

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

ES (11) 469 107 (10) A1

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.
DE PRESENTACION
25. ABR. 1978

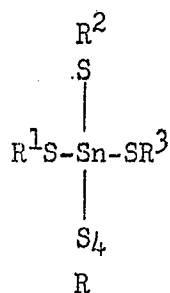
PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
828.703	29-8-77	E.U.A.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07F ; C08H	
52 TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION ESTABILIZADORA PARA RESINAS QUE CONTIENEN HALOGENO".		
71 SOLICITANTE (S)		
PENNWALT CORPORATION		(IR 2275)
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Pennwalt Building, Three Parkway, Filadelfia, Pensilvania 19102, Estados Unidos de América		
72 INVENTOR (ES)		
Joseph Michael Bohlen		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ		(P.-68.599)

Los tetraquis (mercapturos) de estaño han sido propuestos como estabilizadores para resinas que contienen halógeno protegiéndolas frente a la degradación por calor durante la fabricación de la resina en artículos útiles. Las patentes anteriores que describen los tetraquis (mercapturos) de estaño y su utilidad como estabilizadores son las patentes de EE.UU. 2.726.227 y 2.888.435. Sin embargo en la práctica comercial, los tetraquis (mercapturos) de estaño no se han empleado como estabilizadores debido a que su comportamiento es mucho más inferior que el de los mercapturos de organoestaño (caracterizados por al menos un enlace C-Sn). En efecto, en algunos casos se ha descubierto que los tetraquis (mercapturos) de estaño que catalizan realmente la descomposición de la resina que contiene halógeno.

Se ha descubierto que el comportamiento de los tetraquis (mercapturos) de estaño se mejora significativamente por la acción sinérgica de un complejo orgánico sobrealcalinizado de una base de metal alcalino o alcalino-térreo. Este sinergismo inesperado proporciona un nuevo sistema estabilizador que es mucho menos caro y puede sustituir a los mercapturos de organoestaño en la estabilización de las resinas halogenadas. También se ha descubierto que la adición de un tercer componente, esto es una sal de metal alcalino o alcalino-térreo de un mercaptano o mercapto-ácido mejora más el comportamiento, especialmente la inhibición al color inicial.

Los tetraquis (mercapturos) de estaño que son utilizables en este invento se caracterizan porque tienen cuatro enlaces Sn-S y están descritos por la fórmula:



5

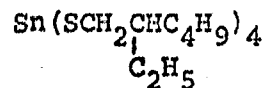
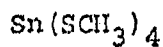
I

en la que

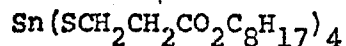
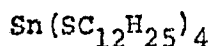
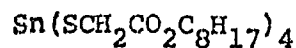
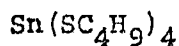
10 R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son radicales de hidrocarburo (por ejemplo, alcoholo, cicloalcoholo, arilo o alcoholo-arilo mixto) de 1-22 átomos de carbono opcionalmente susti-

15 tuidos por halógeno, $-XH$, $-XR^5$, $\begin{array}{c} Y \\ || \\ -C-R^5 \end{array}$, $\begin{array}{c} Y \\ || \\ -X-CR^5 \end{array}$, o $\begin{array}{c} Y \\ || \\ -CXR^5 \end{array}$, en las que R^5 es un grupo alcoholo, alqueno, cicloalcoholo, arilo o alcoholo-arilo mixto de 1-20 átomos de carbono y tanto X como Y se seleccionan independientemente de oxígeno (O) y azufre (S).

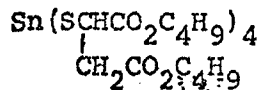
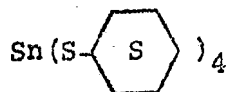
20 Ejemplos de estos tetraquis (mercapturos) de estaño son:

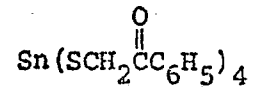
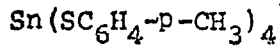
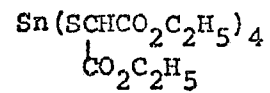
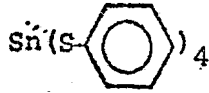


25

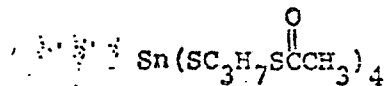
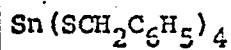
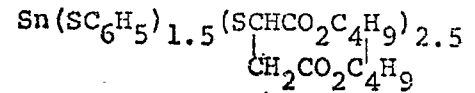
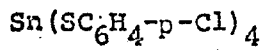


30

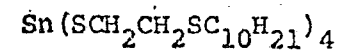
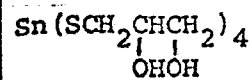
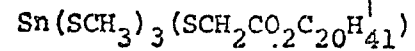
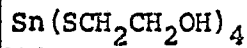




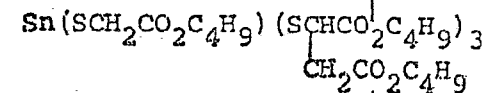
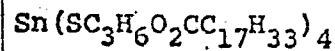
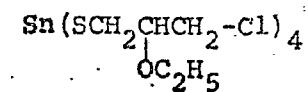
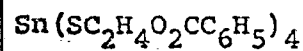
5



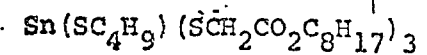
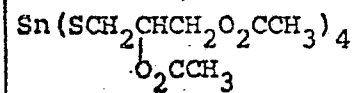
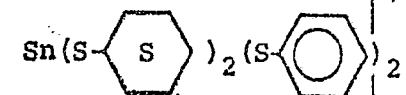
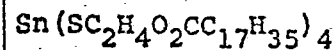
10



