

AÑO 1957

Expediente núm. _____



23 864 B

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCION

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCION** por 20 años, en España

a favor de

WESTERN ELECTRIC COMPANY INCORPORATED, de nacionalidad
norteamericana domiciliado en NEW YORK (E. U.)
calle de Broadway núm. 195

por:

Procedimiento para estabilizar, contra la degradación
térmica y ultravioleta, materiales poliméricos esencialmente
saturados.

Nº 4177

Agente Sr. BOLIBAR

JE.

238646 238646



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

a favor de

WESTERN ELECTRIC COMPANY, INCORPORATED, de nacionalidad norteamericana, domiciliada en NEW YORK (E.U.) 195 Broadway

por:

"Procedimiento para estabilizar, contra la degradación térmica y ultravioleta, materiales poliméricos esencialmente saturados".

=====

M e m o r i a d e s c r i p t i v a .

Este invento se refiere a la estabilización de materiales poliméricos contra la oxidación, mediante inclusión en ellos de pequeñas cantidades de retardadores, para obtener productos muy estabilizados. El invento

238646



concierno sobre todo un procedimiento en el cual el material polimérico se preserva de la oxidación provocada por rayos ultravioleta incluyendo en él además de los retardadores, partículas de carbono finamente dispersas.

5 El proceso oxidativo contra el cual se proporciona protección conforme a este invento se desarrolla solo en materiales poliméricos de hidrocarburos esencialmente saturados que contienen átomos de hidrógeno terciario, y este invento se limita por ello a composiciones
10 que contengan tales materiales poliméricos. Los polímeros con átomos de hidrógeno terciario son de dos tipos: los que los contienen en número y separación arbitrarios, como el polietileno, y los que los contienen ordenados, como el polipropileno. Este invento atañe a las dos categorías de polímeros que contienen átomos de hidrógeno
15 terciario, y también a copolímeros y mezclas con uno de tales polímeros al menos. Ejemplos de polímeros comprendidos en este invento, además de los citados, son: polibuteno-1, 3-metilbuteno-1, 4-metilpenteno-1, 3,4-dimetilpenteno-1, dodeceno-1, y 3-metilpenteno-1.
20

Algunos de los polímeros considerados pueden tener no más de 1 átomo de hidrógeno terciario por cada 100 átomos de carbono, mientras que otros, como el polipropileno, tienen a veces hasta 1 átomo de hidrógeno terciario por cada 2 átomos de carbono. Aunque los materiales
25 poliméricos comprendidos en la clase antes apuntada son los productos de polimerización de monómeros con 4 o menos átomos de carbono, pueden estabilizarse asimismo productos polimerizados de monómeros superiores, de conformidad con este invento, con tal que contengan átomos de
30

238646



hidrógeno terciario, así como copolímeros y mezclas que
contengan tales polímeros. Una exposición del proceso
oxidativo contra el cual se proporciona protección con-
forme a este invento se inserta en "Modern Plastics", vol.
5 31 págs. 121 a 124, septiembre 1953.

Algunos de los materiales poliméricos incluidos
en la clase mencionada han adquirido ya una notable im-
portancia comercial, sobre todo los diversos tipos de
polietileno. Otros materiales de esta clase poseen ex-
celentes propiedades eléctricas y mecánicas, y encontra-
rán sin duda amplio uso en un futuro próximo.

Muchas de las más importantes aplicaciones del
polietileno, como su uso en revestimientos de cables,
obedecen a sus relevantes propiedades mecánicas, tales
como gran resistencia a la tracción y al roce, asociadas
a sus propiedades repelentes del agua y del vapor acuoso.
Otros usos se fundan en su gran resistencia dieléctrica
cuando se emplea por ejemplo, como aislamiento primario
de alambres o cables conductores.

Por desgracia, sin embargo, los materiales po-
liméricos como polietileno y los otros enumerados están
sujetos a deterioro por la luz solar y el calor, que pro-
vocan oxidación de la estructura polimérica en cadena
larga, y con ello alteran la resistencia a la tracción,
la fragilidad a baja temperatura y las propiedades die-
léctricas. El deterioro por oxidación no producido por
rayos ultravioleta se designa aquí por "oxidación térmica", y, como la expresión implica, el efecto se ace-
lera substancialmente al aumentar la temperatura.



