



263 069

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN ANTIOXIDANTE FE-
NOLICO PARA RESINAS Y CAUCHOS SINTETICOS, MAS PARTICULARMEN-
TE PARA POLIPROPILENO", a favor de la firma italiana AZIENDE
COLORI NAZIONALI AFFINI ACQUA S.p.A., domiciliada en MILAN
(Italia) Via F. Turati, 18.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- El envejecimiento del polipropileno, de las otras resinas sintéticas y cauchos naturales y sintéticos, que se manifieste como una notable degradación de las cualidades mecánicas y estéticas del artículo manufacturado, se debe en particular, como se sabe, a la acción del oxígeno y el ozono, favorecidas por las irradiaciones (más particularmente los rayos ultravioleta), el calor (sobre todo durante la elaboración) y las influencias del clima en general).
- 5.
10. La acción degradante es también favorecida por subs-



263 069

tancias que están presentes en la resina como impurezas introducidas durante la preparación de la resina o durante la elaboración de ésta para preparar artículos manufacturados.

5. Licha degradación se traduce principalmente en decoloración, formación de olores y grietas superficiales, en especial a lo largo de las líneas de gran tensión. Además, existe una rápida disminución del factor de potencia y de las propiedades mecánicas (como la resistencia a la tracción y el porcentaje de alargamiento) y una variación del índice de viscosidad de la resina.

10. A fin de proteger la resina de la acción degradante, por lo general se la mezcla, antes de trabajarla, con una serie de productos que tienen caracter protector: compuestos químicos particulares, caracterizados por contener, verbigracia, grupos = CO, -OH y -OCH, que tienen gran poder absorbente en el campo de los rayos ultravioleta y por lo tanto actúan como resguardos que estabilizan la resina frente a la acción de la luz.

15. Con la resina se mezclan agentes quelantes particulares capaces de fijar sobre todo los metales que tienen acción degradante sobre la resina, tales como el cobre, el manganeso y el cobalto. Además se añaden productos con acción dienofílica, productos neutralizantes y más particularmente antioxidantes.

20. Los productos dotados de actividad antioxidante son muy numerosos: muchos de ellos existen en la naturaleza, como los que en pequeñas cantidades están presentes en el caucho natural, y desgraciadamente no pueden protegerlo suficientemente en las aplicaciones técnicas de hoy día; mu-
- 25.
- 30.

263 069



- chos antioxidantes se preparan sintéticamente y se emplean para proteger grasas, gasolinas, lubricantes, cauchos, resinas, telas y diversos otros productos frente a la acción del oxígeno. Los antioxidantes más conocidos son compuestos químicos obtenidos por condensación de aminas aromáticas con cetonas o aldehídos o bien consisten en diarilaminas secundarias. Estos productos tienen gran poder antioxidante, pero originan colores tales, que no es posible usar dichos productos para artículos manufacturados claros, a menos de utilizarlos en proporciones tan bajas que en consecuencia la acción antioxidante resulte muy escasa.

Como antioxidantes sin acción maculante se sugieren y emplean una serie de derivados fenólicos.

- Los derivados fenólicos pueden dividirse en tres grupos:

- 1) Fenoles que contienen azufre, como el sulfuro de cresol; 2,2'-tio-bis-(4-metil-6-butilterciario-fenol); 4,4'-tio-bis-(6-butilterciario-meta-cresol); tio-bis-(di-amilo secundario-fenol), etc.
- 2) Fenoles que contienen nitrógeno, como el p-aminofenol, la estearilamida del p-amino-fenol, etc.
- 3) Fenoles alquilados.

Los fenoles alquilados propuestos como antioxidantes son muy numerosos. Mencionaremos en primer lugar los fenoles alquilados mononucleares.