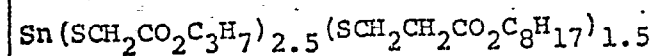
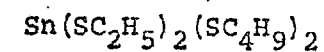
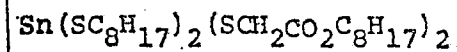
15



20

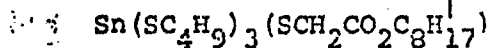
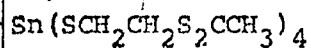
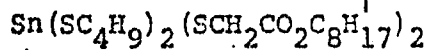
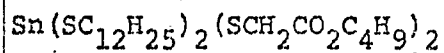


25

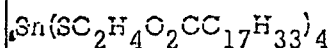


30

17048



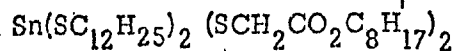
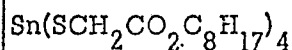
5



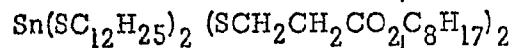
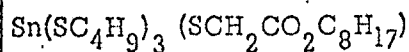
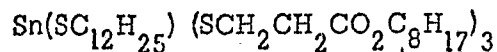
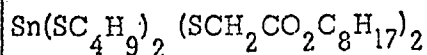
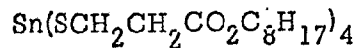
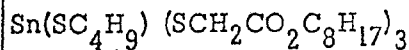
Los compuestos de estaño particularmente pre-

feridos son:

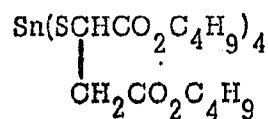
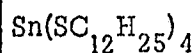
10



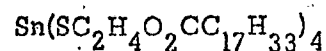
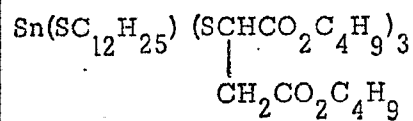
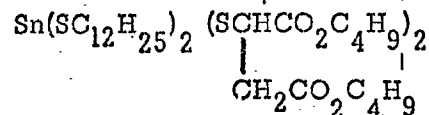
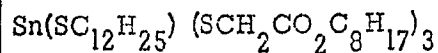
15



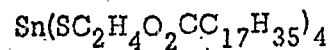
20



25

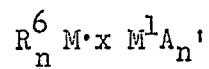


30



Los tetraquis (mercapturos) de estaño de este invento pueden prepararse convenientemente por la reacción de mercaptanos seleccionados con cloruro estánnico anhidro opcionalmente en presencia de un aceptor de HCl tal como una base inorgánica u orgánica.

El segundo componente de la composición estabilizadora de este invento es un complejo orgánico sobrealcalinizado de una base de metal alcalino o alcalino-térreo descrito por la fórmula:



II

en la que: R^6 es un residuo de un ácido orgánico seleccionado de ácidos carboxílico, tiocarboxílico, sulfónico, sulfínico, fosfónico, fosfínico, tiofosfónico, tiofosfínico, fenólico y tiofenólico;

n y n' son 1 ó 2;

M y M^1 son metales alcalino o alcalino-térreos iguales o diferentes (metales del grupo I y IIa de la Tabla periódica);

x es un número positivo mayor que 0; y ,

A es la parte aniónica del material básico, seleccionado de OH^{-1} , CO_3^{-2} , O^{-2} , SO_4^{-2} , SO_3^{-2} , HCO_3^{-1} , S^{-2} .

El complejo orgánico está generalmente dispersado en un líquido poco volátil tal como aceite hidrocarbonado, un plastificante, un éster epoxídico o una de sus combinaciones.

La técnica fundamental para preparar dichos

complejos sobrealcalinizados implica la preparación de un jabón o sal de un ácido orgánico en presencia de una cantidad de agente neutralizante, tal como un óxido o hidróxido metálico, que da como resultado la formación de un producto estable que contiene una cantidad de metal sustancialmente en exceso de la que se requiere teóricamente para reemplazar los hidrógenos ácidos del ácido orgánico; por ejemplo, ácido carboxílico, fenólico, sulfónico, sulfínico, etc., empleados como material de partida. Generalmente, el exceso estequiométrico del metal para los complejos sobrealcalinizados es al menos un equivalente, como se prefiere actualmente, pero puede variar de aproximadamente 0,1 a 30 equivalentes. También, el producto de reacción puede tratarse con un gas ácido (por ejemplo, CO₂) para reducir la basicidad libre del complejo. (La basicidad libre es considerada como la cantidad de base de metal que es valorable a un pH de aproximadamente 8; mientras que, la basicidad total del complejo es valorable a un pH de aproximadamente 3).

Descripciones detalladas de estos complejos orgánicos sobrealcalinizados y los métodos por los que se preparan están descritos en las patentes de Estados Unidos siguientes:

2.616.904	2.616.905	2.616.906	2.616.911
2.616.924	2.616.925	2.617.049	2.695.910
2.723.234	2.767.209	2.777.874	2.798.852
2.839.470	2.883.340	2.915.517	2.959.551
2.968.642	2.971.014	2.989.463	3.001.981
3.027.325	3.108.960	3.147.232	3.172.855
3.194.823	3.232.883	3.242.079	3.242.080
3.256.186	3.274.135	3.350.308	

Las descripciones de estas patentes que se refieren a complejos orgánicos sobrealcalinizados y los métodos para su fabricación se incorporan en la presente memoria como anterioridad.