Hace algún tiempo, investigadores del ramo descubrieron que los efectos de la absorción ultravioleta podían evitarse eficazmente incorporando al polímero pequeñas cantidades de partículas de negro de humo finamente dispersas. Defiende eficazmente contra los rayos ultravioleta la incorporación al polímero de un 0,5 a un 5% en peso, y habitualmente un 3%, de partículas de negro de humo, de un orden de magnitud algo menor de 1000 angstroms. En el comercio hay muchos tipos de negro de humo disponibles para este fin, y su uso está muy difundido. Cualquiera de ellos, en combinación con los retardadores de este invento, sirve para obtener un producto polimérico estabilizado.

La degradación nociva producida por oxidación térmica en polímeros tales como polietileno y polipropileno ha atraído mucho la atención de los investigadores en este campo. Los "antioxidantes" eficaces empleados con este objeto, son en general, aminas secundarias de compuestos aromáticos que, además del grupo amino, pueden contener como substituto complementario en el anillo un radical alifático ramificado o normal, comúnmente con tres o más átomos de carbono. Como es bien sabido, un requisito general de tales antioxidantes es que contengan un grupo antioxidante como el amino secundario unido a un anillo aromático, y que presenten tal estructura que su radical resultante se estabilice por energía de resonancia. En la bibliografía se ha dedicado mucha atención a estos antioxidantes, como puede verse, por ejemplo, en G.W.Wheland, "Advanced Organic Chemistry", 2ª ed., caps. IX y X.



238646

Pero aunque se sabe desde hace tiempo que la degradación ultravioleta se puede prevenir eficazmente empleando una dispersión de partículas de negro de humo, y si bien puede evitarse la degradación por oxidación

5 térmica con ayuda de cualquiera de los antioxidantes disponibles en el comercio para este objeto, se ha encontrado una nueva dificultad al intentar preparar composiciones poliméricas que estén al mismo tiempo estabilizadas contra ambas influencias. Puesto que es notorio que ciertos

10 negro de humo, cuando se incorporan a polímeros de hidrocarburos esencialmente saturados, poseen una moderada acción antioxidante, además de preservar la substancia de la radiación ultravioleta, se esperaba que la incorporación de antioxidantes conocidos a materiales poliméricos que contuvieran tales negros de humo aumentaría su estabilidad frente a la oxidación térmica. Pero

15 se ha descubierto que no solo no es aditivo el efecto de la presencia de esos antioxidantes y de negro de humo en el polímero, sino que la utilidad del antioxidante se reduce varias veces al agregar negro de humo, y en algunos casos se anula por completo, pues el producto no resiste ya a la degradación por oxidación térmica más que una muestra desprovista en absoluto de anti-termooxidante.

25 De conformidad con lo expuesto, hemos descubierto una clase de materiales que, combinados con negro en humo en materiales poliméricos como polietileno, dan un producto estabilizado que puede compararse con ventaja con materiales poliméricos a los que se hayan incorporado los más eficaces antioxidantes del comercio, pero no

30



negro de humo. Estos materiales, que en su mayoría son totalmente inactivos en ausencia de negro de humo, parecen deber su eficacia a un mecanismo distinto del de los antioxidantes del comercio.

5 Los materiales retardantes que se emplean en el procedimiento de este invento, son todos tioles cíclicos que caen dentro de la fórmula general $R-(SH)_x$, donde R es una estructura de anillo, por ejemplo, fe-
nilo, naftilo, antrilo, tiazol u otro grupo aromático o
10 heterocíclico, y x es un número entero. El núcleo cíclico de estos compuestos puede contener además uno o varios substitutos, siempre que el número máximo total de átomos de carbono en toda la molécula no pase de 30. Estos retardadores comprenden asimismo dímeros y polí-
15 meros superiores con dos o más unidades $R-(SH)_x$, y se pueden sintetizar mediante valoración con yodo u otra oxidación de aril-ditioles, como la ditióhidroquinona. De acuerdo con este procedimiento, solo se protegen polí-
20 límeros de hidrocarburos esencialmente saturados, como polietileno, con compuestos comprendidos dentro de la fórmula general que antecede, cuando el producto con - tiene negro de humo, salvo la excepción señalada en el siguiente párrafo.

