



P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MASAS DE MOLDEO
TERMOPLASTICAS ESTABILIZADAS" a favor de la firma suiza
CIBA-GEIGY AG., residente en BASILEA(Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Se sabe que los bis-mercaptiuros de dialquil-
-estaño, y en particular los que se derivan de los ésteres
de ácido mercaptocarboxílico con los alcoholes de cadena
más corta, constituyen excelentes estabilizadores para el
5. cloruro de polivinilo y para numerosos copolimerizados del
cloruro de vinilo. En cambio, los tris-mercaptiuros de mo-
noalquil-estaño no han alcanzado prácticamente ninguna impor-
tancia como tales estabilizadores a pesar de haberseles pro-
puesto al mismo tiempo que los bis-mercaptiuros de dialquil-
10. -estaño para la estabilización del cloruro de polivinilo
véase al respecto las patentes norteamericanas 2.641.588 y



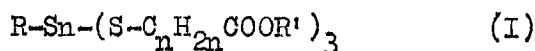
- En la mayoría de las formulaciones corrientes hoy día para los reguladores de la fluencia estos estabilizadores despliegan una acción mucho menor que la de los respectivos compuestos de dialquil-estaño. Esta afirmación vale no sólo para la
5. confrontación de cantidades de estabilizador del mismo peso, sino también para la comparación de la acción de cantidades químicamente equivalentes. Es además muy manifiesta la circunstancia de que la actividad de estos estabilizadores de monoalquil-estaño suelen empeorarse, incluso intensamente, a
10. medida que crece la cantidad añadida de reguladores de la fluencia. No hay duda de que la acción termoestabilizante relativamente pequeña de los estabilizadores de monoalquil-estaño conocidos hasta ahora en comparación con la de los respectivos compuestos de dialquil-estaño es la causa de
15. que hasta esta fecha hayan carecido prácticamente de importancia en el mercado.
- Resulta deseable, principalmente en atención a los aspectos de la rentabilidad y la ecología, que cada vez adquirieron mayor importancia, mantener tan baja como sea posible la concentración de metales pesados en los artículos de
20. material sintético. Hasta ahora, el desarrollo de nuevos estabilizadores estánnicos tenía por objeto, la mayoría de las veces, lograr un aumento de la acción por el incremento del contenido de estaño en el estabilizador. Se han dado a
25. conocer por lo tanto numerosos productos nuevos cuya acción, si bien está aumentada respecto a la cantidad de estabilizador incluida, queda sin embargo incluso reducida respecto al estaño utilizado. Atendiendo a los criterios expuestos antes es más conveniente referir la actividad de los estabilizadores



organoestánnicos no ya a la cantidad de estabilizador (g de estabilizador por 100 g de cloruro de polivinil), sino a la proporción de estaño combinado orgánicamente (g de estaño por 100 g de cloruro de polivinilo).

- 5. Misión de este invento es desarrollar estabilizadores organoestánnicos que tengan mejor acción termoestabilizante para el cloruro de polivinilo o los copolímeros a base de cloruro de vinilo que los estabilizadores estánnicos conocidos hasta ahora y que por tanto permitan reducir la cantidad de estaño en el polímero.

- 10. Objeto de este invento son pues masas de moldeo termoplásticas hechas de polímeros de cloruro de vinilo o a base de polímeros de cloruro de vinilo, las cuales pueden contener eventualmente otros estabilizadores metálicos y/o suplementos y se caracterizan en que por 100 partes en peso del polímero están contonidas, como estabilizador, de 0,2 a a 5 partes en peso de un compuesto de la fórmula I



en la que

- 20. R es un radical alquílico con 1 a 12 átomos de carbono o un radical vinílico, alílico fonílico o bencílico,
- R' es un radical alquílico con 10 a 20 átomos de carbono y
- 25. n significa un número entero por valor de 1 a 5,

o de sus mezclas. Otro objeto de este invento lo constituyen también los compuestos de la fórmula I.

