



Concedido el Registro de ⁽¹⁹⁾ ~~ES~~ ⁽²¹⁾
con los datos que figuran en el pro-
cedimiento de descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

NUMERO
47067-1
FECHA DE PRESENTACION
9 JUN. 1978

(10) A2

CERTIFICADO DE ADICION

(60) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
805.372	10 de junio de 1.977	EE. UU. de A.
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(61) PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA
	Co 8 L	
(64) TITULO DE LA INVENCIÓN		
Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal no. 449.391, concedida el 2 de mayo de 1.977, por PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE COMPOSICIONES PARA LA ESTABILIZACION TERMICA DE RESINAS DE HALURO DE VINILO.		
(71) SOLICITANTE (S)		
DART INDUSTRIES INC.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
W. 115 Century Road, Paramus, New Jersey 07652, EE. UU. de A.		
(72) INVENTOR (ES)		
Dale Jay Dieckmann.		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.		

Ya se han propuesto mercaptidas de antimonio como estabilizadores para resinas de haluro de vinilo para proteger las contra la degradación por calor durante el moldeo y conformado de la resina en artículos útiles. Patentes de la técnica anterior que describen tales compuestos orgánicos de antimonio conteniendo azufre y su utilidad como estabilizadores, incluyen las patentes USA Nos. 2.680.726; 2.684.956; 3.340.285; 3.399.220; 3.466.261 y 3.530.158. Sin embargo, y en la técnica comercial anterior, las mercaptidas de antimonio no se han utilizado ampliamente como estabilizadores debido a varios inconvenientes incluyendo, por ejemplo su propensidad a exudar del artículo plástico de PVC moleado o conformado, costos o ausencia de otras ventajas asociadas con su empleo que pudieran preponderar tales inconvenientes. La Patente USA No. 3.887.508 está dirigida a mejoras en la utilización de compuestos orgánicos de antimonio conteniendo azufre en combinación con carbóxilatos metálicos. Como se describe en la Patente USA No. 3.887.508, la utilidad y eficacia de tales compuestos de antimonio se mejora en la estabilización térmica de resinas de haluro de vinilo en un grado inesperado. Sin embargo, se ha observado que tales compuestos de antimonio, que son normalmente líquidos, tienden a deteriorarse o a inestabilizarse en el almacenamiento.

La patente principal No 449.391 está relacionada con mejoras adicionales en los sistemas estabilizadores de resinas de haluro de vinilo, a base de compuestos orgánicos de antimonio conteniendo azufre. Esta patente principal, en uno de sus aspectos, proporciona composiciones sinérgicas de estabilización térmica, a base de tales compuestos de antimonio, como estabilizadores, y fenoles orto-dihídricos. Según otra de sus

características significativas, se proporcionan compuestos de antimonio conteniendo azufre orgánico, que son líquidos y estables en almacenamiento a temperatura ambiente. Dichas composiciones líquidas y estables se formulan fácilmente en sistemas de resinas de haluros de vinilo y ofrecen sistemas de resinas estabilizados térmicamente de modo sinérgico, con una resistencia mejorada tanto a la decoloración prematura como a la degradación térmica debido al tiempo de los plásticos moldeados.

Se ha encontrado que los compuestos de antimonio conteniendo azufre orgánico pueden hacerse estables en el almacenamiento con ciertos fenoles dihidríticos.

Esta invención amplía adicionalmente las composiciones líquidas de antimonio que pueden hacerse estables en el almacenamiento o en su utilización bajo condiciones ambientes, por adición a las mismas de un compuestos fenólico.

Por ejemplo, los compuestos líquidos de antimonio, conteniendo azufre orgánico, incluyendo ésteres de mercaptoácidos de antimonio, tienden a deteriorarse tras el reposo. Dicha deterioración se observa por la formación y/o precipitación de sólidos en los compuestos líquidos. Las razones exactas de este fenómeno de deterioración se desconocen. Sin embargo, los líquidos heterogéneos resultantes no solo incrementan los problemas de medir y mezclar los compuestos de antimonio con las resinas de haluro de vinilo para estabilización, sino que hablando prácticamente, la heterogeneidad causa una apariencia disoluta que reduce la venta en el mercado de los estabilizadores de antimonio. Según esta invención, los compuestos líquidos de antimonio se hacen estables en almacenamiento a temperatura ambiente, mediante la incorporación de un componente fenólico tal como un fenol orto-dihídrico.

