
prueba nº 3 en la que sólo se añadió 0,5 partes en peso de
15 estearato cálcico a los ingredientes de la muestra nº 1, de terminándose la termoestabilidad de la misma forma que en -
las otras muestras de prueba. Los resultados de estas pruebas comparativas demostraron que la muestra de prueba nº 1 se oscurecía en unos 90 minutos y la muestra de prueba nº 2
20 se oscurecía en unos 90 minutos ó poco antes. Por el contrario, la muestra de prueba nº 3 no se oscurecía hasta unos -
105 minutos. En consecuencia, se comprobó que la presencia del fosfato de alcarilo de la muestra nº 2 alteraba material-
mente la actividad termoestabilizadora del compuesto orgáni-
25 co de antimonio que contiene azufre y del carboxilato metálico. Por el contrario, la muestra de prueba nº 3, según -
los principios de la invención, amplió sinérgicamente la termoestabilidad de la fórmula de la resina en unos 15 minu-
tos.

30

En consecuencia, los numerosos ejemplos prácticos



5 expuestos, junto con la descripción detallada definen el -
procedimiento que actualmente se considera el mejor para po
ner en práctica la invención y en vista de ellos cualquiera
entendido en la técnica podrá practicar procedimientos simi
lares sin salirse del ámbito de la invención.

N O T A

10 Descrita suficientemente la naturaleza del inven-
to, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe -
hacerse constar que las disposiciones anteriormente indica-
das, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuan-
to no alteren su principio fundamental. También se hace -
constar que el invento corresponde a una Solicitud de Paten
te presentada en Norteamérica, con fecha 20 de Noviembre de
15 1.973, bajo el número 417.634, 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 UNA -
20 COMPOSICION TERMOESTABILIZADORA DE RESINAS DE HALURO DE VINI
LO; caracterizándose por lo siguiente:

25 1ª.- Procedimiento para preparar una composición
termoestabilizadora de resinas de haluro de vinilo, caracte
tizado porque comprende mezclar un compuesto orgánico de an
timonio que contiene azufre que tiene un grupo Sb-S, con un
carboxilato metálico seleccionado del grupo formado por una
sal de metal alcalino ó metal alcalinotérreo de un ácido -
carboxílico ó tiocarboxílico, y sus mezclas, mezclándose di
chos componentes de compuesto de antimonio y de carboxilato
30 metálico en tales cantidades relativas que juntas proporcio



nan una efectividad estabilizadora térmica sinérgica en la citada resina.

5 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de antimonio se selecciona del grupo formado por una mercáptida de antimonio, mercaptoácido de antimonio, éster de mercaptoácido de antimonio y sus mezclas.

10 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el compuesto orgánico de antimonio que contiene azufre se selecciona del grupo formado por tris-(isooctiltioglicolato) de antimonio, tris-(laurilmercáptida) de antimonio, tris-(isooctilmercaptopropionato) de antimonio, bis-(isooctiltioglicolato) de dodecilmercaptoantimonio, tris-(glicoldimercaptoacetato) de antimonio, tris-(dodeciltioglicolato) de antimonio y sus mezclas.

15 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la sal metálica es la sal del ácido carboxílico.

20 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el ácido es un ácido graso.

25 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 4 y 5, caracterizado porque el carboxilato metálico se elige entre estearato sódico, estearato lítico, estearato bórico, estearato cálcico, estearato de estroncio, estearato magnésico, laurato cálcico, benzoato cálcico y sus mezclas.

 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la resina de haluro de vinilo es resina que contiene cloruro de vinilo.

30 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad relativa de dicho compuesto



de antimonio se encuentra en la gama de 0,1 a 3 partes en -
peso por 100 partes de resina y la cantidad relativa de car-
boxilato metálico se encuentra en la gama de 0,1 a 5 partes
en peso por 100 de resina.

5

9#.- Procedimiento para preparar una composición
termoestabilizadora de resinas de haluro de vinilo, tal y -
como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 31 hojas escritas a máqui-
na por una sola cara.

10

Madrid 29 NOV. 1974

DART INDUSTRIES INC.

J. GOMEZ AGERO Y MUDEY
p. p. Firmados L. Goula Fernández