25 Son ejemplos de retardadores dentro del ámbito del invento los siguientes:

o-Mercaptoetilbenceno.

m-Mercaptoetilbenceno.

p-Mercaptoetilbenceno.

Mercapto-n-propilbenceno (o, m, p).

30 Mercapto-isopropilbenceno (o, m, p).

Mercapto-n-butilbenceno (o,m,p).

238646

12 NOV



- Mercapto-isobutilbenceno (o, m, p).
- Mercapto-secundibutilbenceno (o, m, p).
- Mercapto-tercibutilbenceno (o, m, p).
- 1-Mercaptonaftaleno.
- 5 o-1-Mercapto-metilnaftaleno.
- m-1-Mercapto-metilnaftaleno.
- p-1-Mercapto-metilnaftaleno.
- o-1-Mercapto-etilnaftaleno.
- m-1-Mercapto-etilnaftaleno.
- 10 p-1-Mercapto-etilnaftaleno.
- 1-Mercapto-n-propilnaftaleno (o, m, p).
- 1-Mercapto-isopropilnaftaleno (o, m, p).
- 1-Mercapto-n-butilnaftaleno (o, m, p).
- 1-Mercapto-isobutilnaftaleno (o, m, p).
- 15 1-Mercapto-secundibutilnaftaleno (o, m, p).
- 1-Mercapto-tercibutilnaftaleno (o, m, p).
- o-2-Mercapto-metilnaftaleno.
- m-2-Mercapto-metilnaftaleno.
- p-2-Mercapto-metilnaftaleno.
- 20 o-2-Mercapto-etilnaftaleno.
- m-2-Mercapto-etilnaftaleno.
- p-2-Mercapto-etilnaftaleno.
- 2-Mercapto-n-propilnaftaleno (o, m, p).
- 2-Mercapto-isopropilnaftaleno (o, m, p).
- 25 2-Mercapto-n-butilnaftaleno (o, m, p)
- 2-Mercapto-isobutilnaftaleno (o, m, p)
- 2-Mercapto-secundibutilnaftaleno (o, m, p).
- 2-Mercapto-tercinutilnaftaleno (o, m, p).
- 1-Mercapto-antraceno.
- 30 2-Mercapto-antraceno.

12 NOV



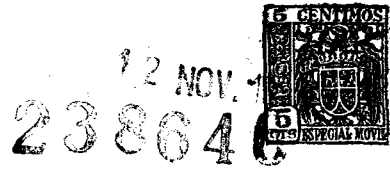
2-Mercapto-benzoxazol.

238646

2-Mercapto-benzotiazol.

Benciltiol.

Los retardadores de este invento pueden con-
5 tener o no substitutos en el anillo dentro de los lí-
mites señalados antes, además de los descritos. Aun-
que la acción retardante máxima expuesta se obtiene so-
lo en presencia de negro de humo, pues los compuestos
no substituídos no comunican cualidades protectoras al
10 polietileno claro, puede conseguirse una acción antio-
xidante complementaria de la proporcionada por el empleo
de cualquiera de los antioxidantes conocidos del comer-
cio introduciendo en el anillo aromático grupos antio-
xidantes, por ejemplo, uno o más radicales hidroxilo o
15 amino secundario. Como saben bien los versados en la
materia, la acción antioxidante eficaz dependería ade-
más de la presencia de un factor interruptor que propor-
cionara impédimento estérico al compuesto así formado,
a fin de evitar que el grupo antioxidante se oxide con
20 demasiada facilidad, y de conseguir un lapso de protec-
ción razonable. Así como, en el caso de una estructura
anular condensada, por ejemplo, tionaftol hidroxilado,
el segundo anillo puede entorpecer adecuadamente la
reacción del radical hidroxilo hasta donde convenga,
25 tratándose de tioles de compuestos de un solo anillo,
y en éste un hidroxilo u otro grupo antioxidante como
substituto, puede agregarse otro sustituto en el ani-
llo, por ejemplo, un radical tercibutilo, según la prác-
tica corriente.