De preferencia están contonidas de 0,5 a 2 partes



on peso del estabilizador organo-estánnico. Cuando R significa el radical metílico, n-butílico o n-octílico, R' representa un radical alquílico con 12 a 18 (en particular 12 a 16 y más particulamento 12 a 14) átomos de carbono y de preferencia es el radical C_nH_{2n} un radical alquilónico lineal, en particular con 1 ó 2 átomos de carbono.

Como ejemplos cabe citar para R: etilo, propilo, isobutilo, isopentilo, hexilo, 2-etilhexilo, nonilo, decilo, 2-metilnonilo y laurilo. Ejemplos de R' son: decilo, 10. estearilo, oicosilo, isotridecilo, isohexadecilo, isooctadecilo y en particular dodocilo, tetradecilo y hexadecilo, lo mismo que los conocidos como "alfolos" y las mezclas comerciales de alcoholes que tienen fundamentalmente grupos alquílicos con el mismo número de átomos de carbono y están 15. predominantemente ramificados. Los grupos alquílicos se designan aquí como "alfilo", a lo que sigue entre paréntesis el número de átomos de C.

También pueden emplearse para las masas de moldeo de este invento mezclas de los compuestos de la fórmula I 20. entre sí, mezclas en la misma cantidad, preferentemente hasta el 50 % de los compuestos de dialquil-estaño análogos, respecto a la cantidad del estabilizador de la fórmula I y/o mezclas con otros estabilizadores metálicos. De estos últimos se prefieren los que están hechos a base de organo- 25. -estaño. Se incluyen a lo sumo en la misma cantidad, preferentemente hasta el 5) %, respecto a la cantidad del estabilizador de la fórmula I. Cabe señalar aún los estabilizadores metálicos como los sistema estabilizadores que contienen calcio/zinc o bario/cadmio.



La preparación de los estabilizadores para las masas de moldeo de este invento se efectúa por métodos conocidos, especialmente por reacción de ácidos estánicos u óxidos monoalquilestánicos con ésteres mercaptocarboxílicos o por reacción de tricloruros de alquil-estaño con los ésteres mercaptocarboxílicos añadiendo aceptores de HCl.

5.

Ejemplos de los ésteres mercaptocarboxílicos utilizables son:

- el éster cetílico de ácido tioglicólico,
- 10. el éster tetradecílico de ácido tioglicólico,
- el éster dodecílico de ácido tioglicólico,
- el éster tridecílico de ácido tioglicólico,
- el éster n-octadecílico de ácido 2-mercapto-propiónico,
- el éster isooctadecílico del ácido beta-mercapto-
- 15. propiónico,
- el éster láurico del ácido tioláctico,
- el éster tetradecílico del ácido beta-mercaptobutí-
- rico,
- el éster eicosílico del ácido 4-mercaptobutírico y
- 20. el éster pentadecílico del ácido 5-mercaptovaleriánico.

Para las masas de moldeo de este invento se emplean polímeros o copolímeros de cloruro de vinilo. Se prefieren los polímeros de suspensión y de masa y los polímeros de emulsión lavados, o sea pobres en emulgente. En calidad

25. de copolímeros para los copolimerizados entran en cuenta, por ejemplo: el cloruro de vinilideno, el trans-dicloroetano, el etileno, el propileno, el butileno, el ácido maloico, el ácido acrílico, el ácido fumárico y el ácido itacónico.

La preparación de las masas de moldeo de este in-



- vento se realiza por métodos conocidos, mediante incorporación del estabilizador, y eventualmente otros estabilizadores, al polimerizado. Una mezcla homogénea de estabilizador y cloruro de polivinilo puede lograrse, por ejemplo, valiéndose de una mezcladora de dos rodillos, a 150-210° C. Según la finalidad de empleo de la masa de moldeo pueden incorporarse también, antes de la incorporación del estabilizador o junto con éste, otros suplementos, como reguladores de la fluencia (preferentemente, cera de Montana o éster glicerínico), plastificantes, materias de relleno, modificadores (como, por ejemplo, aditivos para la tenacidad al impacto), pigmentos y/o antiactínicos.
- 5.
- 10.