Existen ciertas relaciones en peso, generalmente preferidas, de los compuestos de antimonio que contienen azufre orgánico con respecto a un fenol particular al objeto de conseguir estabilidad. Estas relaciones serán evidentes a partir de los siguientes ejemplos operativos detallados en esta invención. Sin embargo, debe recalcar que las relaciones en peso más deseables de cada uno de los componentes esenciales de la composición de esta invención, para una aplicación particular, pueden conseguirse según las enseñanzas de esta invención. Por lo tanto, y en sus aspectos más amplios, esta invención no está limitada a las relaciones en peso de componentes. Se ha encontrado que los niveles de un fenol particular en un compuesto de antimonio conteniendo azufre orgánico particular, para conseguir una estabilidad óptima, variarán como se ejemplifica en esta memoria. Sin embargo, y en general, el fenol se combina con el compuesto de antimonio conteniendo azufre orgánico, en una cantidad de 0,1 a 20% en peso aproximadamente del compuesto de antimonio, preferiblemente entre 1 y 10% en peso aproximadamente, como se indica en la patente principal No 449.391.

Los compuestos de antimonio conteniendo azufre orgánico que son estabilizados en almacenamiento según esta invención, están caracterizados en general por tener el grupo o enlace Sb - S.

Dichos compuestos de antimonio pueden ser líquidos a temperatura normal o ambiente y en condiciones atmosféricas. Por otro lado, tales compuestos de antimonio pueden ser sólidos a temperaturas normales y pueden reblandecer o fundir a temperaturas elevadas. Por consiguiente, la estabilidad líquida bajo condiciones ambientes se puede conseguir cuando el compuesto de antimonio se encuentra en estado líquido normal, fundido

en caliente o conteniendo disolvente, a temperatura y presión ambientes, en cuya situación dichos compuestos tienden a experimentar la degradación debido a las condiciones ambientes. Según una forma más preferida, la estabilización se consigue en composiciones líquidas, que son estables en el almacenamiento a temperatura ambiente. Dichas composiciones líquidas pueden dosificarse y mezclarse fácilmente con otras composiciones y, de este modo, son de una fácil formulación, venta y empleo. Generalmente, los compuestos orgánicos de antimonio más adecuados para utilizarse en esta invención, se derivan de antimonio trivalente e incluyen mercaptidad que pueden caracterizarse por la siguiente fórmula:



en la que R representa radicales hidrocarburo o hidrocarburo sustituido, tal como los elegidos del grupo consistente en alquilo, arilo o aralquilo. Ejemplos de tales grupos son los alquilos tales como étilo, propilo, butilo, octilo, nonilo, laurilo y octadecilo; arilos y aralquilos tales como fenilo, bencilo, naftilo, xililo o feniletilo y similares. El grupo SR de la fórmula I, por ejemplo, puede ser el resto de un mercaptán o mercaptoalcohol. Según sea necesario, se pueden emplean mercaptanes alifáticos y aromáticos para formar el grupo SR. En el caso de mercaptanes adecuados, se prefieren especialmente aquellos que tienen de 8 a 18 átomos de carbono, por ejemplo decil- o dodecil-mercaptán, a causa de que los mercaptanes inferiores son inadecuados para la preparación y uso de los estabilizadores teniendo en cuenta su olor fuerte. Mercaptanes aromáticos adecuados son, por ejemplo tionaftol, alcohol tiobencílico, fenoxietilmercaptán y otros. Como ejemplos de mercaptoalcoholes adecuados, pueden mencionarse mono-

5 tiocetilenglicol, monotiopropilenglicol, tioglicerol, tiodietilenglicol y otros. Ejemplos específicos de tales mercaptidas de antimonio son trilaurilmercaptida de antimonio, trifenilmercaptida de antimonio y tribencilmercaptida de antimonio. Patentes que ejemplifican esta fórmula $Sb(SR)_3$ o una fórmula similar, así como la definición de compuestos representados por dicha fórmula, incluyen las patentes USA Nos. 2.684.956 y 3.466.261, entre otras.

