

AÑO 1958

Expediente núm. \_\_\_\_\_



245757

# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INTRODUCCION

245757

## MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INTRODUCCION por 10 años, en España

a favor de

CHEMISCHE WERKE HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionalidad

alemana domiciliado en MARL (Kreis Recklinghausen) Alemania

calle de \_\_\_\_\_ núm. \_\_\_\_\_

por:

PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR POLIMERIZADOS ".-"

Nº 7440

Agente Sr. D. Jaime Isern Miralles.



3 DIC. 1930

P A T E N T E  
D E  
I N T R O D U C C I O N      245757

por "PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR POLIMERIZADOS", a favor de la firma alemana CHEMISCHE WERKE HULS AKTIENGESELLSCHAFT, domiciliada en MARL (Kreis Recklinghausen).- Alemania.

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para estabilizar polimerizados.

- Los polimerizados de hidrocarburos polimerizables no son estables a la acción del calor, del oxígeno y de la luz. Al contrario, modifican sus propiedades en propia desventaja; en particular se empeoran las propiedades mecánicas y eléctricas, el aspecto y en ciertos casos la aptitud para la elaboración. Estas desventajosas modificaciones pueden impedirse, o por lo menos detenerse, si se añaden a los polimerizados las materias llamadas 'estabilizadores'. En concepto de estabilizadores se han propuesto ya las materias más diversas. Sin embargo, la mayoría de ellas actúa solamente en uno u otro sentido, y hasta ahora no se conocen estabilizadores que protejan a los polimerizados de manera satisfactoria frente a la acción del calor,
5.  
10.  
15.



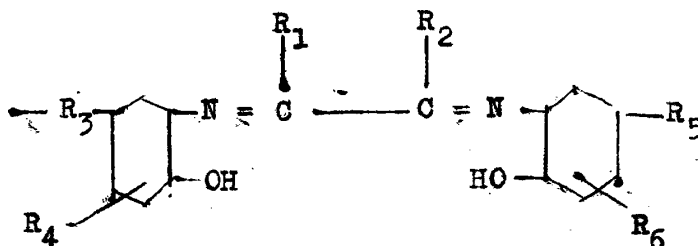
3 D

245757

oxígeno y luz, a la vez.

Ahora bien, se ha descubierto que pueden estabilizarse mas ventajosamente los polimerizados de hidrocarburos polimerizables si se emplean pequeñas cantidades de dianilos de la fórmula

5.



10.

en la cual R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> significan hidrógeno, restos alquilo o restos arilo, siendo el número máximo de los átomos de carbono existentes en ambos restos 12 en junto, y R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> significan hidrógeno o restos alquilo con un máximo de 10 átomos de carbono, siendo el número total de átomos de carbono presentes en los restos R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> de 2 a 32.

15.

Los dianilos correspondientes a la fórmula anterior se obtienen de manera ya conocida por condensación de compuestos 1,2-dioxo con o-aminofenoles. En concepto de compuestos 1,2-dioxo se escogen, por ejemplo, glioxal, cetoaldehidos como el metilglioxal, o 1,2-dicetonas como el hexandion (3,4), diacetilo, 2-metilhexandion (4,5) y bencilo. Con el mismo buen resultado pueden emplearse también dicetonas cíclicas, como el ciclopentandion (1,2), el 1-metilciclohexandion (3,4) y el 1,2-ciclohexandion. En general se prefieren las 1,2-dicetonas simétricas. En calidad de o-aminofenoles son apropiados, además del o-aminofenol propiamente dicho, los o-aminofenoles con uno o dos grupos alquilo substituidos. La extensión de la cadena de los

20.

25.

30.