Las ventajas que se obtienen con el procedimiento de esta patente, se apreciarán examinando las figuras del plano adjunto que representan, en coordenadas, la absorción de oxígeno con relación al tiempo, en muestras de polietileno con adición de retardadores o antioxidantes según esta patente, acompañados o no de negro de humo.

La figura 1 comprende tres curvas: una para polietileno normal, es decir, sin adiciones; otra para polietileno con tiobetanaftol y una tercera para polietileno con tiobetanaftol y partículas dispersas de negro de humo.

La figura 2, comprende cuatro curvas: una para polietileno sin adiciones; otra para polietileno con p-toluenotiol y partículas dispersas de negro de humo; una tercera para polietileno con m-toluenotiol y partículas dispersas de negro de humo, y otra más para polietileno con o-toluenotiol y partículas dispersas de negro de humo; La figura 3, comprende dos curvas: una para polietileno sin aditamentos, y otra para polietileno con 2-mercapto-benzoxazol y partículas de carbono dispersas; y

La figura 4, comprende dos curvas: una para polietileno sin aditamentos, y otra para el mismo polímero con 2-mercaptobenzotiazol y partículas dispersas de negro de humo.

Las figuras expuestas reproducen datos tomados de un ensayo normal de envejecimiento acelerado de polietileno. Tales ensayos son bien conocidos, y apreciados sus resultados. Para facilitar la descripción

72 NOV.



238646

de las figuras, se esboza a continuación la técnica del ensayo acelerado.

Técnica del ensayo acelerado.

5 El polímero de hidrocarburo saturado, que en todos los ensayos a que se refieren las curvas del plano
10 fué polietileno, con un retardador según queda descrito, y eventualmente negro de humo, se preparó por amasamiento en un molino de dos cilindros de 6 x 12
15 pulgadas, con velocidades aproximadas de 25 y 35 rpm., a una temperatura de alrededor de 120°C. El polietileno
20 empleado en estos estudios era uno de los del comercio, de elevado peso molecular, obtenido a gran presión y suministrado por la Bakelite Company con el nombre de DYNK. Este particular producto polimérico se
25 usa ampliamente en la industria, para aplicaciones tales como revestimientos de cables y aislamiento primario de conductores. Cuando había que incluir negro de humo, se preparó primero una carga inicial o patrón de polietileno y 25% en peso de negro de humo y la concentración de éste se redujo luego a un 3% mediante dilución con más polietileno. Este procedimiento se siguió
30 para asegurar una buena dispersión del negro de humo por todo el polímero. Cuando el punto de fusión del retardador en estudio era superior a 255°F, la carga o tanda inicial contenía también una cantidad del retardador en exceso de la que había de ensayarse; entonces, el exceso de retardador era proporcionalmente igual al de negro de humo, de modo que las cantidades de ambos ingredientes podían reducirse a los niveles adecuados agregando polietileno. Si el punto de fusión del re-



238646

tardador era inferior a 255°F, se añadía directamente, en la concentración deseada, a la mezcla diluida, que contenía ya la cantidad necesaria de negro de humo, con especial cuidado de evitar pérdidas de retardador por
5 evaporación.

Se moldearon láminas de ensayo del material polimérico cargado de retardador y de negro de humo, a un espesor aproximado de 50 mils., y de ellas se recortaron discos de 14 mm. de diámetro. Cuatro de tales
10 discos, cada uno en un platillo de vidrio, se colocaron en un tubo de vidrio Pyrex conectado a un manómetro de mercurio, en unión de unos 2 g. de óxido de bario en polvo u otro absorbente similar. La vasija de reacción, después de evacuarla y rellenarla alternati-
15 vamente de oxígeno para asegurar un ambiente bien oxigenado, se volvió a llenar de oxígeno y se colocó en una estufa con circulación de aire, mantenida a 140°C, y de configuración adecuada para asegurar una variación no mayor de 1°C en todo el volumen de la estufa. La va-
20 sija de reacción se conectó inmediatamente a una bureta de oxígeno gaseoso, con un tubo corto de cloruro de polivinilo. Después de alcanzado el equilibrio térmico a la citada temperatura de 140°C, el sistema se ajustó al cero de escala, a la presión atmosférica, y a ésta
25 presión atmosférica, se efectuaron lecturas a intervalos de cuatro a doce horas.