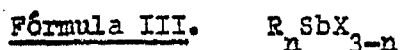
10 Los compuestos de antimonio conteniendo azufre orgánico, distintos a las mercaptidas de antimonio de la fórmula I anterior, son adecuados para utilizarse según la invención. Tales compuestos se denominan generalmente ésteres mercaptoácidos de antimonio, los cuales se pueden definir adicionalmente por la siguiente fórmula:



en la que R se elige del grupo consistente en radicales alquileo, arileno y aralquileo y R' es un grupo alquilo sustituido o insustituido, arilo o aril-alquilo mixto. Por lo tanto, R se puede derivar de los ácidos mercaptoacético, β -mercapto propiónico, tiomálico, tiosalicílico, etc. Similarmente, R' puede derivarse de decanoles, glicerol, glicol, monoésteres, alcohol dihidroabietílico, fenoxietanol, pentaeritritol, etc. Particularmente adecuados son los ésteres de mercaptoalcoholes, tales como tioglicoles, en los cuales los grupos hidroxí están esterificados por un ácido monocarboxílico saturado o insaturado, alifático, aromático o alicíclico. Ésteres de mercaptoácidos fácilmente disponibles son los ésteres de ácido tioglicólico, tales como tioglicolato de etilo, tioglicolato de iso-
25 octilo y en general los ésteres de mercaptoácidos mono y dibásicos, alifáticos y aromáticos, tales como los ésteres de áci-
30

do β -tiopropiónico, ácido tioláctico, ácido tiobutírico y ácido mercaptoláurico. Ejemplos específicos de ésteres de mercaptoácidos de antimonio incluyen tris(isooctiltioglicolato) de antimonio, tris(glicoldimercaptoacetato) de antimonio, tris(dodeciltioglicolato) de antimonio, bis(isooctiltioglicolato) de dodecilmercapto antimonio y tris(isooctil- β -mercapto propionato) de antimonio. Patentes que ejemplifican compuestos de fórmula II o de una fórmula similar, así como la definición de compuestos representados por dicha fórmula, incluyen las patentes USA Nos. 2.680.726 y 3.530.158, entre otras.

Los compuestos de antimonio que contienen azufre orgánico, que tienen el grupo Sbs representado por las fórmulas I y II, caen dentro del alcance de una caracterización más amplia ilustrada por la siguiente fórmula:



en la que R se elige del grupo consistente en grupos alquilo, alqueno, alquino, arilo, cicloalquilo, cicloalqueno y aril-alquilo mixto, y sus grupos sustituidos, en donde X se elige del grupo consistente en sulfuro (azufre) o mercaptida y n es un entero de 0 a 2. Naturalmente, otros grupos X son SR y SR'COOR' definidos por las fórmulas I y II anteriormente, en donde R del grupo SR se elige entre alquilo, arilo, aril-alquilo mixto, y grupos sustituidos de los mismos, R del grupo SR'COOR' se elige entre alqueno, arileno, aralqueno y grupos sustituidos de los mismos, R' del grupo SR'COOR' se elige entre alquilo, arilo, aril-alquilo inferior y grupos sustituidos de los mismos. Esto es también evidente, y con referencia a la Patente 3.530.158 anteriormente citada, que cuando X es divalente, por ejemplo sulfuro, el compuesto puede ser RSbX, como más adelante se ejemplifica por sulfuro de n-butil-

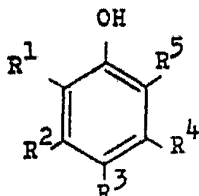
antimonio en donde n de R_n en la fórmula III es 1 y en donde n de X_{3-n} es 2. Por consiguiente, podrá apreciarse que las presentes fórmulas son solamente representativas de la clase de compuestos de antimonio que responden a las enseñanzas de esta invención. En los compuestos $R_n SbX_{3-n}$ que pueden usarse en la práctica de esta invención, R puede ser alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, alquinilo o arilo, incluyendo aquellos grupos que estén sustituidos de forma inerte. Cuando R es alquilo, éste puede incluir metilo, etilo, n -propilo, i -propilo, n -butilo, i -butilo, n -amilo, n -octilo, 2-etilhexilo, etc., así como alquilo sustituidos incluyendo feniletilo, bencilo, etc. Grupos alquenilo típicos que pueden ser usados incluyen vinilo, 2-propenilo (es decir, alilo), 1-propenilo, 1-butenilo, 2-butenilo, etc., así como grupos alquenilo sustituidos de forma inerte, tales como 4-fenilo, buteno-1-ilo, etc. Grupos cicloalquilo típicos incluyen ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, así como grupos cicloalquilo sustituidos de forma inerte, incluyendo 2-metilcicloheptilo, 3-butilciclohexilo, 3-metilciclohexilo, etc. Grupos alquinilo típicos que pueden ser usados, incluyen propin-1-ilo, propin-2-ilo, butin-1-ilo, fenetinilo, etinilo, etc. Grupos arilo típicos que pueden ser usados, incluyen fenilo, toliilo, xililo, clorofenilo, dimetilaminofenilo, etc. Cuando está presente en la fórmula III más de un radical R o X , tales grupos pueden ser iguales o diferentes. Mercaptidas típicas incluyen fenilmercaptida, laurilmercaptida, butilmercaptida o dimercaptidas incluyendo dimercaptanes alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos de los grupos R descritos aquí, etc. Compuestos específicos cuando n es 1 ó 2, incluyen dilaurilmercaptida de n -butilantimonio, sulfuro de n -butilantimonio, laurilmercaptida