5 Como se ha recogido en la patente de EE.UU. Nº 3.764.571, los ácidos sobrealcalinizados en los que el ácido es un ácido de fósforo, un ácido de tiofósforo, una combinación de ácido de fósforo-ácido de azufre, y ácido de azufre preparado a partir de poliolefinas están
10 descritos en las patentes de EE.UU. Nºs 2.883.340, 2.915.517, 3.001.981, 3.108.960 y 3.232.883. Los fenatos sobrealcalinizados están descritos en la patente de EE.UU. 2.959.551 mientras que las cetonas sobrealcalinizadas se encuentran en la patente de EE.UU. 2.798.852: Una variedad de materiales sobrealcalinizados derivados de compuestos
15 polares orgánicos básicos y neutros no tautómeros, libres de metal, solubles en aceite tales como ésteres, aminas, amidas, alcoholes, éteres, sulfuros, sulfóxidos y similares están descritos en las patentes de EE.UU. 2.968.642,
20 2.971.014 y 2.989.463. Otra clase de materiales que pueden sobrealcalinizarse son los hidrocarburos alifáticos, nitro-sustituidos, solubles en aceite, particularmente las poliolefinas nitro-sustituidas tales como polietileno, polipropileno, poliisobutileno, etc. Los materiales de
25 este tipo están ilustrados en la patente de EE.UU. número 2.959.551. De igual modo, puede sobrealcalinizarse el producto de reacción soluble en aceite de alcoholén-poliaminas tales como propilen-diamina o propilen-diamina alcohilada en N con formaldehído o un compuesto que produce formaldehído (por ejemplo paraformaldehído). Otros com-

puestos adecuados para la sobrealcalinización están descritos en las patentes antes citadas o de otra forma son bien conocidos en la técnica.

5 Una clase de materiales orgánicos particularmente adecuados, cuyo residuo puede formar el grupo R^6 de la fórmula anterior para el complejo orgánico sobrealcalinizado incluye ácidos orgánicos solubles en aceite, preferiblemente aquellos que contienen al menos 12 átomos de carbono alifáticos, aunque los ácidos pueden contener
10 tan poco como 8 átomos de carbono alifáticos, si la molécula ácido incluye un anillo aromático tal como fenilo, naftilo, etc. Los ácidos orgánicos representativos están descritos e identificados con detalle en las patentes antes citadas. Particularmente, las patentes de EE.UU.
15 2.616.904 y 2.777.874 describen una variedad de ácidos orgánicos muy adecuados. Por razones de economía y comportamiento, son particularmente adecuados los ácidos carbóxicos, sulfónicos y fenólicos solubles en aceite.

Dentro del grupo de ácidos carboxílico, sulfónico y fenólico sobrealcalinizados, son especialmente
20 adecuados los ácidos benceno y naftaleno petro-sulfónicos (incluyendo sus formas hidrogenadas) mono-, di- y tri-alcoholados sobrealcalinizados con bario y calcio, ácidos grasos superiores y fenoles alcoholados. Los ácidos petro-sulfónicos son una clase de materiales muy conocida
25 que han sido empleados como materiales de partida para preparar productos sobrealcalinizados desde el comienzo de las técnicas de sobrealcalinización como está ilustrado por las patentes anteriores.

30 Los complejos orgánicos sobrealcalinizados

empleados en los sistemas estabilizadores del invento contienen generalmente desde aproximadamente 10 a aproximadamente 70% en peso de componentes que contienen metales. La naturaleza exacta de estos componentes que contienen metales no es conocida. Además, los complejos orgánicos sobrealcalinizados pueden estar en forma no Newtoniana coloidal como se ha revelado y descrito en la patente de EE.UU. n.º 3.384.586 en contraste con los sistemas homogéneos de una fase. Sin embargo, esto depende de las condiciones de reacción y la elección de los reaccionantes al preparar los materiales sobrealcalinizados. Algunas veces están presentes en el producto contaminantes insolubles. Estos contaminantes son normalmente materiales básicos sin reaccionar tal como óxido de calcio, óxido de bario, hidróxido de calcio, hidróxido de bario u otros materiales básicos de metales empleados como reaccionantes para preparar el material sobrealcalinado. Sin embargo, ha de entenderse, que la eliminación de estos contaminantes no es absolutamente esencial para la realización de este invento.

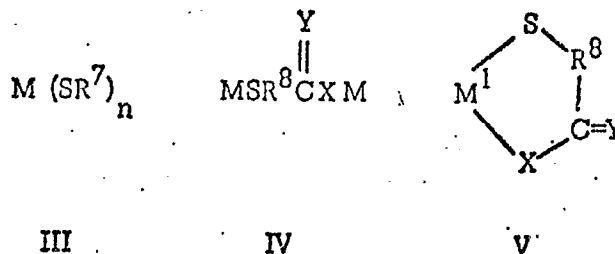
Los compuestos de metales empleados para preparar los complejos sobrealcalinizados orgánicos son las sales básicas de metales del Grupo I y del Grupo II-a de la Tabla periódica tal como Na, K, Ca, Ba, Mg y Sr. La parte aniónica de la sal puede ser hidroxilo, óxido, carbonato, bicarbonato, sulfito, sulfuro, sulfato, como se ha descrito en las patentes antes citadas.

Los complejos orgánicos sobrealcalinizados preferidos son los sobrealcalinizados con CaCO_3 y BaCO_3 ; especialmente preferido es BaCO_3 .