- Las masas de moldeo de este invento pueden convertirse en piezas moldeadas por los métodos de configuración corrientes; por ejemplo, mediante extrusión, fundición inyecta o calandrado. Muy ventajosa resulta la fabricación de materiales de embalaje para los artículos alimenticios. Para esta finalidad, como es lógico, los estabilizadores y/o otros suplementos que se incorporen complementariamente deben ser fisiológicamente inocuos.
- 15.
- 20.

- Los compuestos de monoalquil-estaño de la fórmula I tienen, respecto a los compuestos organoestánicos conocidos según el estado de la técnica, mejor acción termocastabilizante. Este hallazgo es por lo tanto sorprendente y no era provisible, por cuanto mediante la introducción de radicales más largos en el grupo de éster de los ésteres de ácido monoalquilestanno-tris-tiocarboxílico se reduce el contenido de estaño y con ello la concentración del grupo realmente activo. Es además sorprendente y resulta sumamente ventajosa.
- 25.



5. joso que mediante la elección de determinados radicales alquílicos de cadena larga en el grupo de éster pueda excluirse la desfavorable dependencia ya citada respecto al regulador de la fluencia y que la actividad de los estabilizadores incluíbles según este invento supere, en las formulaciones usuales de reguladores de la fluencia, incluso a la de los estabilizadores dialquilestánnicos más eficaces, hasta de los monoicos.

10. Otra ventaja de los estabilizadores incluíbles según este invento consiste en que abren eventualmente la posibilidad de elaborar polimerizados de cloruro de vinilo estabilizados con estaño y provistos de plastificante para formar artículos acabados fisiológicamente inocuos, ya que su toxicidad en ciertos casos es incluso inferior a la de los
15. estabilizadores de di-n-octil-estaño, fisiológicamente inocuos.

Los ejemplos que siguen explican el invento más detenidamente. Los porcentajes son en ellos porcentajes en peso.

20. A) PREPARACION DE LOS PRODUCTOS DE PARTIDA

Ejemplo 1

Preparación de motilestanno-tris-(miristil-tioglicolato)

25. Se hacen reaccionar por procedimiento conocido 12,0 g de tricloruro de motil-estaño con 43,9 g de éster mirístico de ácido tioglicólico en presencia de 15 g de hidrocbonato sódico. Terminada la reacción, se filtra para separar del precipitado el producto de la reacción y se seca éste. El producto es un líquido oleoso, incoloro.



Hallado: % de Sn 11,5 (calculado: 11,9)
Hallado: % de S 9,9 (calculado: 9,7).

Ejemplo 2

Preparación de butilostanno-tris-(lauril-tioglicolato)

5. Se calienta a 100° C y en vacío de 10 Torr una mezcla de 10,4 g de ácido butil-estánnico y 39,1 g de éster láurico de ácido tioglicólico durante 45 minutos, mientras se excluye el agua originada por la reacción. Después de filtrar, se obtiene como producto de la reacción un líquido oleoso, límpido como agua.

Hallado: % de Sn 12,1 (calculado: 12,4)
Hallado: % de S 9,8 (calculado: 10,0).

Ejemplo 3

Preparación de butilostanno-tris-(cotil-tioglicolato)

15. Se hacen reaccionar 10,4 g de ácido butil-estánnico con 47,5 g de éster cotílico de ácido tioglicólico procediendo como en el Ejemplo 3. Como producto de la reacción se obtiene un líquido incoloro y viscoso, que por debajo de la temperatura del ambiente se solidifica gradualmente volviéndose céreo.

Hallado: % de Sn 10,2 (calculado: 10,4)
Hallado: % de S 8,4 (calculado: 8,6)

Ejemplo 4

Preparación de butilestanno-tris-(alfil(12)-tioglicolato) con un contenido de compuesto dibutil-estánnico

25.

a) Se esterifican en benceno y en presencia de ácido p-toluensulfónico como catalizador 129,5 g de ácido tioglicólico y 262,5 g de Alfol 12^(R). Terminada la reacción, se



lava la mezcla varias veces con solución de hidrocarbonato sódico y con agua y se la seca. Después de separar por destilación el disolvente, queda un líquido oleoso, que tras largo reposo se solidifica volviéndose céreo. El contenido de

5. SH del éster es de 11,5 %.

b) Se calientan a 100° C y en vacío durante 45 minutos 95,8 g de una mezcla de 84 % de ácido butilestannónico y 16 % de óxido de dibutil-estaño con 353 g del éster obtenido según a). Después de filtrar, se obtiene como producto de la reacción un líquido incoloro.