de di-n-butylantimonio, laurilmercaptida de difenylantimonio, n-amylmercaptida de ditolylantimonio, benzilmercaptida de dibenzylantimonio, ciclohexylmercaptida de dialylantimonio, alilmercaptida de difenylantimonio, n-hexylmercaptida de dicyclohexylantimonio, fenylmercaptida de ditolylantimonio, 2-etilhexylmercaptida de diisopropylantimonio, n-butylmercaptida de di-p-clorofenylantimonio, etylmercaptoacetato de difenylantimonio. Patentes que ejemplifican tales compuestos de antimonio, incluyen las Patentes USA nos. 3.530.158 y 3.399.220. Cuando el grupo R es ariloxi, alquiloxi, alcariloxi, aciloxi, etc, ejemplos específicos a partir de los cuales se deriva este grupo, incluyen 2-etilhexanol, fenol, nonilfenol, xilenol, ácido 2-etilhexóico, ácido oléico, ácido láurico, ácido benzoico y similares. Naturalmente, es evidente que las mercaptidas de antimonio, mercaptoácidos de antimonio, ésteres de mercaptoácidos de antimonio, etc., no forman per se parte de esta invención y las patentes mencionadas y sus descripciones específicas describen claramente estos compuestos así como su método de producción para permitir que cualquier persona experta en la técnica pueda utilizarlos en la realización de esta invención.

Los términos "fenol" y "fenoles" se utilizan en esta invención para incluir fenoles mono o polinucleares ejemplificados por el núcleo benceno o naftaleno y las formas sustituidas de tales núcleos. Como se indica en la patente principal No. 449.391 los fenoles orto-dihídricos de tales fenoles mono o polinucleares, proporcionan composiciones líquidas estables en almacenamiento de compuestos de antimonio, a temperatura ambiente. Ejemplos específicos de tales fenoles orto-dihídricos son catecol, terc-butylcatecol y 2,3-dihidro-

xinaftaleno.

Se ha encontrado ahora que la estabilidad de tales compuestos de antimonio puede mantenerse igualmente por otros fenoles representados por la siguiente fórmula:



5 en donde R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ pueden ser hidrógeno, alquilo, arilo, hidroxilo, alcoxi, arilaxi, alcarilo, aralquilo, otros grupos sustituidos de dichos radicales arilo o alquilo y similares, a condición de que no todos sean hidrógeno; o bien pueden formar parte de un núcleo aromático o aromático alquilado como
10 en el caso cuando el núcleo fenólico es naftaleno.

Grupos alquil-sustituidos de fenoles mono o polinucleares de esta fórmula, incluyen grupos de cadena recta o ramificada C₁₋₁₂, tales como metilo, etilo, propilo, pentilo, hexilo, heptilo, dodecilo o terc-butilo, isopropilo, etc. Los fenoles actualmente más preferidos de esta invención son los derivados de catecol a causa de su mejor rendimiento y disponibilidad comercial. Pueden usarse otros fenoles dihídricos o trihídricos, y otros fenoles mono-, di- o poli-hídricos funcionalmente sustituidos. Incluidos en tales fenoles se encuentran el
15 mono-, di-, tri-isobutil o isoctil-fenol; 2,4,5-trihidroxi butirofenona; hidroxianisol butilado que consiste en una mezcla de orto- y meta-butyl-parahidroxianisol; resorcinol; 2,6-di-t-butyl-p-cresol; monobenzosto de resorcinol y salicilato de p-octilfenilo. Podrá apreciarse que pueden emplearse fenoles es-
20 pecíficos para conseguir los resultados de estabilización junto con otras ventajas, tal y como se demuestra empíricamente en
25

numerosos ejemplos operativos de esta invención, pudiéndose entender adicionalmente el alcance de la invención a la vista de la descripción detallada que aquí se expone.