Con referencia a curvas como las contenidas en las figuras 1 a 4, se supone aquí que las propiedades útiles del polietileno, el polipropileno y otros polí-
30 meros de hidrocarburos esencialmente saturados, con áto-

12 NOV. 1950
238646



mos de hidrógeno terciario, no se alteran críticamente
sinó después de una absorción de oxígeno del orden de
0,5% en peso. En unidades de ordenada para las cuatro
figuras, este valor crítico de 0,5% en peso equivale
5 aproximadamente a 10 c.c. por gramo, y este valor se
tendrá en consideración al interpretar las curvas de
las referidas figuras.

Volviend^oa la figura 1, la curva N corres-
ponde a la muestra de polietileno normal que no contie-
ne retardador ni negro de humo. Por ella se aprecia
10 que el polietileno in^ofenso ha absorbido 10 c.c. de
oxígeno por gramo de polímero al cabo de ocho horas
de exposición. La curva I, que corresponde a la mues-
tra de polietileno con sólo 0,1% en peso de tiobetanaf-
15 tol y nada de negro de humo, muestra que el retardador
apenas protege al polímero, pues la muestra ha absorbi-
do 10 c.c. de oxígeno después de seis o siete horas de
exposición. No se da ninguna importancia a la pequeña
diferencia de los tiempos de exposición entre la curva
20 N y la curva I para absorber 10 c.c. de oxígeno, pues
las muestras absorben este gas con tal rapidez, que
tal diferencia puede atribuirse a un error humano o
instrumental.

De la curva II, que corresponde a la muestra
25 de polietileno con 0,1% en peso de tiobetanaftol y 3%
en peso de negro de humo, se deduce que esta combina-
ción, comparada con las otras dos curvas, da un produc-
to muy bien estabilizado, ya que la muestra ha absor-
bido 10 c.c. de oxígeno sólo después de unas 850 horas
30 de exposición. Como reconocerán quienes estén familia-



238646

5 rizados con datos tomados de tales ensayos acelerados con esta clase de polímeros, el periodo de estabilización resultante de combinar tiobetanaftol con partículas de negro de humo (curva II) es francamente superior al obtenido incorporando al polietileno los mejores antioxidantes disponibles en el mercado.

10 En la figura 2 se aprecia que una combinación de cualquiera de los toluenotioles con negro de humo disperso en el polietileno da igualmente un producto estable. La curva N se refiere igualmente aquí a un ensayo acelerado con una muestra de polietileno sin agregados. Después de unas ocho horas de exposición a 140°C, esta muestra habia absorbido la cantidad crítica de oxígeno, 10 c.c. por gramo. La incorporación
15 al polietileno de 0,1% en peso de p-toluenotiol y de 3% en peso de partículas de negro de humo, dió los resultados que se registran en la curva IV, de la que se desprende que la muestra con el compuesto para y el negro de humo se estabilizó durante un lapso aproximado de 140 horas, al término del cual habia absorbido
20 10 c.c. de oxígeno por gramo del polímero.

25 La curva V comprende los datos tomados de un ensayo acelerado de esta índole con una muestra de polietileno que contenía 0,1% en peso de m-toluenotiol y 3% en peso de partículas dispersas de negro de humo. La curva V señala que la muestra así protegida habia absorbido 10 c.c. de oxígeno por gramo de polímero solo al cabo de unas 323 horas de exposición en una atmósfera de hidrógeno a 140°C.

30 Un ensayo acelerado análogo, con una muestra

12 NOV



233046

de polietileno que contenía 0,1% de o-toluenotiol y 3% de partículas de negro de humo, dió los resultados que se recogen en la curva VI. Se observa que la combinación del ortotiol con negro de humo proporcionó un lapso de protección aún más largo, pues la muestra en este caso no absorbió 10 c.c. de oxígeno por gramo sino al cabo de unas 490 horas de exposición.

