

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No. P.14526.

2 63643²⁹ D



Memoria Descriptiva

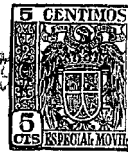
sobre:

"Procedimiento para la obtención de estabilizadores
para polímeros olefinicos".

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa
residente en Imperial Chemical House, Millbank, LONDRES
S.W.1.,

5. Esta invención se relaciona con composiciones
polímeras y estabilizadores para las mismas. Es bien
conocida la conveniencia de incorporar antioxidantes en
los polímeros sólidos y predominantemente en copolímeros
hidrocarburos de hidrocarburos no saturados, por ejemplo

263643



5. de politeno (polímeros sólidos de etileno), polipropileno, poliisobutileno, polibuteno -1, poli-3-metil-buteno-1, poli-4-metil-penteno-1, etileno-propileno u los polímeros y copolímeros de dienos conjugados, por ejemplo butadieno e isopreno, por ejemplo goma natural, polibutadienos, poliisoprenos y copolímeros de butadieno con cantidades menores de estireno, acrilonitrilo metacrilato de metilo. Estos polímeros serán designados en adelante y en las adjuntas reivindicaciones por polímeros olefínicos sólidos tal como quedan definidos.

10. Los polímeros mono-alfa-olefínicos alifáticos isotácticos sólidos, mediante lo cual designamos los polímeros de los cuales no menos del 75% son insolubles en eptano, particularmente polipropileno isotáctico, son materiales de excelentes propiedades mecánicas y eléctricas que pueden conformarse por ejemplo en láminas, tubos, películas, filamentos y moldeados mediante los procesos de conformación de la industria del plástico. Sin embargo, debido a sus puntos de fusión generalmente elevados, es necesario usar estabilizadores particularmente activos a fin de proteger a estos polímeros contra la degradación a elevadas temperaturas en su elaboración o en el subsiguiente uso.

15. Es un objeto de la presente invención proporcionar perfeccionadas composiciones estabilizadoras y composiciones polímeras olefínicas sólidas, particularmente composiciones polímeras mono-alfa-olefínicas isotácticas sólidas, utilmente estabilizadas con aquéllas.

20. Muchas de las propuestas anteriores han sido para el uso de aminas, compuestos fenólicos o de azufre como

30.

29



3643

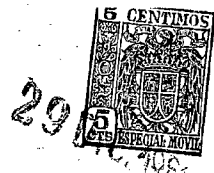
antioxidantes.

5. En nuestras copendientes Solicitudes Británicas Nos. 25999/59, 27567/59 y 44391/59, hemos explicado que cuando se usan ciertos tipos de condensado fenólico en combinación con diésteres o diamidas N,N'di- ó N,N,N',N' tetrahidrocarburo-sustituídas de ácidos tiodialcánicos (a las que conjuntamente se hace referencia en adelante por derivados del ácido tiodialcánico), se obtiene la más notable estabilización sinérgica de polímeros olefínicos sólidos.
- 10.

15. En el trabajo que condujo al depósito de las solicitudes antes citadas se examinaron muchas combinaciones, que no exhibieron ningún sinérgismo apreciable. Por ejemplo, en composiciones de politeno, el bisfenol A, tetracloro bisfenol A, etilideno bisfenol o cromanos formados por la condensación de m- o p-cresol con acetona y compuestos de Dianin (un condensado de fenol con óxido de mesitilo) no muestran ningún sinérgimos apreciable con tiodipropionato de dilaurilo cuando los compuestos son usados en concentraciones del 0,1% por peso de la composición.
- 20.

Análogamente, en las composiciones de polipropileno no existe ningún sinérgismo apreciable entre el 2,4-dido-decil fenol y tiodipropionato de dilaurilo (ambos compuestos al 0,5% por peso de la composición).

25. Volviendo ahora a las composiciones que comprenden combinaciones de diferentes compuestos sulfurados con el mismo compuesto fenólico en el politeno (usándose los compuestos en concentraciones del 0,1% por peso de la composición), el sulfuro de dilaurilo, 2,6-difenil-tetrahidrotiopirona y sulfuro de etil beta-benzoiletilo no muestran
- 30.



ningún sinergismo apreciable con un condensado de tres moléculas de 3 metil-6-terciario butil fenol con una molécula de crotonaldeh'ido.