5 Los principios de esta invención y sus parámetros operativos podrán entenderse adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos detallados que sirven para ilustrar los tipos de materiales específicos y sus cantidades tal y como se utilizan en la estabilización de compuestos de antimonio según esta invención. Estos ejemplos han de ser considerados como ejemplificativos de esta invención y no como limitativos de la misma, especialmente a la vista de la amplia descripción de la entidad solicitante de los principios de esta invención.

10 En los ejemplos de las siguientes Tablas I y II, se mezclan diversas combinaciones de un compuestos de antimonio conteniendo azufre orgánico y un fenol, para formar una composición líquida, sobre una base de partes en peso. Todas las cantidades de los componentes se ofrecen en porcentaje en peso, o tal y como se indica simplemente por el símbolo "%". Los fenoles se incorporan en un tris-isooctiltioglicolato de antimonio líquido (ATG) sobre la base de 0,1 a 20% en peso aproximadamente del compuesto de antimonio tal y como se indica en las Tablas. Las estabilidades de las mezclas resultantes de ATG y t-butilcatecol (TBC) o de ATG e hidroxianisol butilado (BHA) se determinan a temperatura y presión normal (20-25°C y presión atmosférica), tal y como se indica en las Tablas I y II, respectivamente, en botellas abiertas.

TABLA I

% TBC	TIEMPO				
	1 día	1 semana	2 semanas	3 semanas	4 semanas
0	claro	claro	brumoso	brumoso	brumoso
0,1	claro	claro	claro	claro	claro
0,5	claro	claro	claro	claro	claro
1,0	claro	claro	claro	claro	claro
20,0	claro	claro	claro	claro	claro

TABLA II

% BHA

	1 día	3 días	1 semana	2 semanas	3 semanas	4 semanas	5 semanas	6 semanas	7 semanas	8 semanas
0	claro	sl. brumoso	sl. brumoso	brumoso	brumoso	brumoso	opaco	opaco	opaco	opaco
5.0	claro	v.sl. brumoso	v.sl. brumoso	sl. brumoso	sl. brumoso	sl. brumoso	sl. brumoso	sl. brumoso	sl. brumoso	claro
3.0	claro	claro	claro	claro	v.sl. brumoso	v.sl. brumoso	v.sl. brumoso	v.sl. brumoso	v.sl. brumoso	claro
2.0	claro	claro	claro	claro	claro	claro	claro	claro	claro	claro
1.0	claro	claro	claro	claro	claro	claro	claro	claro	claro	v.sl. brumoso
0.5	claro	claro	claro	claro	claro	claro	claro	claro	claro	v.sl. brumoso
0.3	claro	claro	claro	claro	claro	claro	claro	claro	claro	v.sl. brumoso
0.1	claro	claro	claro	claro	claro	claro	claro	claro	sl. brumoso	v.sl. brumoso

En las Tablas, el término "claro" significa un líquido transparente homogéneo; el término "v. sl. brumoso" significa una cantidad muy menor de apariencia de partículas insolventes; el término "sl. brumoso" y el término "brumoso" respectivamente significan una mayor apariencia insolvente; y el término "opaco" significa pérdida de transparencia. De este modo, y como puede apreciarse en ambas Tablas, a temperatura ambiente y atmósfera normal, el compuesto de antimonio líquido sin modificar desarrolla una apariencia brumosa y llega a ser opaco tras reposar durante varias semanas. En presencia de cantidades menores de t-butilcatecol, no se observa deterioración alguna (vease Tabla I). La respuesta estabilizante de TBC parece ser lineal al aumentar las cantidades. Sin embargo, la Tabla II demuestra que la respuesta estabilizante de hidroxí-anisol butilado (BHA) no es totalmente lineal. En su lugar, y si bien se observan mejoras al variar las cantidades desde 0,1 a 5%, se retiene una claridad completa durante todo el periodo de 8 semanas con una cantidad de 0,3 a 2% aproximadamente de BHA.