10.

Hallado: % de Sn 11,3 (calculado: 11,8)

Hallado: % de S 9,4 (calculado: 9,2).

Ejemplo 5

Preparación de butilestanno-tris-(alfil⁽¹⁴⁾-tioglicolato) con un contenido de compuesto dibutilostannico

15.

Primero se prepara, por el mismo procedimiento que en el Ejemplo 5 a), éster alfilico⁽¹⁴⁾ de ácido tioglicólico. El éster es una sustancia cerosa, de punto de fusión bajo y con un contenido de SH de 10,0 %. Como en el Ejemplo 5 b), se hacen reaccionar 85 g del éster con una mezcla de óxido a base de 84 % de ácido butil-estannico y 16 % de óxido de dibutil-estaño. El producto de la reacción es un líquido oleoso, incoloro.

20.

Hallado: % de Sn 10,6 (calculado: 10,5)

25.

Hallado: % de S 8,4 (calculado: 8,1).

Ejemplo 6

Preparación de butilostanno-tris-(estoaril-tioglicolato)

Procediendo como en el Ejemplo 3, se hacen reac-



1975

cionar 160 g de éster estérilico de ácido tioglicólico, de un contenido de SH de 8,3 %, con 27,6 g de óxido de monobutil-estaño. El producto de la reacción es ceroso y tiene un punto de fusión de 42°C.

5. Hallado: % de Sn 10,1 (calculado: 9,9)
Hallado: % de S 7,8 (calculado: 8,3).

Ejemplo 7

Preparación de butilestanno-tris-(isotridecil-tioglicolato) con un contenido de compuesto dibutil-

10. estánico

Procediendo como en el Ejemplo 5, a), se hacen reaccionar primeramente 200 g de isotridecanol y 92 g de ácido tioglicólico para formar éster isotridecílico de ácido tioglicólico. La determinación del contenido de SH da un índice de 10,8 %.

15.

68,4 g de una mezcla de 84 % de ácido butilestannónico y 16 % de óxido de dibutil-estaño se hacen reaccionar luego como en el Ejemplo 5, b), con 268,3 g del éster. El producto de la reacción es un líquido de color amarillo claro.

20.

- Hallado: % de Sn 10,8 (calculado: 11,2)
Hallado: % de S 9,0 (calculado: 8,7).

Ejemplo 8

Preparación de butilestanno-tris-(isooctadecil-tioglicolato)

25.

Procediendo como en el Ejemplo 5, a), se hacen reaccionar isooctadecanol, de grado de pureza técnica, y ácido tioglicólico, para formar tioglicolato de isooctadecilo, cuyo contenido de SH es de 8,4 %. 300 g del éster se



hacen reaccionar como en el Ejemplo 5, b), con 55,5 g de ácido butil-estannónico. El producto resultante es de color amarillo claro y viscoso.

5. Hallado: % de Sn 8,9 (calculado: 8,8)
Hallado: % de S 7,9 (calculado: 7,1)

Ejemplo 9

Preparación de octilestanno-tris-(alfil⁽¹⁴⁾-tio-
glicolato) con un contenido de compuesto dioctil-
estannico

10. Procediendo como en el Ejemplo 3, se hacen reaccionar 14,9 g de una mezcla de 91 % de óxido de octil-estano y 9 % de óxido de dioctil-estano con 50,0 g de éster alifílico⁽¹⁴⁾ de ácido tioglicólico. El producto de la reacción es un líquido de color amarillo claro.

15. Hallado: % de Sn 10,2 (calculado: 9,8)
Hallado: % de S 8,0 (calculado: 7,8).

Ejemplo 10

Preparación de octilestanno-tris-(cetil-tio-
glicolato) con un contenido de compuesto dioctil-
estannico

20. Procediendo como en el Ejemplo 11 se hacen reaccionar 35,4 g de una mezcla de 91 % de óxido de monoctil-estano y 9 % de óxido de dioctil-estano con 121 g de éster cetílico de ácido tioglicólico. El producto de la reacción es un líquido oleoso o incoloro.