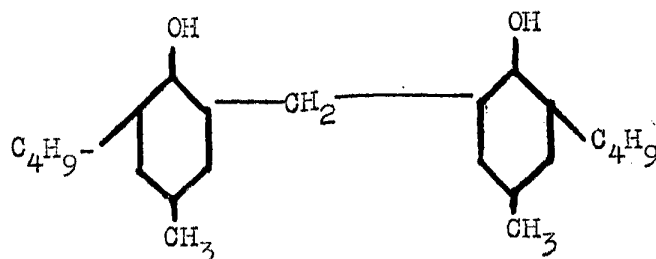
Fenoles interesantes de esta serie son los que no resultan cáusticos, no dan sales con los metales aunque se colorean, carecen de olor, son solubles y compatibles con la resina y resultan resistentes a la temperatura de elaboración de la resina. Entre estos compuestos cabe mencionar



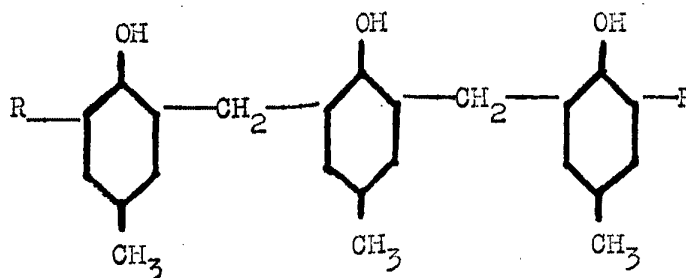
253069

el dodecil-fenol, el p-fenil-fenol y, más particularmente, el 2,6-di-butilterciario-4-metil-fenol. Estos productos prácticamente no manchan, pero presentan el inconveniente de ser bastante volátiles, sobre todo cuando se les emplea con resinas que se trabajan a temperaturas elevadas.

5. Productos más resistentes a la migración son los fenoles di- y tri-nucleares, entre los que cabe mencionar el 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-butilterciariofenol),



10. patente norteamericana Nº 2 538 355 (American Cynamid Co.), patente norteamericana Nº 2 783 269 (American Cynamid Co.). patente inglesa Nº 714 072 (I.C.I.), patente inglesa Nº 744 875 (I.C.I.); y el 2-6-bis-(2-hidroxi-3,5-dialkil-bencil)-4-metilfenol,



15. patente inglesa Nº 758 973 (I.C.I.), solicitud de patente australiana Nº 8587/55 (I.C.I.) y patente australiana Nº 208 596 (I.C.I.).

La peticionaria ha descubierto ahora que un produc-



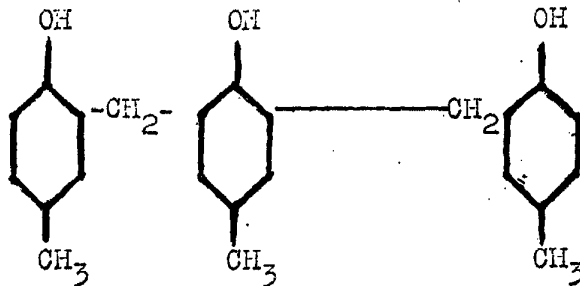
263069

- to capaz de proteger el polipropileno, los cauchos sintéticos (más particularmente el copolímero de butadieno/acrilonitrilo) y otras resinas, elastómeros, etc., contra la acción del oxígeno sin decolorar el artículo manufacturado,
5. consiste en el producto de reacción entre el p-cresol y el 2,6-dimetilol-4-metil-fenol. Este producto es también muy estable a temperaturas elevadas y permite estabilizar resinas y cauchos que han de trabajarse a elevada temperatura, para los cuales es difícil hallar otros estabilizadores.
10. También se ha descubierto que pueden obtenerse efectos análogos cuando todos los grupos metilo en posición 4, o algunos de ellos, se substituyen por otros grupos alquílicos normales o ramificados.
- El objeto de este invento es, por consiguiente, el
15. empleo de productos de condensación de p-alkil-fenoles con 2,6-dimetilol-4-alkil-fenoles como antioxidantes.
- Las sales cálcicas, béricas, cádmicas, magnésicas o zíncicas de estos productos pueden también usarse y, en este caso, además de la actividad antioxidante, despliegan
20. acción neutralizante. Un antioxidante preferido de este tipo se prepara en conformidad con el procedimiento descrito por M. Koebner (Z. Angew. Chem. 46, 252 (1933)) y empleado también por I. B. Niederl y J. McCoy (I. Am. Chem. Soc. 65, 629 -1943-), empleando p-cresol purificado y
25. di-metilol-p-cresol preparado conforme a Ulmann y Buttner (Ber. 42, 2540 -1909-). Puede obtenerse también condensando p-cresol con el producto scidificado procedente de la reacción entre p-cresol y formaldehído en medio alcalino.
30. Incidentalmente, debemos añadir que M. Koebner ma-