Se llevaron a cabo igualmente ensayos de estabilidad en almacenamiento acelerados. En estos ensayos, se dispone de un aparato para suministrar aire a muestras de antimonio líquido conteniendo diversas cantidades de fenoles. Se conecta el suministro de aire a un flujómetro y a través de una manguera hasta un matraz en vacío de 1.000 ml conteniendo 750 ml de agua. Después de burbujear a través del agua, el aire se conduce a través de un tubo de cristal hasta un vaso de precipitados de 400 ml conteniendo 150 gramos de tris-isooctiltioglicolato de antimonio calentado a 127°C, para su burbujeo a través del líquido. El antimonio líquido se carga en el vaso de precipitados y se añaden los porcentajes deseados de fenoles a las muestras

5 líquidas. A continuación, el líquido se agita bajo una temperatura mantenida en 127°C suministrándose 113,2 litros normales/hora de aire. Con el paso del tiempo en minutos, se registra el momento de opacidad como el tiempo en el cual el tubo de cristal centralmente situado en el vaso de precipitados, que desprende aire, no pudo observarse desde el lateral del vaso de precipitados.

10 Empleando los ensayos acelerados descritos anteriormente, se presentó opacidad al variar los porcentajes de TBC en la forma mostrada en la Tabla III. El control (0%) experimentó la opacidad en 22 minutos.

TABLA III

<u>% TBC</u>	<u>Opacidad (min.)</u>
0	22
0,5	44
1,25	61
2,0	68
2,5	81
3,5	112
5,0	138

15 De este modo, el TBC consigue una estabilización lineal del antimonio líquido en un periodo de tiempo al aumentar las cantidades. Estos datos acelerados de la Tabla III confirman los resultados del ensayo ambiente sobre TBC en el sentido de que se consigue una mayor estabilidad al aumentar las cantidades de fenol.

20 Se llevaron a cabo también ensayos acelerados con BHA bajo las mismas condiciones descritas anteriormente, ofre-

ciéndose los resultados obtenidos en la siguiente Tabla IV.

TABLA IV

<u>%</u> <u>BHA</u>	<u>Opacidad</u> <u>(min.)</u>
0	22
0,5	31
1,25	28
2,0	38
2,5	43
3,0	36
3,5	23
4,25	25
5,0	26

Los datos del ensayo acelerado de la Tabla IV son así paralelos a los datos de la Tabla II anterior e indican su fiabilidad a la hora de producir similarmente la estabilidad en almacenamiento durante largos periodos de tiempo para las composiciones de antimonio líquidas. Empleando ensayos acelerados, con 2,5 % de componente fenólico en ATG, se han observado mejoras de por lo menos 20 minutos aproximadamente en la estabilidad para el hidroxianisol butilado; p-dihidroxibenceno; m-dihidroxibenceno; 2,6-di-tert-butil-para-cresol; monobenzoato de resorcinol; salicilato de p-octilfenilo; una mezcla de di- y tri-alquil-fenoles en donde el grupo alquilo sustituido en las posiciones 2, 3 y 5 es isobutilo o isooctilo; o-dihidroxibenceno; y 2,4,5-trihidroxibutirofenona. En el caso de fenoles tal como hidroxianisol butilado; 2,2'-bis (4-hidroxifenil) propano; 4,4'-butiliden-bis (6-tert-butil-m-cresol); 4,4'-tio-