La composición estabilizadora de este inven-

to puede emplearse en un intervalo de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 10 phr (es decir, partes en peso por 100 partes) de resina halogenada. El intervalo preferido es aproximadamente 0,25 a aproximadamente 5,0 phr.

Las sales de metales alcalinos y metales alcalino-térreos de mercaptanos y mercapto-ácidos que pueden incorporarse en la composición de este invento están descritas en la solicitud de patente de EE.UU. pendiente serie número 799.862 presentada el 23 de Mayo de 1.977 que se incorpora en la presente memoria como anterioridad. La solicitud antes mencionada describe las sales de metales por las fórmulas:



en las que: M es un metal del Grupo IA (un metal alcalino, en cuyo caso $n=1$) o un metal del grupo IIA (un metal alcalino-térreo, en cuyo caso $n=2$); M^1 es un metal del grupo IIA; R^7 es un radical hidrocarbonado (tal como alcoholo, cicloalcoholo, arilo o alcoholo-arilo mixto) de 1-22 átomos de carbono, opcionalmente sustituido por halógeno, $-\text{XH}$, $-\text{XR}^5$, $-\text{X}-\overset{\text{Y}}{\parallel}\text{CR}^5$, o $-\overset{\text{Y}}{\parallel}\text{CXR}^5$ en las que R^5 es un grupo alcoholo, alqueno, cicloalcoholo,

arilo, o alcohilo-arilo mixto de 1-20 átomos de carbono;

X e Y se seleccionan independientemente de O y S;

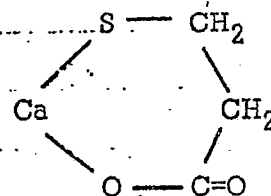
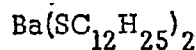
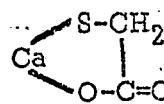
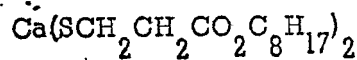
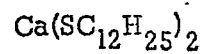
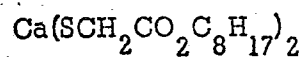
y R^8 es un grupo de unión de hidrocarburo de 1-5 átomos de carbono (que puede ser parte de una estructura cíclica) y estar opcionalmente sustituido por halógeno,

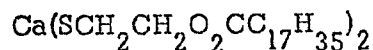
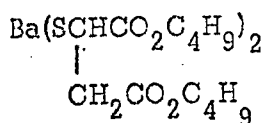
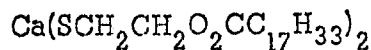
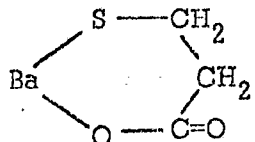
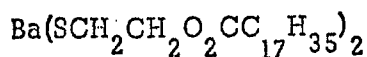
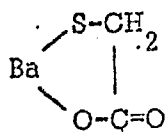
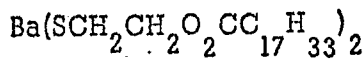
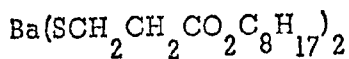
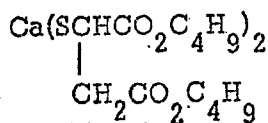
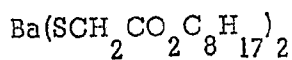
$-XH$, $-XR^5$, $-X-\overset{Y}{\parallel}CR^5$, o $-\overset{Y}{\parallel}CXR^5$, en donde R^5 es como se ha descrito antes.

En la preparación de los compuestos de estructura V podrían formarse sales lineales "polímeras" de la misma fórmula empírica y estas mezclas son utilizables y están incluidas en este invento.

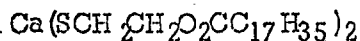
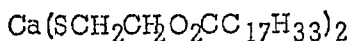
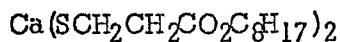
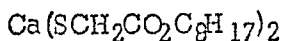
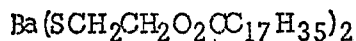
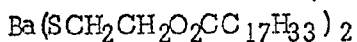
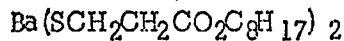
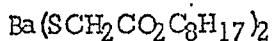
Las composiciones que contienen más de un metal, y las composiciones que tienen grupos R mixtos, son también utilizables y parte de este invento.

Las sales metálicas de mercaptanos o mercaptoácidos preferidas que se emplean opcionalmente en este invento son las sales de metales alcalino-térreos:





Especialmente preferidas debido a su superior comportamiento son las sales de bario y calcio siguientes:



Los tres componentes se emplean generalmente en las cantidades en porcentaje en peso siguientes:

% en peso

	20-80	tetraquis (mercapturo) de estaño
	20-80	complejo orgánico sobrealcalinizado de una base de metal alcalino o alcalino-térreo
5	0-50	sal de metal alcalino o alcalino-térreo de un mercaptano o un mercaptoácido.

100

Los intervalos de porcentaje en peso preferidos son los siguientes:

% en peso

	25-70	tetraquis (mercapturo) de estaño.
	20-80	complejo orgánico sobrealcalinizado de una base de metal alcalino o alcalino-térreo.
15	0 ó 5-40	sal de metal alcalino o alcalino-térreo de un mercaptano o un mercaptoácido

100.

Como se ha descrito en la patente de EE.UU. 3.925.309, las nuevas composiciones estabilizadoras de este invento pueden emplearse con resinas de vinilo y vinilideno que contienen halógeno en las que el halógeno está directamente unido a los átomos de carbono.