263 169

nifiesta que el producto de condensación, convenientemente purificado y con las características siguientes: punto de fusión 214-215°C; insoluble en agua, benceno, tetracloruro de carbono y soluble en ácido acético, metanol, etanol, butanol, éter y acetona, tiene la fórmula estructural siguiente:



- según confirma también H.F. Hunters en J. Chem. Soc. 1950, 441-4. La mezcla bruta obtenida por condensación (en medio ácido) de p-cresol con dimetilol-p-cresol puede emplearse como tal con resultados antioxidantes muy buenos, pero también puede emplearse separadamente sus componentes, por ejemplo:
10. - producto A, con punto de fusión 214-215°C, insoluble en agua, benceno y tetracloruro de carbono, soluble en ácido acético, metanol, etanol, butanol, éter y acetona;
15. - producto B, con carácter resinoso, punto de fusión 50-30°C y soluble en benceno.

El antioxidante del tipo que aquí se reivindica se mezcla con el polímero por cualquier procedimiento en el que la resina pueda mezclarse íntimamente con el antioxidante. El antioxidante puede emplearse solo o con otros estabilizadores y con pigmentos, cargas minerales y otras resinas.

20.

Pueden emplearse cantidades muy pequeñas o también muy grandes de este producto, pero en general una cantidad comprendida entre 0,5 y 1% en peso, respecto a la resina,



263069

es suficiente. La resina así tratada muestra gran estabilidad contra la oxidación, en particular durante la elaboración desarrollada a gran temperatura.

Entre los diversos métodos empleados para determinar la estabilidad de una resina a la acción del antioxidante, cabe mencionar los siguientes:

5.

1) Un gramo de resina en polvo, que contiene 1% de antioxidante, se introduce en un tubo de vidrio de pequeño diámetro, cerrado en su fondo, que se coloca en una estufa mantenida a 180°C, provista de circulación de aire e iluminada por una lámpara de ultravioleta. Como testigo se coloca en la estufa otro tubo de vidrio, cerrado por su fondo y que contiene la misma cantidad de resina, pero exenta de antioxidante.

10.

15.

La resina exenta de antioxidante funde y alcanza el fondo del tubo en un tiempo mucho menor que la resina que contiene antioxidante. Cuando más fuerte es el antioxidante, tanto más tiempo se necesita para la fusión completa de la resina; también se determina según el tiempo que tarda en aparecer un color (si aparece) de la resina y según cual es el color final.

20.

2) Una cantidad dada de resina que contiene 0,2% de antioxidante se elabora en una mezcladora de dos rodillos a 170°C; se toman muestras cada 15 minutos y se determinan el grado de fusión y el índice de fusión de cada muestra: las muestras que mantienen el mismo "grado" por mayor tiempo, contienen el mejor estabilizador.

25.

3) Se mide la estabilidad de la resina determinando las características físicas tales como resistencia a la tracción, alargamiento y factor de potencia, y comparando los valores

30.

263069



obtenidos con la resina como tal con los obtenidos con la resina estabilizada.

5. 4) Se determina el volumen de oxígeno en cc absorbido por 25 gramos de polímero en forma de pequeños cubos con una superficie de 1 cm^2 a 100°C , en presencia de rayos ultravioleta, y se observa el coeficiente de absorción, que es menor para el polímero tratado con antioxidante.

10. La acción antioxidante en el caso de los cauchos sintéticos se determina llevando a cabo varios tipos de pruebas, entre las que cabe mencionar las siguientes:

15. 1) Se prepara una mezcla blanca con los ingredientes usuales (caucho, azufre, óxido de zinc, bióxido de titanio, bisulfuro de benzotiazol) y luego se la elabora en una mezcladora a 115°C durante 50 minutos. Se exponen muestras a una lámpara solar y se anota el bronceamiento.
20. 2) En una estufa a 130°C se colocan muestras preparadas como en el Ejemplo 1, y se observa cuando se presenta el fenómeno de resinificación superficial. La muestra presente formación de grietas si, después del enfriamiento, se la somete a pruebas de flexión.
25. 3) Puede determinarse la variación de la viscosidad (Money) de las muestras de polímero mantenidas durante varias horas en una estufa a 100°C o 130°C .
- 4) Ordinariamente se determina también la formación de "geles" en muestras de polímero tratadas en una estufa a 100°C . La determinación se lleva a cabo por extracción con benceno.
30. 5) La variación de viscosidad con el tiempo puede seguirse, efectuando el calentamiento en una mezcladora, en lugar de hacerlo en una estufa.