25. Hallado: % de Sn 9,6 (calculado: 10,2)
Hallado: % de S 7,8 (calculado: 8,1).

B) EJEMPLOS DE EMPLEO

Ejemplo 11



Examen de la termoestabilidad

5. Se lamina a 190° C en una laminadora de laboratorio una mezcla seca constituida por 100 partes de S-PVC, 0,5 partes de cera de Montana, 1,0 parte de éster monoglicérico y 1,0 parte de estabilizador organoestánnico según la tabla que sigue. Cada 5 minutos se retira un trozo de lámina de 0,3 mm de espesor para juzgar la coloración. Como medida de la termoestabilidad se indica el tiempo, en minutos, después del cual la hoja laminada presenta un viraje reconocible hacia el pardoamarillo claro.

10.

| Ensayo N° | Estabilizador | Termoestabilidad en la masa de moldeo (en minutos) |
|-----------|--|--|
| 1 | $\text{CH}_3\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COO}-\text{C}_{14}\text{H}_{29})_3$ corresponde al Ejemplo 1 | 25 |
| 15. | 2 $\text{C}_4\text{H}_9\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COO}-\text{Alfyl 14})_3$ corresponde al Ejemplo 5 | 25 |
| | 3 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COO}-n-\text{C}_{16}\text{H}_{33})_3$ corresponde al Ejemplo 10 | 25 |

20. Las masas de moldeo conformes a este invento (ensayos 1, 2 y 3) tienen según esto muy buena termoestabilidad.

Ejemplo 12

25. Se investiga, procediendo como en el Ejemplo 11, la termoestabilidad de masas de moldeo a base de 100 partes de M-PVC y 0,3 partes de cera de Montana, así como estabilizadores organoestánnicos según la tabla que sigue. Los cantidades de estabilizador se calculan correspondiendo a una inclusión de 0,15 g de Sn por 100 g de cloruro de polivinilo.



| Ensayo N° | Estabilizador Producto del Ejemplo n° | Cantidad incluida del estabilizador | Tiempo, en minu- tos, en el que las hojas se men- tioncn incolo- ras | |
|-----------|---|--|--|----|
| | 1 | 2 | 1,24 | 25 |
| 5. | 2 | 3 | 1,47 | 35 |
| | 3 | 4 | 1,33 | 30 |
| | 4 | 8 | 1,69 | 30 |
| | 5 | 9 | 1,47 | 35 |

10. La repetición del ensayo con S-PVC da el mismo resultado.

Ejemplo 13

15. Se mezclan previamente 100 partes de un copolímero de cloruro de vinilo/acetato de vinilo (proporción de acetato de vinilo: 10 %; índice K. 60 a 61) con 0,5 partes de cera de Montana, 1,0 parte de éster monoglicérico y un estabilizador organoestánnico de la fórmula $C_8H_{17}Sn(SCH_2COO-n-C_{16}H_{33})_3$. La cantidad del estabilizador organoestánnico (1,35 g) se oligo de modo que estén contenidos 0,13 g de estaño por 100 partes de copolímero. Después de laminar por 20 minutos a 180° C, sólo es advertible un amarilleo muy débil.

Ejemplo 14

25. Se lamina a 180° C en una laminadora de laboratorio una mezcla de 100 partes en peso de S-PVC (índice K: 71) 40 partes en peso de ftalato de di-2-otilhexilo, 0,3 partes en peso de cera de Montana y 0,5 partes en peso de octilostanno-tris-cetil-tioglicolato, correspondiendo a 0,05 g de Sn por 100 g de cloruro de polivinilo, hasta amarilleo incipiente.



El tiempo de laminación hasta un amarilleo muy débil, recién advertible, es de 74 minutos. Al cabo de 105 minutos la hoja laminada es débilmente amarilla.

Ejemplo 15

Ensayo 1:

5.