Como resina de halógeno puede emplearse polietileno clorado que tiene de 14 a 75%, por ejemplo 27% de cloro en peso, poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), poli(bromuro de vinilo), poli(fluoruro de vinilo), poli(fluoruro de vinilideno), copolímeros de cloruro de vinilo con 1 a 90%, preferiblemente 1 a 30% de un material etilénicamente insaturado copolimerizable por ejemplo

5 acetato de vinilo, butirato de vinilo, benzoato de vinilo, cloruro de vinilideno, fumarato de dietilo, maleato de dietilo, otros fumaratos y maleatos de alcoholilo, propionato de vinilo, acrilato de metilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de butilo y otros acrilatos de alcoholilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo y otros metacrilatos de alcoholilo, alfa-cloroacrilato de metilo, estireno, tricloroetileno, éteres vinílicos, tales como éter de vinil-etílico, éter de vinil-cloroetilico y éter de vinil-fenilico, vinil-cetonas tales como vinil-metil-cetona y vinil-fenil-cetona, 1-fluoro-1-cloroetileno, acrilonitrilo, cloroacrilonitrilo, diacetato de alilideno y diacetato de cloroalilideno. Los copolímeros típicos incluyen cloruro de vinilo-acetato de vinilo 10 (96:4 vendido comercialmente como VYNW), cloruro de vinilo-acetato de vinilo (87:13); cloruro de vinilo-acetato de vinilo-anhídrido maleico (86:13:1), cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno (95:5), cloruro de vinilo-fumarato de dietilo (95:5), cloruro de vinilo-tricloroetileno (95:5), 15 cloruro de vinilo-acrilato de 2-etilhexilo (80:20).

20 Preferiblemente la resina es una resina de haluro de vinilo, específicamente, una resina de cloruro de vinilo.

25 La composición estabilizadora del presente invento puede incorporarse a la resina por mezcla en un molino o mezclador apropiados o por cualquiera de los otros métodos bien conocidos que proporcionan una distribución uniforme en las composiciones de resina. Así, la mezcla puede realizarse moliendo en rodillos a 100°-160°C.

30 Además de los nuevos estabilizadores pueden

también incorporarse a la resina aditivos convencionales tales como plastificantes, estabilizadores convencionales, antioxidantes, pigmentos, cargas, tintes, agentes absorbentes de la luz ultravioleta, agentes densificantes y similares como se ha identificado y en las cantidades recogidas en la patente de EE.UU. nº 3.925.309.

Este invento se entenderá más por referencia a los Ejemplos siguientes que sirven para ilustrar, pero no limitar, el invento.

Ejemplo - 1 Preparación de tetraquis (tioglicolato de isooctilo) de estaño

A una mezcla de 81,7 g (0,4 moles) de tioglicolato de isooctilo y 26,1 g (0,1 mol) de cloruro estánnico anhidro disuelto en 250 ml de hexano, se añade una solución de 40,5 g (0,4 moles) de trietilamina en 100 ml de hexano. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 3 horas y se filtra a continuación. El filtrado se concentra a presión reducida dando 81,0 g (rendimiento del 87,0%) de producto. Los datos infrarrojos están de acuerdo con la estructura asignada.

Análisis: Calculado para $C_{40}H_{76}O_8S_4Sn$: C, 51,6; H, 8,22;
S, 13,8; Sn, 12,7

Encontrado: C, 52,6; H, 8,37; S, 13,6; Sn, 11,4

Ejemplo 2 - Preparación de tris(tioglicolato de isooctilo)-mono (butil-mercapturo) de estaño

Siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, excepto que se emplea una mezcla de 9,01 g (0,1 mol) de n-butil-mercaptano y 61,3 g (0,3 mol) de tioglicolato de isooctilo en lugar del tioglicolato de isooctilo,

se obtienen 74,5 g del producto (rendimiento del 91,0%). Los datos infrarrojos están de acuerdo con la estructura asignada.

Análisis Calculado para $C_{34}H_{60}O_6S_4Sn$: C, 49,9; H, 8,13;
S, 15,7; Sn, 14,5

Encontrado: C, 50,2; H, 8,29; S, 15,0; Sn, 13,0

Ejemplo 3 - Preparación de bis(tioglicolato de isooctilo)-bis-(butilmercapturo) de estaño

Siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, excepto que se emplea una mezcla de 18,0 g (0,2 mol) de n-butil-mercapturo y 40,9 g (0,2 mol) de tioglicolato de isooctilo en lugar del tioglicolato de isooctilo, se obtienen 53,1 g del producto (rendimiento del 75,4%). Los datos infrarrojos están de acuerdo con la estructura asignada.

Análisis Calculado para $C_{28}H_{56}O_4S_4Sn$: C, 47,8; H, 8,02;
S, 18,2; Sn, 16,9

Encontrado: C, 48,3; H, 8,03; S, 17,5; Sn, 15,4

Ejemplo 4 - Preparación de una dispersión de carbonato de bario (complejo orgánico sobrealcalinizado)

En un matraz de fondo redondo de 3 bocas equipado con un agitador mecánico, una trampa colectora Dean-Stark, y un tapón, se calienta a 150°C una mezcla gitada de 57 g de poliisobutileno nitrado, 133 g de un aceite parafínico ligero; 50 g de alcohol isooctílico; 60,8 g (0,28 equivalentes) de p-nonilfenol; y 138,7 g (1,6 equivalentes) de hidróxido de bario monohidratado y se mantiene a esta temperatura durante 5 horas para separar el agua. Después de esto, la mezcla de reacción se satura de gas con dióxido de carbono a un caudal de 19 g/h durante tres horas a 150°C.