5

10

15

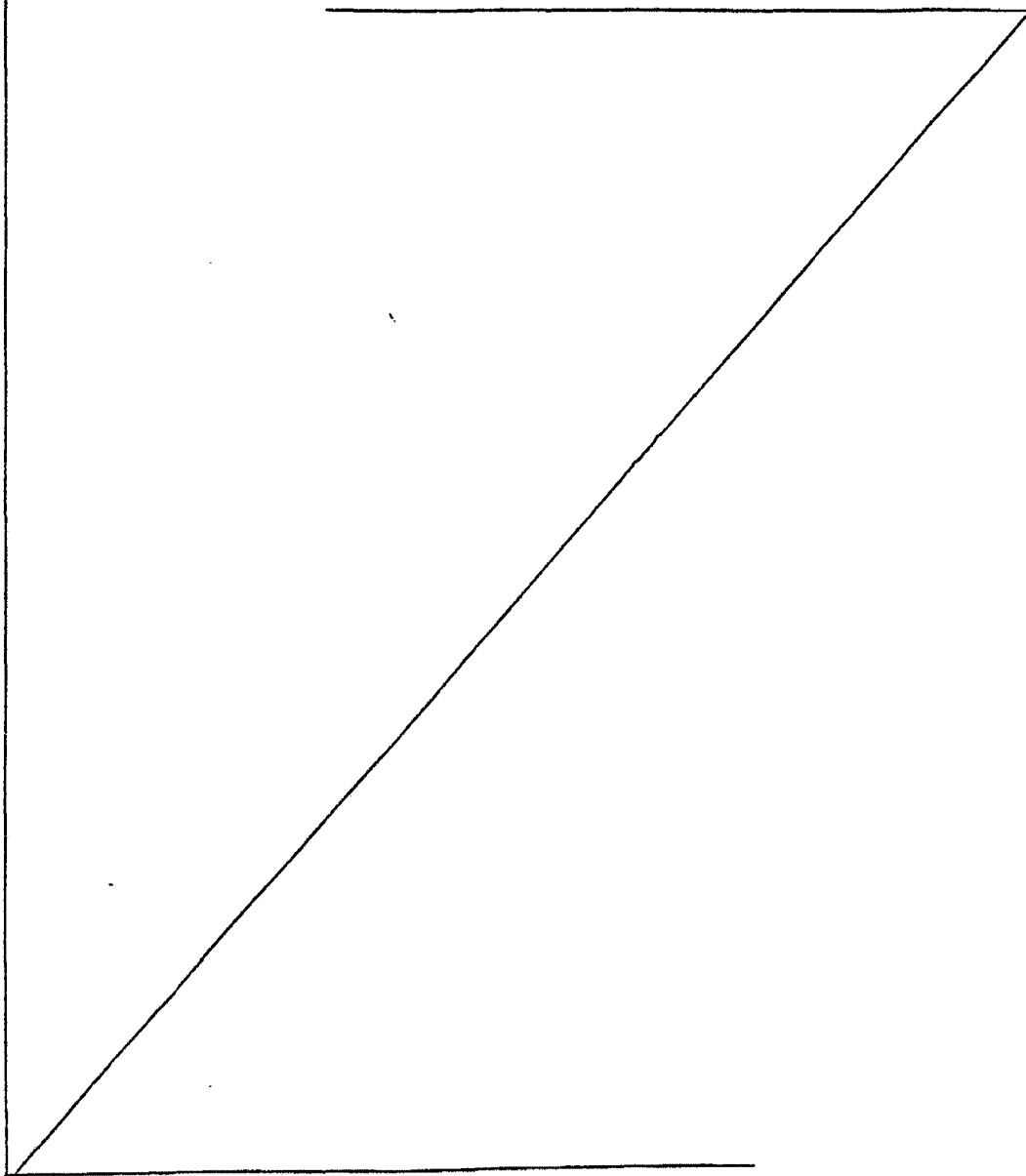
bis-(6-tert-butil-m-cresol); y 2,3-dihidroxinaftaleno, se observan mejoras a niveles comprendidos entre 0,5 y 5% pero los resultados óptimos varían en función del fenol y del compuesto de antimonio particulares usados.

5 Además de los ejemplos anteriores, tal y como se indican en la patente principal, que se incorporan aquí con fines de referencia, se demuestra la combinación de varios fenoles o-dihídricos y tris (isooctil- β -mercaptopropionato) de antimonio líquido, denominado a continuación "ATP". Cada una de
10 las combinaciones conteniendo 5% de fenol eran líquidos estables en almacenamiento a temperatura ambiente. Los fenoles o-dihídricos eran 4-tert-butilcatecol, catecol y 2,3-dihidroxinaftaleno.