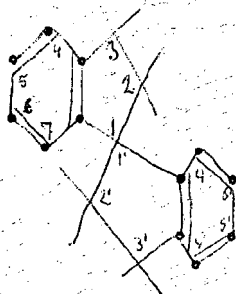
5. Sin embargo, si se énsaya una combinación de tiodipropionato de dilaurilo y el anterior condensado de crotonaldehído (usándose los compuestos en concentraciones del 0,1% por peso de la composición de politeno o 0,5% por peso de la composición de polipropileno), se produce un grado de sinergismo muy sorprendente.

10. Por estos resultados es evidente que no es de esperar en general una mejorada acción estabilizadora de combinaciones de compuestos fenólicos y sulfurados.

Ya ha sido propuesto el usar hidroxispirohidridenos como únicos antioxidantes de la goma.

15. De acuerdo con la presente invención, proporcionamos ahora una composición que es sorprendentemente eficaz para estabilizar polimeros olefínicos según se describen anteriormente y comprende un derivado del ácido tiodialcancico ya definido y un hidroxí espirohidrindeno de fórmula:

20.



25. en la que por lo menos uno de los sustitutivos de las posiciones 5 y 6 y por lo menos uno de los sustitutivos de las posiciones 5' y 6' es un grupo hidroxilo, siendo los otros grupos alcoxilos o hidroxilos hidrocarburos o átomos de hidrógeno, y en la que hay junto a uno de dichos grupos



- hidroxilos por lo menos en cada anillo bencénico un sustitutivo hidrocarburo, alcoxilo o hidroxilo y en la que un sustitutivo de cada una de las posiciones 2 y 2' es un átomo de hidrógeno, siendo los otros sustitutivos R- y R'-
5. respectivamente grupos hidrocarburos o átomos de hidrógeno, y los sustitutivos de las posiciones 3 y 3' son en cada caso grupos hidrocarburos primarios R''CH₂-, siendo R'' y R''' grupos hidrocarburos o átomos de hidrógeno, y en la que los sustitutivos pueden ser iguales o diferentes.
10. Se comprenderá por los bien conocidos mecanismos de las reacciones químicas usadas en la preparación de nuestros hidroxiespiro-hidrindenos que sus grupos hidroxilos estarán en las posiciones 5 o 6 y 5' o 6', normalmente en las posiciones 5 y 5'.
15. En una modificación de esta invención pueden introducirse grupos hidrocarburos o átomos de cloro o bromo en un hidroxiespirohidrindeno de inferior peso molecular -que puede tener ya sustitutivos- por ejemplo mediante los métodos que más adelante se explican.
20. Creemos que en este caso los sustitutivos son introducidos en posiciones adyacentes al grupo hidroxilo fenólico. Esto se apoya en el hecho de que el espectro infrarrojo del condensado de 2-terciario butil fenol/acetona es casi indistinguible del de un condensado de fenol y acetona que haya sido butilado después de su formación.
25. Aunque consideramos que pueden obtenerse composiciones poliolefínicas útilmente estabilizadas con proporciones ampliamente variables de dicho derivado del ácido tiodialcanoico respecto a dicho dihidroxiespirohidrindeno, y aunque nuestra invención no se limita en modo alguno
- 30.

263643

29 DIC



- a proporcionar determinadas de esos ingredientes, observamos que hay una proporciones particularmente efectivas de esos ingredientes cuando existen de 1 a 10 radicales hidroxilos en la composición, proporcionados por el dihidroxiespirohidrindeno, por cada átomo de azufre proporcionado a la composición por el derivado del ácido tiodialcanoico. El contenido de estos componentes en composiciones poliolefinicas puede variarse también con límites muy amplios. Así, composiciones poliolefinicas útiles para una amplia variedad de aplicaciones, por ejemplo fabricación de películas, son eficazmente estabilizadas por ejemplo con 40 partes por peso por millón del dihidroxiespirohidrindeno con la adición de una apropiada cantidad del derivado del ácido tiodialcanoico. Para poliolefinas que sean más susceptibles de oxidación que el politeno o para composiciones poliolefinicas que hayan de someterse a vigorosas condiciones de oxidación durante su elaboración o ulterior uso, pueden usarse mayores cantidades de estos aditivos. En general, con politeno es suficiente usar del 0,001 al 0,5% por peso del dihidroxi-espirohidrindeno y normalmente del 0,002 al 0,1% por peso del dihidroxiespirohidrindeno, usándose conjuntamente con este producto las cantidades apropiadas del derivado del ácido tiodialcanoico. Para composiciones de polipropileno, goma o polímeros o copolímeros de dienos conjugados, se usan preferentemente mayores cantidades de los componentes, Ordinariamente es suficiente usar del 0,05 al 5% por peso del dihidroxiespirohidrindeno junto con el derivado del ácido tiodialcanoico y, en general, del 0,2 al 1% es suficiente.
5. En las composiciones de esta invención pueden
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