Aunque el grado de protección proporcionado al polímero por una combinación de partículas de negro de humo y cada uno de los tres isómeros de toluenotiol no es el mismo, debe advertirse que la forma característica de las curvas IV, V y VI es igual, lo que indica un mecanismo protector similar. Si bien al menos activo de los toluenotioles, el compuesto para, al incorporarse con negro de humo al polímero, proporcionó un periodo de protección de 140 horas solamente, debe tenerse en cuenta que aun este periodo es substancialmente mejor que el obtenido hasta ahora empleando cualquiera de los antioxidantes comerciales de amina secundaria en polietileno cargado de negro de humo. No se ha incluido ninguna curva correspondiente a toluenotioles agregados a polietileno en ausencia de negro de humo, pero se supone que la protección así proporcionada al polímero sería escasa o nula, ya que tal combinación se considera análoga a la reseñada del tio-betanaf-tol sin negro de humo (curva I, fig. 1).

La figura 3 contiene dos curvas, una N, como en las figuras 1 y 2, que corresponde a una muestra de polietileno sin agregados, y otra curva VII, que corresponde a una muestra de polietileno con 0,1% en peso de 2-mercaptobenzoxazol y 3% en peso de partículas dis -



238640

persas de negro de humo. Comparando las dos curvas, se ve que mientras la muestra normal habia absorbido 10 c.c. de oxígeno por gramo de polímero al cabo de unas ocho horas de exposición, la incorporación al polietileno de 2-mercaptobenzoxazol y partículas de negro de humo dió una muestra que tardó unas 232 horas de exposición, en las mismas condiciones, para absorber la misma cantidad de oxígeno.

La figura 4 contiene una curva N, como las anteriores, y una segunda curva VIII que corresponde a una muestra de polietileno con 0,1% en peso de 2-mercapto-benzotiazol y 3% en peso de partículas dispersas de negro de humo. Se ve que este material retardante, químicamente relacionado con el material de la figura 3, incorporado con negro de humo al polietileno, dió una muestra que no habia absorbido la cantidad crítica de oxígeno sino a las 380 de exposición a una atmósfera de oxígeno a 140°C. Como en las otras figuras, la curva de la muestra de contraste rotulada N señala una absorción de 10 c.c. de oxígeno aproximadamente a las ocho horas de exposición en las mismas condiciones.

Se observará que existe una ostensible diferencia de forma entre las curvas II a VIII y el tipo de curva que generalmente resulta de tales ensayos con muestras poliméricas provistas de los antioxidantes corrientes del comercio. En ensayos practicados con antioxidantes de ese género en tales muestras poliméricas, suele presentarse un punto muy marcado de transición que separa dos regiones de distintos ritmos de oxidación. La primera porción de una curva derivada



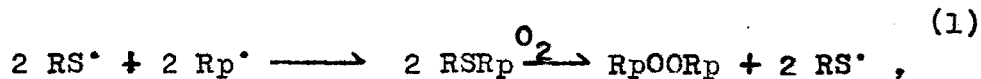
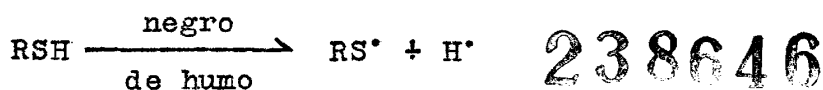
12 NO

238646

de tales datos, desde el origen al punto de transición, se interpreta como expresión del periodo en que el anti-oxidante preserva el polímero; y la porción que sigue al punto de transición se considera representativa del periodo en que la oxidación del polímero prosigue sin obstáculo, por haberse agotado ya el antioxidante. En contraste, la curva II de la figura 1 y las curvas numeradas de las figuras 2, 3 y 4 manifiestan una inclinación bastante uniforme, sin punto de transición. Esta forma de curva es característica del grupo de antioxidantes conocidos por retardadores, materiales que, en combinación con un polímero como polietileno, cambian su típico mecanismo de oxidación. Mientras que, en ausencia de un retardador, la oxidación de cualquier parte de la molécula polimérica provoca una reacción en cadena, con rápida rotura consiguiente del polímero, la presencia de un retardador hace oxidarse el polímero de manera que no sobreviene una reacción autocatalítica en cadena, con lo que la oxidación, aún prosiguiendo, lo hace más despacio, dando así origen a la forma característica de las curvas II a VIII en las figuras 1 a 4. Además, el hecho de que las curvas II a VIII no presenten interrupción alguna en un lapso de 140 horas de ensayo acelerado, durante el cual una gran parte del retardador presente habría reaccionado al menos una vez con los radicales oxigenados, indica que la reacción podría ser tal que regenerase el retardador.