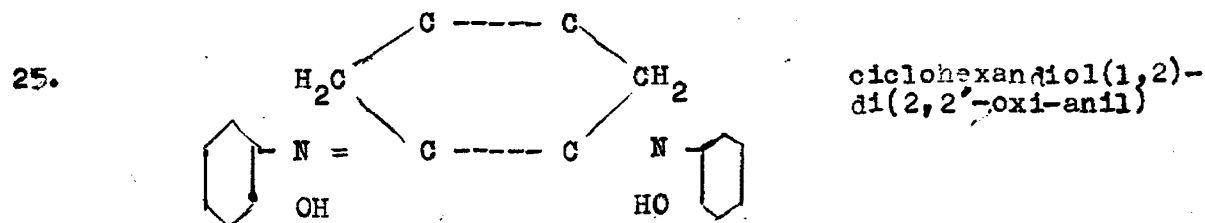
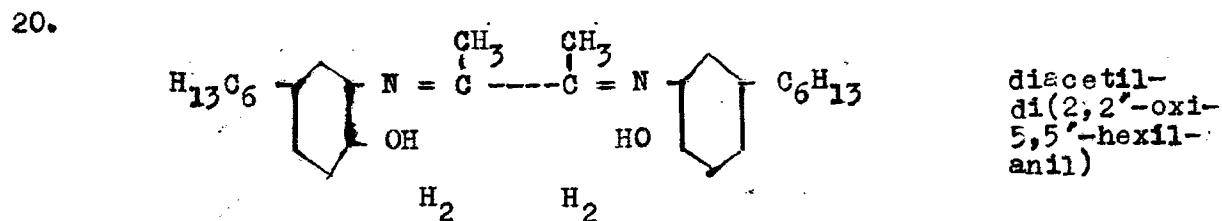
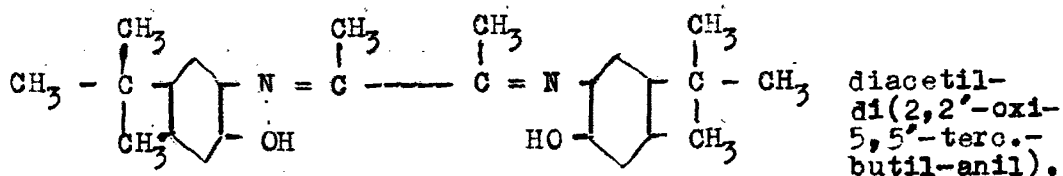
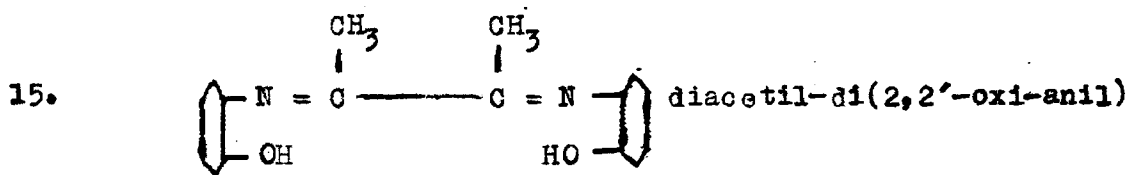


245757

restos alquilo pueden llegar hasta 12 átomos de carbono.

Se obtienen en general buenos resultados si el número total de los átomos de carbono en las cadenas alquilo de los o-aminofenoles es inferior a 24. Muy ventajoso resulta partir de o-aminofenoles que estén substituidos por un resto alquilo terciario, por ejemplo por el resto butilo terciario, así como, en ciertos casos, por otro resto alquilo mas de menor número de átomos de carbono. El número total de los átomos de carbono en los restos R<sub>1</sub> a R<sub>6</sub> debe ser de

5. 2 a 32, preferiblemente de 2 a 22. Los restos R<sub>1</sub> a R<sub>6</sub> pueden ser todos diferentes, pero en general, a causa de su mas fácil obtención, son de preferir los dianilos simétricos. Dianilos apropiados son, por ejemplo,



y además benzil-di(2,2'-oxi-5,5'-terc. butil-anil), diacetil-di(2,2'-oxi-3,3'-metil-5,5'-butil tero.-anil). Estos dianilos se aplican en cantidades de 0.001 a 0.1 porcentajes

- 30.