503069

- 6) La determinación de los "geles" puede efectuarse sobre muestras tomadas de la mezcladora cada 30 minutos.
- 7) Se prepara una mezcla compuesta de caucho, negro de humo, óxido de zinc, azufre y bisulfito de benzotiazilo, y se la vulcaniza a 145°C durante 30, 60 y 90 minutos; en las 5 muestras así preparadas se determinan algunas características físicas, por ejemplo la resistencia a la tracción, el alargamiento porcentual, etc.
- 8) Muestras preparadas con la mezcla anterior y vulcanizadas a 145°C se envejecen en una botella de oxígeno a 70°C bajo presión de 21 atmósferas durante 8-12 días, o en una estufa a 100°C durante 70 horas. Se determinan las variaciones de algunas características físicas, como la resistencia a la tracción, etc.
15. Como es evidente, las muestras que contienen el antioxidante se comparan con otras que no contienen el antioxidante.
- Los ejemplos que siguen tienen por objeto ilustrar este invento sin limitar su alcance.
20. EJEMPLO 1.
- Una muestra de resina (unos 10 gramos) se divide en 3 porciones, una de las cuales (la 3ª) se trata con 0,2% de los antioxidantes antes mencionados, mientras las otras dos porciones se tratan con antioxidantes para comparación:
25. Luego se elaboran las tres muestras en una mezcladora a 170°C; de cada una de ellas se toma una muestra al cabo de 5, 10, 20, 40 y 60 minutos. Se determina el "grado" de cada muestra.



233069

Nº	Antioxidante	"Grado" del polipropileno trabajado en una mezcladora de rodillos durante minutos:				
		5	10	20	40	60
1	2,2-metilen-bis-(4-metil-6-butilterciario-fenol)	0,23	0,38	0,44	0,43	0,46
2	4,4'-tio-bis-(3-metil-6-butilterciario-fenol)	0,40	0,52	0,80	0,80	0,80
3	Producto de condensación de p-cresol con 2,6-dimetilol-p-cresol	0,25	0,30	0,30	0,32	0,42

La muestra 1 tiene color castaño, mientras la muestra 2 tiene color más claro y la muestra 3 color más claro todavía.

EJEMPLO 2.

5. Se trata la resina (como en el Ejemplo 1) con 1% de antioxidante y luego se la coloca en un tubo de vidrio para ensayos que a continuación en una estufa especial a $180^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ en presencia de luz natural.

10. Al cabo de algunos minutos se inicia la fusión (IF); al cabo de poco tiempo se termina la fusión de la resina (F); no obstante, la resina fundida tiene tanta viscosidad, que permanece adherida a las paredes de vidrio; luego la resina empieza a fluir (IC) y esto se nota por el hecho de que una porción de resina ha llenado el fondo del tubo de ensayo; por último, se presenta el flujo completo de la resina (C), toda la cual se recoge en el fondo del tubo de ensayo. En la tabla que sigue, los números indican el tiempo en minutos.

15.



203069

Antioxidante	IF	F	IC	C
Ninguno	1	5	30	150
Producto de condensación de p-cresol-2,6-di-metilol-p-cresol	2	10	480	970
4,4'-tio-bis-(3-metil-6-butilterciario-fenol)	2	60	480	720

E J E M P L O 3.

5. El antioxidante (producto A) se incorpora a una mezcla compuesta de caucho de butadieno-acrilonitrilo y copolímero de estireno/acrilonitrilo. La mezcla se elabora luego en una mezcladora y a continuación se moldea.

10. Una lámina obtenida de dicha mezcla se coloca en una estufa provista de circulación de aire calentado a 100°C; al cabo de 72 horas la pieza ensayada mantiene sin alteración sus características mecánicas; más particularmente, su resistencia al impacto no cambia.

Las piezas de ensayo exentas de antioxidantes pierden sus cualidades muchas horas antes.

E J E M P L O 4.