263643



usarse cualquier diéster o diamida N, N' di- o N,N,N' , N'-
tetrahidrocarburo sustituida de un ácido tiodialcanoico.

Sin embargo, observamos que se obtienen composiciones
particularmente satisfactorias cuando los derivados son

5. ésteres de alcoholes alifáticos, especialmente los de
alcoholes de 10 a 20 átomos de carbono, por ejemplo los de
alcohol laurilo o estearilo, y de ácidos tiodiglicólico,
tiodipropiónico o tiodibutírico.

10. Los grupos hidrocarburos en las diamidas sustitui-
das con hidrocarburos son preferiblemente grupos alquilos,
particularmente los correspondientes a los alcoholes
preferidos antes mencionados. En general, para el mismo
número total de átomos de carbono en los grupos alquilos,
es preferible una diamida disustituida a una diamida
15. tetrasustituida de un determinado ácido tiodialcanoico.

- El dihidroxiespirohidrindeno puede producirse
por ejemplo condensando un fenol que tenga una posición
libre neta y para con una cetona que tenga por lo menos 2
átomos de hidrógeno libres en cada uno de los átomos de
20. carbono directamente fijados al grupo carbonilo bajo
condiciones en las que tres moléculas de la cetona se
condensan con dos moléculas del fenol. Pueden usarse
mezclas de fenoles o de cetonas. Si sólo se usa una cetona,
como es conveniente, entonces $R'' = R$ y $R''' = R'$ en la

25. anterior fórmula. Se establecen unas adecuadas condiciones,
por ejemplo, llevando a cabo la reacción en presencia de
grandes cantidades de una mezcla de ácido acético glacial
y ácido clorhídrico concentrado, como se describe por
Baker y Besley (J.C.S. (1939) p. 1421-4). Los fenoles
30. monosustituídos que tienen el substitutivo en la posición



orto condensan con gran facilidad. La acetona, metil etil cetona y dietil cetona también condensan fácilmente.

El producto de la reacción es preferiblemente purificado antes de su uso, por ejemplo mediante destilación en un vacío elevado o en la forma descrita por Baker y Besley. Sin embargo, puede usarse también el dihidroxiespirohíndeno crudo separado del medio de la reacción.

5.

Fenoles adecuados son, por ejemplo, el ortocresol, guaiacol, catecol, pirogalol, 2,6-dimetilfenol, 2-isopropilfenol,

10.

2-terciario butilfenol, 2-octilfenol, 2-nonilfenol, 2-decilfenol, 2-metil-6-isopropilfenol, 2-metil-3-terciario butilfenol, 2-metil-6-terciario butilfenol y 2-metil-6-octilfenol.

15.

Pueden introducirse sustitutivos hidrocarburos en un hidroxiespirohíndeno que tenga posiciones reactivas libres, por ejemplo un condensado de dos moléculas de fenol con tres moléculas de acetona, reaccionando el hidroxiespirohíndeno con, v.gr., butenos, pentenos, exenos, eptenos, octenos, nonenos, decenos, undecenos o dodecenos o los correspondientes alcoholes o haluros que pueden ser mezclas de grados

20.

técnicos comerciales o con estirenos o cicloexenos en presencia de un catalizador. Si se desea, los hidroxiespirohíndenos pueden someterse también a cloración o bromación, aunque esto no incrementa ordinariamente su actividad. Las estabilizadas composiciones de esta invención pueden prepararse

25.

de una serie de formas que dependen de la naturaleza del polímero olefínico sólido o de la manera en que sea producido y también de la cantidad de material estabilizador a

30.

incorporar en las composiciones. Si sólo ha de incorporarse una pequeña cantidad de antioxidante, por ejemplo 40 partes por millón de cada componente, en el politeno preparado por