245757

en peso, referidas al polimerizado y se incorporan de manera ya conocida antes de la exposición al calor, al oxígeno o a la luz.

5. Por polimerizados de hidrocarburos polimerizable se entienden materiales termoplásticos y elastómeros, como el polietileno de alta presión, el polietileno de baja presión, el polisisobutileno, el poliestireno, el polibutadieno, el poliisopreno y sus polimerizados mixtos, así como sustancias naturales de la misma composición, como caucho natural etc.
10. Además se cuentan con estos polimerizados los productos de no tan alto peso molecular, ceráceos y cerosos hasta ungüentosos, de la polimerización de hidrocarburos, así como los correspondientes productos naturales.

15. Ya en las cantidades arriba citadas, que se hallan aproximadamente en un orden de magnitud por debajo de las cantidades necesarias para los estabilizadores conocidos, los dianilos protegen satisfactoriamente de la acción del calor, oxígeno y luz a los polimerizados de hidrocarburos polimerizables. Al contrario de los estabilizadores eficaces que se conocen, los dianilos no poseen color alguno propio molesto, ni olor, ni otra clase de propiedades o desventajas perjudiciales que puedan dificultar su aplicación. A diferencia de los estabilizadores conocidos, reúnen una buena acción estabilizadora contra la acción del calor, oxígeno y luz, de manera muy afortunada.
- 20.
- 25.

30. Ejemplo 1º.- Se mezcla íntimamente con cantidades variables de un dianilo y se granula un polietileno de baja presión, con un peso molecular de 100000, preparado por polimerización discontinua. Los granulados se hacen servir para elaborar por moldeado por inyección, a 190 grados, cuerpos de



245757

ensayo. Después de un envejecimiento a 100 grados en el secadero, se determinan en estos cuerpos de ensayo, al cabo de 5, 10 y 20 días, los valores mecánicos, el peso molecular y la tg.  $\delta$ . Para comparación se utiliza una muestra inestabilizada y una estabilizada con el estabilizador mas empleado hasta hoy dia, 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-butilfenol terc.), que se preparan y se tratan de la misma manera. En la tabla siguiente se han compilado los valores obtenidos.

	Peso molecular	tg. $\delta$ a 10 <sup>-3</sup> a 800 Hz	Resistencia al choque que cm <sup>2</sup>	Punto de ca- lenta- miento	Estab. a la ebu- llición	red.
Estabilizado con 0,01% de diacetil-di-(2,2'-oxi-anil)						
5 días a 100°	82000	0,1	ninguna rotura	60°	1,3	2,8
10 días a 100°	82000	-	-	71°	0	2,8
20 días a 100°	78000	5,0	ninguna rotura	66°	0	2,7
Estabilizado con 0,01% de ciclohexandion-(1,2)-di-(2,2'-oxi-anil)						
5 días a 100°	82000	0,1	ninguna rotura	65°	1,0	2,8
10 días a 100°	80000	-	-	67°	0	2,75
20 días a 100°	73000	4,6	ninguna rotura	70°	0	2,55
Estabilizado con 0,01% de diacetil-di-(2,2'-oxi-5,5'-butil-tero.-anil)						
5 días a 100°	78000	0,1	ninguna rotura	65°	1,1	2,70
10 días a 100°	73000	-	-	73°	0	2,55
20 días a 100°	72000	5,6	ninguna rotura	68°	0,4	2,50



245757

Peso molecular	tg. $\cdot 10^{-3}$ a 800 Hz	Resistencia al choque cm kg/cm <sup>2</sup>	Punto de calentamiento	Estab. a la ebullición	red.
----------------	---------------------------------	---	------------------------	------------------------	------