Una reacción hopotética para explicar estos resultados y que concuerda con reacciones conocidas, es la siguiente:

12 NOV.



donde Rp[•] representa el radical polimérico oxigenado. Esta ecuación se propone como explicación general de la reacción que se produce en cualquier polímero esencialmente saturado, como polietileno, que contenga uno de los retardadores de este invento en combinación con negro de humo.

Como indica la ecuación, la rotura del retardador en presencia del negro de humo se traduce en la formación del radical sulfuro aromático, que entonces retarda la oxidación de la cadena polimérica para dar origen a la estructura



que se oxida a su vez para regenerar el radical sulfuro aromático conjuntamente con la estructura de tipo RpOORp. Al parecer, este compuesto RpOORp es bastante estable y no provoca una reacción en cadena, como la que normalmente ocurre en un material polimérico como polietileno en presencia de oxígeno.

No se sabe por qué la reacción antes indicada no se produce en polietileno claro, aunque se supone que el radical RS[•] se forma únicamente bajo la influencia catalítica del negro de humo. Debe advertirse especialmente que la ecuación precedente se ofrece solo como explicación posible de la acción retardante, en vista de los resultados conocidos, pero sin basar en ella la descripción ni utilizarla como justificación de las reivindicaciones.

12 300 1/2
23864646



Como se ha expuesto ampliamente, aunque el invento se expresa sobre todo en términos de un retardador específico y una cantidad concreta de humo en un determinado polímero de hidrocarburo saturado que con-
5 tenga átomos de hidrógeno terciario, un experto en la materia reconocerá que los principios aquí consignados son igualmente aplicables a los otros retardadores y polímeros, y a los márgenes de composición asimismo re-
10 señados. Los experimentos realizados empleando otros materiales análogos de esta clase y los citados márgenes de composición, justifican estas conclusiones.

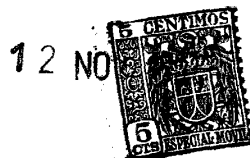
N O T A
=====

Se reivindica como objeto de esta patente:

15 1) Procedimiento para estabilizar, contra la degradación térmica y ultravioleta, materiales poliméricos esencialmente saturados, que contengan átomos de hidrógeno terciario; caracterizado por incorporar al ma-
20 terial polimérico, partículas de carbono y además, un compuesto retardador de la oxidación, de fórmula $R-(SH)_x$, en la cual R representa una estructura anular que contie-
ne hasta 30 átomos de carbono, incluyendo los substitutos, y x designa un número entero; para formar así una composición estable.

25 2) Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque x es igual a 1.

3) Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque las partículas de carbono son de un tamaño máximo de 1000 angstroms y se incorpo-



238646

ran al material polimérico en la proporción de 0,5 a 5% en peso de dicha composición y el compuesto retardador se añade en la proporción de 0,01 a 5% de la composición.

5 4) Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el material polimérico es un homopolímero.

10 5) Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el material polimérico es un copolímero.

6) Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el compuesto retardador de la oxidación es tiobetanaftol.

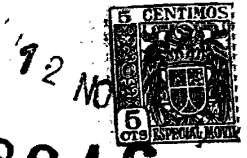
15 7) Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el compuesto retardador es un isómero de toluenotiol.

8) Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el compuesto retardador es 2-mercapto-benzoxazol.

20 9) Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el compuesto retardador es 2-mercapto-benzotiazol.

25 10) Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, ó 6 a 9, caracterizado porque el material polimérico contiene átomos de hidrógeno terciario en número y separación arbitrarios.

30 11) Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, ó 6 a 9, caracterizado porque el material polimérico contiene átomos de hidrógeno terciario ordenados.