Se lamina a 190° C en una laminadora de laboratorio una mezcla seca constituida por 100 partes en peso de S-PVC (índice K: 58), 1,0 parte en peso de óster de cera y 0,2 partes en peso de cera de Montana, como regulador de la fluencia, 1,0 partes en peso de resina acrílica como coadyuvante de la elaboración, 12,0 partes en peso de resina modificada MBS como aditivo para la resistencia al impacto y 0,8 partes en peso de motilostanno-tris-(miristil-tioglicolato), correspondiendo a 0,09 partes de estaño. Cada 5 minutos se toma un trozo de lámina de 0,3 mm de espesor para juzgar la coloración.

10.

15.

20.

El tiempo de laminación hasta la aparición de una coloración amarilla muy débil es de 15 minutos y hasta la aparición de color amarillo claro, de 20 minutos.

Ensayo 2:

25.

Se repite el ensayo anterior con 1,1 partes en peso del mismo estabilizador, correspondiendo a 0,13 partes de estaño. La coloración muy débilmente amarilla aparece aquí al cabo de 20 minutos, y la coloración amarilla clara, al cabo de 25 minutos.



1975

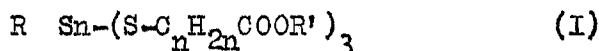
REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 620/74 del 17 de Enero de 1974.

5.

1. Procedimiento para la preparación de masas de moldeo termoplásticas estabilizadas a base de polímeros de cloruro de vinilo, que pueden contener eventualmente otros estabilizadores metálicos y/o suplementos, caracterizado en que se constituye una composición integrada por 100 partes en peso del polímero y en calidad de estabilizador, de 0,2 a 5 partes en peso de un compuesto de la fórmula I

10.



15.

en la que

R es un radical alquílico con 1 a 12 átomos de carbono o un radical vinílico, alílico, fenílico o bencilico,

20.

R' es un radical alquílico con 10 a 20 átomos de carbono y

n significa un número entero por valor de 1 a 5,

o de sus composiciones mixtas.

25.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el polímero es un polimerizado o copolimerizado de suspensión, de masa o de emulsión pobre en emulgente.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que preferentemente la composición con el



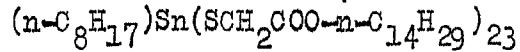
16 FEB 1975

polímero se constituye por de 0,5 a 2 partes en peso del estabilizador de la fórmula I.

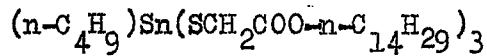
4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el grupo C_nH_{n-2n} de los estabilizadores de la fórmula I se elige de radical alquilénico lineal.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado en que especialmente n significa el número 1 ó 2.
6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que R en la fórmula I es particularmente un grupo de metilo, n-butilo o n-octilo.
7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que R' en la fórmula I se selecciona de un radical alquilénico con 12 a 16, y en particular 12 a 14, átomos de carbono.
8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que, respecto a la cantidad del estabilizador de la fórmula I, el compuesto dialquilesténnico correspondiente a este compuesto monoalquílico se comprende en la composición a lo sumo en la misma cantidad, preferentemente hasta el 50%.
9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 8, caracterizado porque suplementariamente participan en la composición como otros estabilizadores metálicos, estabilizadores metálicos a base de organo-estaño, a lo sumo en la misma cantidad, preferentemente sólo hasta el 50%, respecto a la cantidad del estabilizador de la fórmula I.



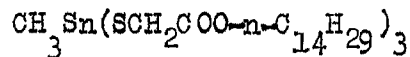
10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por constituirse en la composición especialmente como compuesto de la fórmula I,



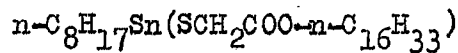
5. 11. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por constituirse en la composición, también especialmente como compuesto de la fórmula



10. 12. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por constituirse en la composición así mismo especialmente como compuesto de la fórmula I,



15. 13. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por constituirse, también especialmente en la composición como compuesto de la fórmula



14. Procedimiento para la preparación de masas de moldeo termoplásticas estabilizadas.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 18 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 16 ENE. 1975

p. a. JAIME ISENN

p. p.

Firmado: JOSE L. MORA