 Tal y como se ha desarrollado anteriormente, el compuesto de antimonio puede ser líquido en su estado normal, es
15 decir a temperatura ambiente y presión atmosférica. Igualmente, el compuesto de antimonio, puede hacerse líquido por adición de un disolvente. A este respecto, la tris (laurilmercaptida) de antimonio es un sólido pastoso a temperatura ambiente. Se
20 formula una composición de 50% de disolvente hidrocarbonado y 50% de tris (laurilmercaptida) de antimonio, siendo un líquido claro a temperatura ambiente y presión ambiente. Cuando se ensaya una muestra de dicha composición con respecto a la estabilidad bajo el proceso acelerado descrito anteriormente, una
25 muestra de control sin estabilizador fenólico llega a ser opaca después de 35 minutos aproximadamente. Tras la adición de 5% en peso de 4-tert-butilcatecol y después de llevar a cabo los ensayos acelerados bajo las mismas condiciones utilizadas para la muestra de control, la composición que contiene estabilizador fenólico no se hace opaca hasta transcurrir 70 minu-
30

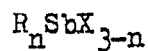
tos. En consecuencia, las composiciones líquidas estabilizantes de antimonio en estado normal o solvatado, pueden estabilizarse de acuerdo con los principios de esta invención.

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



- REIVINDICACIONES -

5 1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 449.391, concedida el 2 de mayo de 1.977, por PRO
CEDIMIENTO DE OBTENCION DE COMPOSICIONES PARA LA ESTABILIZACION
TERMICA DE RESINAS DE HALURO DE VINILO, en particular para pre-
parar una composición líquida a base de antimonio, estable ba-
jo condiciones ambientes, caracterizadas porque comprenden aso-
ciar sinérgicamente un líquido que comprende un compuesto
10 de antimonio conteniendo azufre orgánico, de fórmula:



en la que R se elige entre alquilo, alquenilo, alquinilo, ari-
lo, cicloalquilo, cicloalquenilo, aril-alquilo mixto y grupos
sustituídos de los mismos; X se elige entre azufre, SR y
15 SRCOOR', en donde R del grupo SR es elige entre alquilo, arilo,
aril-alquilo mixto y grupos sustituidos de los mismos y en don-
de R del grupo SRCOOR' se elige entre alquilenos, arilenos, aral-
quilenos y grupos sustituidos de los mismos, y R' del grupo
SRCOOR' se elige entre alquilo, arilo, aril-alquilo mixto y
20 grupos sustituidos de los mismos; y n es un entero de 0 a 2;
con una cantidad menor en peso con respecto a dicho compuesto,
de un fenol elegido entre los siguientes grupos:

- (i) fenoles monohídricos que tienen sustituyentes alquilo, arilo, alcoxi, ariloxi, alcarilo, aralquilo u otros grupos alquilo o arilo sustituidos, en el núcleo de los mismos;
- 25 (ii) fenoles meta- y para-dihídricos y derivados sustituidos de los mismos;
- (iii) fenoles trihídricos y derivados sustituidos de los mismos.

30 2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas

porque el fenol es hidroxianisol butilado.

5 3.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el compuesto de antimonio se elige entre tris (isooctiltioglicolato) de antimonio, tris (isooctilmercaptopropionato) de antimonio, bis (isooctiltioglicolato) de dodecilmercaptoantimonio, tris (glicoldimercaptoacetato) de antimonio y mezclas de los anteriores.

10 4.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el fenol se asocia sinérgicamente en una cantidad de 0,1 a 20% en peso aproximadamente con respecto al citado compuesto de antimonio.

15 5.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el fenol se elige del grupo consistente en hidroxianisol butilado, p-dihidroxibenceno, m-dihidroxibenceno, 2,6-di-p-butil para-cresol, monobenzoato de resorcinol, salicilato de p-octilfenilo, monoisobutilfenol, diisobutilfenol, triisobutilfenol, monoisooctilfenol, diisooctilfenol, triisooctilfenol, 2,4,5-trihidroxibutiropenona, 2,2'-bis (4-hidroxitriifenil)propeno, 4,4'-butilideno-bis (6-tert-butil-m-cresol) y 4,4'-tiobis-(6-tert-butil-m-cresol).

20 6.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el fenol se asocia sinérgicamente en una cantidad de 1 a 20% en peso aproximadamente con respecto al peso de dicho compuesto de antimonio.

25 7.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 449.391, concedida el 2 de mayo de 1.977, por: Procedimiento de obtención de composiciones para la estabilización térmica de resinas de haluro de vinilo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 19 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 9 JUN. 1973

DART INDUSTRIES INC.

J. M. GÓMEZ AGESO Y POMEYO
p. p. Firmado: J. Suarez-Díaz