El alcohol isoocílico y el exceso de agua se separan luego a vacío y el producto se filtra. El rendimiento del producto, una solución viscosa oscura, es 341,3 g (84,5%).

Teórico: Ba, 27,7%; CO_3^{-2} , 10,0%

Encontrado: Ba, 23,1%; CO_3^{-2} , 8,45%

Ejemplos 5 - 18

En los Ejemplos siguientes, se emplea una formulación de tubería de una rosca normalizada que contiene 100 partes en peso de un homopolímero de poli(cloruro de vinilo) (VC 100 PM, Borden Chemical Co); 3,0 partes en peso de un coadyuvante de tratamiento que es un polímero acrílico que consiste en 90% de metacrilato de metilo y 10% de acrilato de etilo (K-120N, Rohm and Haas Co.); 0,5 partes en peso de una cera de parafina (Rosswax 165, F.B. Ross Co); 0,2 partes en peso de una cera de éster parcialmente saponificado (cera OP, American Hoechst Co.); 1,4 partes en peso de estearato de calcio; 2,0 partes en peso de dióxido de titanio; y estabilizador como se ha indicado (todas las cantidades son partes en peso). Las mezclas de resina son mezcladas en seco en un mezclador comercial Waring y su estabilidad al calor dinámica determinada en un plastógrafo Brabender empleando una carga de 67,5 g, una temperatura de almacenamiento de 213°C, y una velocidad de cabezal de mezcla de 40 rpm. La estabilidad al calor dinámica (tiempo de fallo) de la mezcla de polímeros se define como el número de minutos desde el momento de la fusión del polímero hasta el comienzo de la degradación.

TABLA I

Ejemplo nº	Partes	Estabilizador	Fallo (minutos)
5		Ninguno	7
6	1,5	Bis(tioglicolato de isoocctilo) de dibutilestaño	21
7	1,5	Tetraquis(tioglicolato de isoocctilo) de estaño	4
8	0,75	Tetraquis(tioglicolato de isoocctilo) de estaño	3
9	0,75	Complejo sobrealcalinizado de BaCO ₃	4
10	1,2 0,3	Tetraquis(tioglicolato de isoocctilo) de estaño Complejo sobrealcalinizado de BaCO ₃	16
11	0,75 0,75	Tetraquis(tioglicolato de isoocctilo) de estaño Complejo sobrealcalinizado de BaCO ₃	22
12	1,5	Tris(tioglicolato de isoocctilo)mono(butilmercapturo) de estaño	3
13	1,2 0,3	Tris(tioglicolato de isoocctilo)mono(butil-mercapturo) de estaño Complejo sobrealcalinizado de BaCO ₃	15
14	0,75 0,75	Tris(tioglicolato de isoocctilo)mono(butilmercapturo) de estaño Complejo sobrealcalinizado de BaCO ₃	20
15	1,5	Bis(tioglicolato de isoocctilo)bis(butilmercapturo) de estaño	4

TABLA 1 (Cont.)

Ejemplo nº	Partes	Estabilizador	Fallo (minutos)
16	1,2 0,3	Bis(tioglicolato de isoocilo)bis(butilmercapturo) de estaño Complejo sobrealcalinizado de BaCO ₃	16
17	0,75 0,75	Bis(tioglicolato de isoocilo)bis(butilmercapturo) de estaño Complejo sobrealcalinizado de BaCO ₃	21
18	0,75 0,60 0,15	Tetraquis(tioglicolato de isoocilo) de estaño Complejo sobrealcalinizado de BaCO ₃ Bis(tioglicolato de isoocilo) de bario	20

Estos resultados demuestran el efecto sinérgico acusado e inesperado que resulta de la combinación del Tetraquis(mercapturo) de estaño con un complejo sobrealcalinizado.

5 Ejemplos 19-23

Los Ejemplos del efecto ventajoso que tienen las sales de metales alcalino-térreos de mercapturos sobre el comportamiento de la inhibición del color de la composición estabilizadora se dan en la Tabla 2. Los ensayos del comportamiento son como los descritos para los Ejemplos 10 5-18 excepto que se retiran muestras del Brabender a intervalos de 3 minutos. La decoloración de la muestra se clasifica visualmente y se describe, de acuerdo con las abreviaturas siguientes.

15

<u>Color</u>	<u>Grados</u>
G - Gris	L - Ligero
R - Rosa	P - Pálido
B - Blanco	M - Muy
A - Amarillo	