No estabilizado

5.	al cabo de 5 días envejecido a 100%	78000	0,1	ninguna rotura	63%	0	2,7
	al cabo de 10 días envejecido a 100%	55000	-	-	70%	0	2,0
10.	al cabo de 20 días envejecido a 100%	43000	9,6	4,5	78%	0,5	1,7
	Estabilizado con 0,01% de 2,2'-metilen-Bis-(4-metil-6-butil-fenol tero.)						
	al cabo de 5 días de envejecimiento a 100%	82000	0,1	ninguna rotura	70%	0,9	2,8
15.	al cabo de 10 días de envejecido a 100%	65000	-	-	68%	0,7	2,3
	al cabo de 20 días de envejecido	39000	8,0	3,5	86%	0	1,55

20. Ejemplo 2º.- Se estabiliza con 0,1 de porcentaje en peso de diacetil-di-(2,2'-oxi-anil) una plancha de 1 mm. de grueso compuesta por polietileno de baja presión de peso molecular 100000 y luego se expone durante 30 días a la radiación ultravioleta. La plancha no cambia de color y el peso molecular permanece inalterado.

25. Aun cuando se emplee únicamente 0,01% en peso de diacetil-di-(2,2'-oxi-anil) para estabilizarla, la plancha no muestra alteración alguna al cabo de 30 días de irradiación ultravioleta.

30. Se obtienen los mismos resultados si se estabiliza con



245757

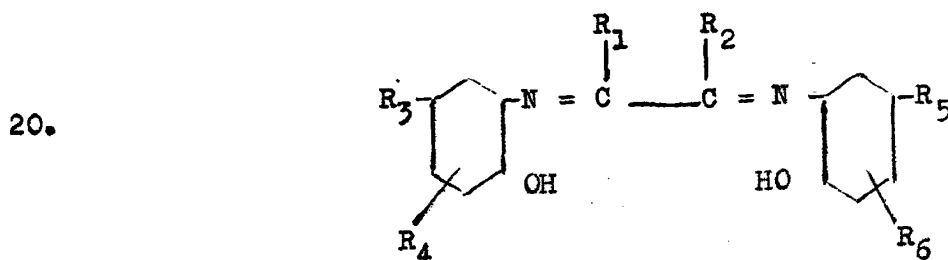
0,01% en peso de diacetil-di(2,2'-oxi-anil) una plancha de polistirolo y luego se la somete a irradiación ultravioleta por un periodo de 30 dias.

- Ejemplo 32.- A un polimerizado mixto de estirolo y butadieno conocido con el nombre comercial de Buna S se agregan 0,1, 0,5 y 1% de diacetil-di(2,2'-oxi-anil). Luego se mide la absorción de oxígeno de las mezclas a presión gaseosa constante y 1302, según el método de Mesrobian y Tobolsky (véase "J. Pol. Sci", 2, 1947, pág. 463). Con 0,1% de dianilo se logra ya un retardo óptimo de la absorción de oxígeno.

N O T A

Hecha la descripción del presente invento, lo que se declara como no practicado ni puesto en ejecución en España comprende las reivindicaciones siguientes:

- 1.- Procedimiento para estabilizar polimerizados, cuyos polimerizados son de hidrocarburos polimerizables, caracterizado por el hecho de emplear en concepto de estabilizadores dianilos de la fórmula



25. en la cual  $R_1$  y  $R_2$  significan hidrógeno, restos alquilo o arilos, siendo el número máximo de átomos de carbono que ambos restos poseen en junto de 12, y  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  y  $R_6$  significan

3 DIO

245757



con hidrógeno o restos alquilo con un máximo de 10 átomos de carbono, siendo el número total de átomos de carbono existentes en los restos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  y  $R_6$  de 2 a 32.

2.- Procedimiento para estabilizar polimerizados.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de ocho hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a 3 de Diciembre de 1958.

CHEMISCHE WERKE HULS AKTIENGESELLSCHAFT.

p. a.

JAI ME I SERN MIRALLE