- el proceso de alta presión, los componentes estabilizadores son adecuadamente disueltos en un líquido hidrocarburo de elevado punto de ebullición y esta solución se mezcla con el politeno caliente en un recipiente adecuado después que el
5. politeno sale del convertidor en que es producido. Pueden mezclarse mayores cantidades de los componentes estabilizadores con un polímero olefínico sólido mediante cualquiera de los procesos de mastización. Un método satisfactorio para mezclar los ingredientes estabilizadores con un polímero
10. olefínico sólido producido mediante el proceso de baja presión consiste en añadir una solución de los componentes al polvo de polímero olefínico obtenido por este proceso y luego separar el disolvente de los componentes estabilizadores por evaporación.
15. Los ingredientes estabilizadores de esta invención pueden mezclarse con látex de goma natural o los polímeros o copolímeros de dienos conjugados formando dispersiones de éstos en agua, mezclando estas dispersiones con los látexes o estabilizar y, si se desea, coagulando o secando las
20. composiciones laticíferas.
- Las composiciones de esta invención pueden contener también otros estabilizadores tales como materiales que absorban la luz ultravioleta. También pueden contener otros
25. ingredientes auxiliares tales como los auxiliares de elaboración, por ejemplo los jabones de calcio y zinc e igualmente tales materiales como pigmentos, tintes y rellenos y, cuando sea necesario, los otros ingredientes combinados con gomas naturales, por ejemplo ingredientes vulcanizadores. Así, puede incorporarse negro de carbón,
30. ya sea como absorbente de la luz ultravioleta o bien como



263643

relleno o como pigmento.

Los siguientes detalles experimentales ilustran nuestra invención. Sin embargo, se comprenderá que ésta no queda limitada en modo alguno por tales detalles.

5.

PREPARADOS

1. Se calentaron bajo reflujo en un baño de vapor durante 110 horas, guaiacol (200 g), acetona (190 ml), ácido acético (400 ml) y ácido clorhídrico concentrado (320 ml). Se filtró el material cristalino después que se hubo enfriado la mezcla y reposó durante algunas horas, y se lavó minuciosamente con ácido acético frío y agua y se secó. El producto (30 g) fué recristalizado de alcohol en su extractor Soxhlet.

10.

P.f., 266-7°C; p.f. después de una ulterior recristalización (producción, 23,9 g), 268-9°C.

15.

<u>Análisis</u>	<u>% observado</u>	<u>Requerido por C₂₃H₂₈O₄</u>
C	74,7	75,0
H	7,9	7,7

2. Se calentó bajo reflujo en un baño de vapor durante 60 horas, una mezcla de o-cresol (100 g), ácido acético (250 ml), acetona (75 ml) y ácido clorhídrico concentrado (190 ml), agitándose después en agua. Se recogió la masa muy espesa, se lavó amasando bajo agua y se secó calentando bajo presión disminuída en el baño de agua. Luego se fraccionó el residuo mediante destilación al vacío. La fracción principal (p.e. 220-240°/0,3 mm), fué recristalizada de xileno, dando pequeños cristales con p.f. a 245-7°C.

20.

25.

3. Se calentaron bajo reflujo en un baño de vapor durante 65 horas, 2,6 xileno-1-ol (110 g), ácido

30.



29 DIO

263643

acético (250 ml), acetona (75 ml) y ácido clorhídrico concentrado. La mezcla fué enfriada y se añadió agua. Se recogió la capa superior, se lavó sucesivamente con agua, solución de carbonato sódico y agua, secándose mediante destilación al vacío en un baño de agua.

5.

El material gomoso fué fraccionado mediante destilación al vacío. La fracción principal (p.e. 220-230°/1,3 mm) era amarilla y cristalizó al reposar. No pudo hallarse ningún disolvente de recristalización

10.

adecuado.

La quebradiza goma fué acetilada con anhídrido acético y acetato sódico y el producto crudo fué recristalizado de etanol P.f., 230-235°C.

15.

El acetato fué hidrolizado y los cristales obtenidos tras la acidificación fueron secados y recristalizados de xileno. P.f., 194-195,5°C.

20.