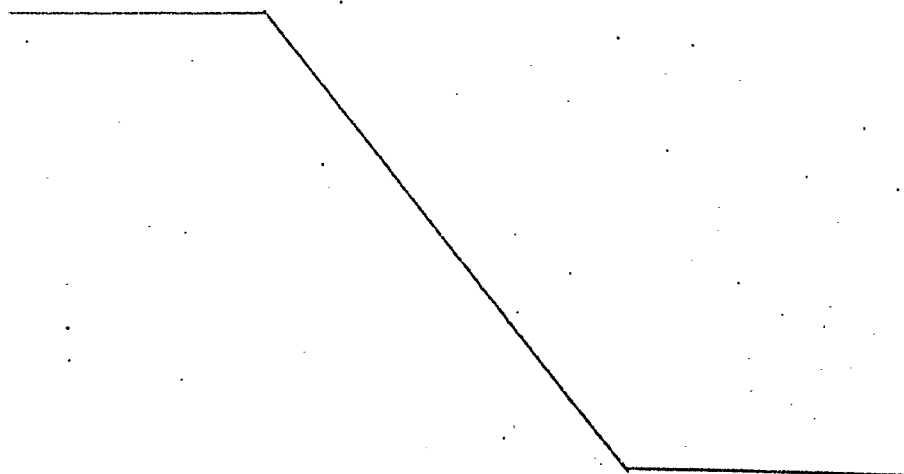


TABLA 2

Ejemplo nº	Partes	Estabilizador	Tiempo (minutos)				
			3	6	9	12	15
19	-	Ninguno	R	G	-	-	-
20	1,5	Bis(tioglicolato de isoocctilo) de dibutilestano	B	B	B	AMP	AL
21	1,5	Tetraquis(tioglicolato de isoocctilo) de estano	G	-	-	-	-
22	1,2 0,3	Tetraquis(tioglicolato de isoocctilo) de estano Complejo sobrealcalinizado de BaCO ₃	B	B	AMP	AMP	G
23	1,0 0,25 0,25	Tetraquis(tioglicolato de isoocctilo) de estano Complejo sobrealcalinizado de BaCO ₃ Bis(tioglicolato de isoocctilo) de bario	B	B	B	AMP	G

REIVINDICACIONES

1

5 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 siguientes:

10 1ª.- Un procedimiento para preparar una composición estabilizadora para resinas que contienen halógeno, cuyo procedimiento comprende las operaciones de a) preparar un tetraquis(mercapturo) de estaño con cuatro enlaces Sn-S mediante la reacción de cloruro estánnico anhídro con un alcohol-mercaptano, un cicloalcohol-mercaptano, 15 un aril-mercaptano o un alcohol-aril-mercaptano mixto que tiene de 1 a 22 átomos de carbono, opcionalmente sustituidos con un sustituyente seleccionado de entre halógeno, -XH, -XR, $\overset{Y}{\underset{|}{C}}-R$, $\overset{Y}{\underset{|}{X}}-CR$ y $\overset{Y}{\underset{|}{C}}XR$, en donde R es un grupo alcohilo, alquenoilo, cicloalcohilo, arilo o alcohilo-arilo mixto que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y tanto X como Y se seleccionan de entre oxígeno y azufre, llevándose a cabo opcionalmente dicha reacción en presencia de un 20 aceptador de ácido clorhídrico; b) preparar un complejo orgánico sobrealcalinizado de una base de metal alcalino o alcalino-térreo mediante la reacción de un óxido o hidróxido de metal alcalino o alcalino-térreo con una deficiencia estequiométrica de un ácido carboxílico, sulfónico o fenólico y tratando luego el producto resultante con un gas ácido, tal como dióxido de carbono, y formando el producto resultante a manera de una suspensión coloi-

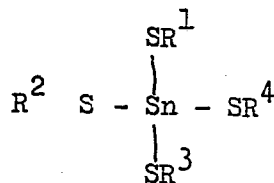
25

30

1 dal en aceite mineral; y c) mezclar de aproximadamente 20
 a aproximadamente 80% en peso de dicho tetraquis(mercap-
 5 turo) de estaño con aproximadamente 80 a aproximadamente
 20% en peso de dicho complejo orgánico sobrealcalinizado
 de una base de metal alcalino o alcalino-térreo.

10 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación
 1ª, en el que se incorpora adicionalmente en la composi-
 ción de aproximadamente 1 a aproximadamente 50%, basado
 en el peso de la composición, de una sal de metal alcali-
 no o alcalino-térreo de un mercaptano o un mercaptoácido.

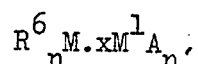
3ª.- Un procedimiento según la reivindicación
 1ª, en el que dicho tetraquis(mercapturo) de estaño tiene
 la fórmula:



15 en la que R¹, R², R³ y R⁴ son radicales hidrocarbonados
 que tienen de 1 a 22 átomos de carbono y se seleccionan
 independientemente del grupo que consiste en alcoholo, -
 20 cicloalcoholo, arilo, alcoholo-arilo mixto y dichos radi-
 cales hidrocarbonados que tienen un sustituyente seleccio-
 nado del grupo que consiste en halógeno, -XH, -XR⁵, - -
 25 $\begin{array}{c} \text{Y} \\ || \\ -\text{CR}^5 \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{Y} \\ || \\ -\text{X}-\text{CR}^5 \end{array}$ y $\begin{array}{c} \text{Y} \\ || \\ -\text{C}-\text{XR}^5 \end{array}$, en las que R⁵ es un radical hidro-
 carbonado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y se se-
 lecciona del grupo que consiste en alcoholo, alqueno, -
 30 cicloalcoholo, arilo y alcoholo-arilo mixto, y X e Y son
 14019

1 independientemente bien oxígeno o azufre.

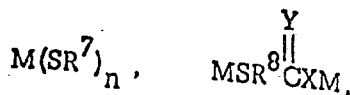
4ª.- Un procedimiento según la reivindicación
3ª, en el que el complejo orgánico sobrealcalinizado de
una base de metal alcalino o alcalino-térreo tiene la fór-
5 mula:



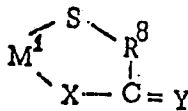
10 en la que R⁶ es un residuo de un ácido orgánico seleccio-
nado del grupo que consiste en ácido carboxílico, tiocar-
boxílico, sulfónico, sulfínico, fosfónico, fosfínico, tio-
fosfónico, tiofosfínico, fenólico y tiofenólico; n y n'
son independientemente 1 ó 2; M y M' se seleccionan inde-
15 pendientemente del grupo que consiste en metales alcali-
nos y alcalino-térreos; x es un número positivo mayor que
cero; y A es un anión del material base seleccionado del
grupo que consiste en OH⁻¹, CO₃⁻², SO₄⁻², SO₃⁻², HCO₃⁻¹
y S⁻².