238646

12) Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el compuesto retardador tiobetanaftol, y el material polimérico es polietileno.

5 13) Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el mencionado compuesto R contiene al menos un sustituto elegido del grupo integrado por radicales amino secundario e hidroxilo.

10 14) Procedimiento para estabilizar, contra la degradación térmica y ultravioleta, materiales poliméricos esencialmente saturados.

Esta memoria consta de veinte páginas escritas por una sola cara.

15 .

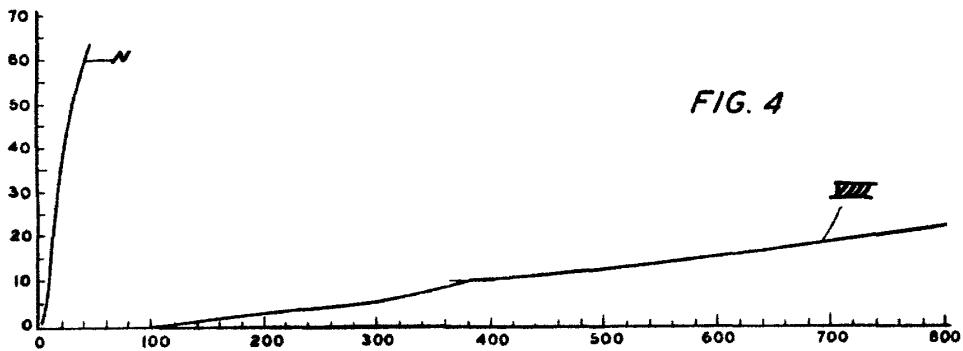
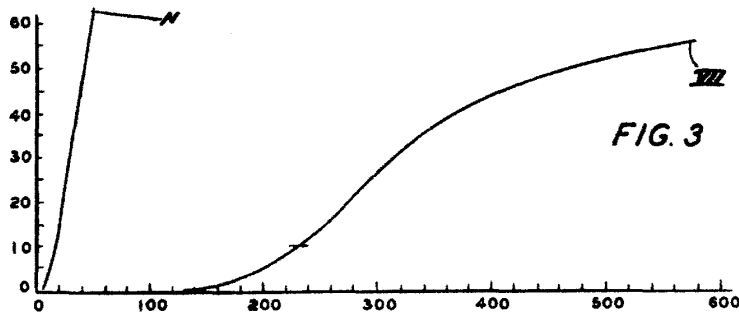
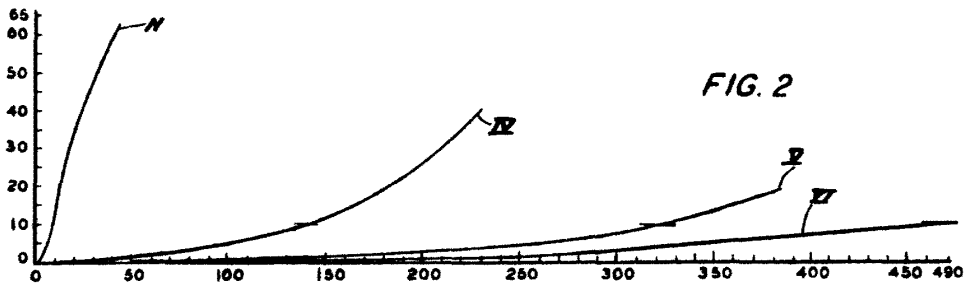
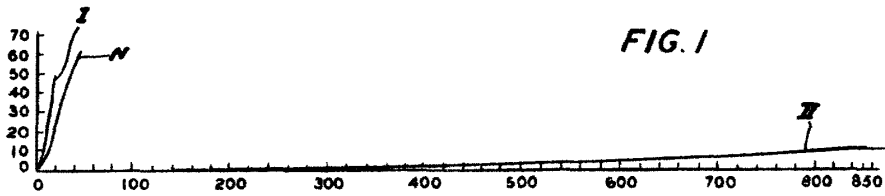
BARCELONA, 12 de Noviembre de 1957.

P. A.

JOSE M. BALISA
P. P.



238646



P.R.
 JOSÉ M. BOLLANS
 P.R.