15. Se mezcla una muestra de polipropileno, con un peso molecular de 150,000 - 180,000, con 0,2% del producto B. Se elabora la muestra en una mezcladora a 170°C y se toma muestra al cabo de 5, 10, 20, 40 y 60 minutos. En cada una de ellas se determina el "grado".

20. "Grado" a 250°C de un material trabajado en una mezcladora de rodillos a 170°C.



263069

5 minutos	11,6
10 "	12,4
20 "	13,5
40 "	13,6
60 "	14,0

Como puede verse, el "grado" del producto varía únicamente en muy pequeña extensión; el antioxidante puede considerarse también efectivo por el hecho de que no colorea el artículo manufacturado.

5. EJEMPLO 5.

Se trata la resina con 1% de antioxidante (producto B) y luego se la introduce en un tubo de vidrio para ensayo que se calienta seguidamente a $180^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ en una estufa especial con circulación de aire, en presencia de luz natural.

10.

Al cabo de unos minutos se inicia la fusión (IF), pasado algún tiempo la fusión de la resina está terminada (F), pero la resina fundida tiene tal viscosidad que permanece adherida a las paredes de vidrio; a continuación la resina empieza a fluir (IC) y esto se nota del hecho de que la porción de la resina ha llenado el fondo del tubo de ensayo; por último, se desarrolla la fluidificación completa de la resina (C), toda la cual se reúne en el fondo del tubo de ensayo.

15.

20.

En la tabla siguiente, los números indican el tiempo en minutos.



263069

Antioxidante	IF	F	IC	C
Ninguno	1	5	30	150
Producto de condensación de p-cresol-2,6-dimetilol-p-cresol A	2	10	480	970
Producto de condensación de p-cresol-2,6-dimetilol-p-cresol B	2	15	240	810
4,4'-tio-bis-(3-metil-6-butilterciario-fenol)	2	60	480	720

E J E M P L O 6.

5. Se preparan tres mezclas a base de copolímero de butadieno/acrilonitrilo y copolímero de esterino/acrilonitrilo: la primera mezcla está libre de antioxidante, mientras la segunda contiene 0,5% de antioxidante A y la tercera contiene 0,5% de antioxidante B.

Estas mezclas se trabajan separadamente en una mezcladora de rodillos y luego se transforman en láminas de igual espesor mediante moldeado en prensa.

10. Las láminas así obtenidas se colocan en una estufa termoregulada a 100°C; al cabo de 72 horas la pieza de ensayo que contiene antioxidante A y la que contiene antioxidante B han mantenido las características mecánicas iniciales, mientras que la probeta exenta de antioxidante ha perdido sus características varias horas antes.

15. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.

20.



N O T A

263069

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad italiana nº 20 562/59 del 9 de Diciembre de 1959:

5. 1. Procedimiento para la obtención de un antioxidante fenólico para resinas y cauchos sintéticos, más particularmente para polipropileno caracterizado por comprender una composición consistente de caucho sintético o resina de polipropileno, o de caucho de estireno/acrilonitrilo o butadieno/acrilonitrilo, que contiene como antioxidante, ya sea la mezcla de productos de condensación de p-cresol y 2,6-dimetilol-p-cresol, ya sea el producto resinoso, con punto de fusión de 50-80°C, separable de dicha mezcla por extracción bencénica, ya sea el producto obtenido como residuo de dicha extracción y que funde a 214-215°C.
10. 2. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, que contiene los mencionados antioxidantes en proporciones de 0,002 a 5% en peso.
15. 3. Procedimiento en conformidad con las reivindicaciones anteriores en el cual como antioxidantes y agentes neutralizantes se emplean las sales de Ca, Mg, Zn, Ba o Cd de los productos obtenidos por condensación de 2,6-dimetilol-p-cresol con un exceso de p-alkil-fenol.
20. 4. Procedimiento para la obtención de un antioxidante fenólico para resinas y cauchos sintéticos, más particularmente para polipropileno.
- 25.



263.69

Según se describe y reivindica en la presente
memoria que consta de quince hojas foliadas y escritas a
máquina por una sola cara,

Madrid, a 7 de Diciembre de 1960.

AZIENDE COLORI NAZIONALI AFFINI ACNA S.p.A.

p. a.

tr:sb
rm.