20 5ª.- Un procedimiento según la reivin-
dicación 4ª, en el que se incorpora adicionalmente en la
composición desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente
50%, basado en el peso de la composición, de una sal de
metal alcalino o alcalino-térreo de un mercaptano o un --
25 mercaptoácido que tiene una de las fórmulas siguientes:

1



5



10

en las que M es un metal alcalino o alcalino-térreo; M^1 es un metal alcalino-térreo; n es 1 cuando M es un metal alcalino y n es 2 cuando M es un metal alcalino-térreo; R^7 es un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 22 átomos de carbono y se selecciona del grupo que consiste en alcohol, cicloalcohol, arilo, alcohol-arilo mixto y -- dicho radical hidrocarbonado que tiene un sustituyente se

15

leccionado del grupo que consiste en halógeno, $-XH$, $-XR^5$, $\overset{Y}{\parallel} CR^5$, $-X \overset{Y}{\parallel} CR^5$ y $\overset{Y}{\parallel} CR^5$ en las que R^5 es como se ha descrito en la reivindicación 3ª, X e Y son independientemente oxígeno o azufre; R^8 es un grupo de unión de hidrocarburo divalente que tiene de 1 a 5 átomos de carbono o dichos grupos de unión de hidrocarburos que tienen un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en halógeno, $-XH$, $-XR^5$, $-X \overset{Y}{\parallel} CR^5$ y $\overset{Y}{\parallel} CR^5$ en las que R^5 , X e Y son como se han descrito antes.

20

25

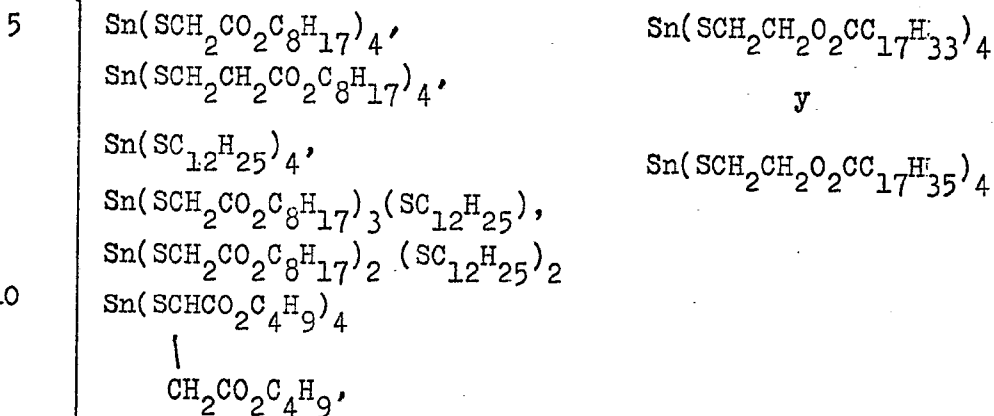
6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª, en el que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en $-C_4H_9$, $-C_{12}H_{25}$, $-CH_2CO_2R^5$, $-CH_2CH_2CO_2R^5$ y $-(CH_2)_zO_2CR^5$ en las que R^5 es como se ha descrito en la reivindicación 3ª, y z es un número entero

30

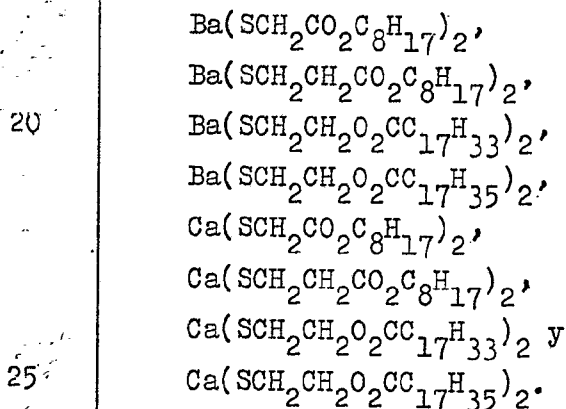
14019

1 de 1 a 3.

7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª, en el que el tetraquis(mercapturo) de estaño se selecciona del grupo que consiste en:



8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 7ª, en el que el complejo orgánico sobrealcalinizado se sobrealcaliniza con BaCO_3 o CaCO_3 y la sal de metal alcalino-térreo de un mercaptano o mercaptoácido se selecciona del grupo que consiste en:



9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la composición obtenida está destinada a ser dispersada en una resina halogenada.

10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que la composición obtenida está destinada

30

14019

1 a ser dispersada en una resina halogenada.

11ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª, en el que la composición obtenida está destinada a ser dispersada en una resina de poli(cloruro de vinilo).

5

12ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª, en el que la composición obtenida está destinada a ser dispersada en una resina de poli(cloruro de vinilo).

10

13ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION ESTABILIZADORA PARA RESINAS QUE CONTIENEN HALOGENO".

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

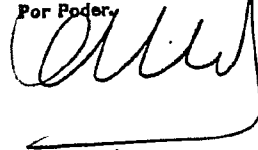
Esta Memoria consta de veintisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

15

Madrid, 15.ENE.1979

P.A.

Fernando de Elzaburu
Por Poder



RECEIVED
SECRETARIADO
DE
ESTADOS
UNIDOS

20

SECRETARIADO
DE
ESTADOS
UNIDOS

25

SECRETARIADO
DE
ESTADOS
UNIDOS

30

14019

JMS