<u>Análisis</u>	<u>% observado</u>	<u>Requerido para C₂₅H₃₂O₂</u>
C	82,0	82,4
H	8,9	8,9
<u>Requerido para C₂₉H₃₆O₄</u>		
Acetato C	76,8	77,6
H	8,0	8,1
<u>Equivalente</u>	<u>Observado</u>	<u>Esperado</u>
(Saponificación de Acetato)	229	224,3

25.

Estos se consideran como nuevos compuestos.

4. Se condensaron catecol y acetona por el método de Baker (J.C.S. (1934) p. 1678). Parte del producto fué bromado, como describe Baker, y otra porción fué clorada por el siguiente método:

30.

Se saturó con cloro una solución del condensado



263643

(3 g) en ácido acético glacial. Se formó un precipitado rojo brillante, se añadió sulfito sódico y se dejó reposar la mezcla hasta que hubo desaparecido el color rojo. El resultante precipitado pardo claro fué filtrado,

5. recristalizada de ácido acético diluido y secado en un desecador al vacío. El análisis de cloro (observado 25%) indicó la presencia de un 83% aproximadamente de la sustitución máxima teórica.

10. 5. Se calentaron sobre un baño de vapor durante 48 horas, catecol (132 g), metil etil cetona (118,8 g), ácido acético glacial (300 ml) y ácido clorhídrico concentrado (240 ml). Se formó una densa masa cristalizada, se dejó enfriar la mezcla de la reacción y los cristales fueron filtrados y recristalizados varias veces de ácido

15. acético glacial. Los cristales todavía decolorados fueron disueltos en la cantidad mínima de etanol hirviente, se añadió carbón activado y se filtró la solución en caliente. Al filtrado caliente fué añadido un volumen igual de ácido acético glacial hirviente. Los incoloros cristales depositados al reposar fueron filtrados, secados bajo un elevado vacío sobre hidróxido potásico sólido y finalmente en una pistola de secado a 100°C sobre hidróxido potásico sólido y a un gran vacío.

20. El producto fundió con descomposición a 302-5°C.

25. El acetato fué preparado y recristalizado de etanol, p.f., 169-173°C.

	<u>Análisis de acetato</u>	<u>% observado</u>	<u>Requerido para</u> $C_{32}H_{38}O_8$
30.	C	79,3	69,8
	H	7,1	7,0
	O	22,4	23,2

263643



Este compuesto es descrito por Fabinyi y Szeky (Ber. 38 2307).

6. Se condensaron pirogalol y acetona por el método de Baker y Besley (J.C.S. 1939 p. 195).

5. 7. La condensación de fenol y acetona fué descrita por von Braun en 1929 (Liebigs Annalen 472, p. 65), pero el producto no fué reconocido entonces como espirohidrindeno. Esto fué indicado por Curtis (Chem. and Ind. (1960) p. 928).

10. Condensados de fenol/acetona octilatados, estirenatados y metilcicloexenatados fueron preparados como sigue:

15. 7a. El espirohidrindeno de fenol-acetona (5,1 g) y ácido sulfúrico concentrado (0,5 g) fueron colocados en un matraz y se añadió suficiente tolueno para disolver el sólido a 100°C. Se agregó lentamente octeno (2,4,4-trimetilpenteno-1, 3,8 g) en tolueno (20 ml) y se reflujo y agitó la mezcla durante 6 horas.

20. Luego se enfrió la mezcla de reacción, se lavó con agua, con una solución de carbonato sódico y finalmente con agua de nuevo. La solución de tolueno fué secada sobre sulfato sódico anhidro y el tolueno separado por evaporación.

Luego se destiló el residuo al vacío.

25. Se ensayaron como antioxidantes una fracción con p.e. de 210-220°C/0,1 mm y el residuo.

7b. Se preparó el producto estirenatado como en (a), sustituyendo el octeno por estireno (3,5 g) y usando 30 ml de tolueno.

30. Se ensayaron como antioxidantes una fracción de

263643



p.e. de 210-220°C/0,1 mm y el residuo.

5. 7c. Se calentaron en el baño de vapor durante 6 horas, el espirohidrindeno (10,3 g), metilcicloexeno (11,1 g) y una solución al 50% de ácido sulfúrico concentrado y ácido acético glacial (6 ml) enfriándose la mezcla añadiéndose tolueno y trabajándose el producto como anteriormente.

10. El residuo, después de una destilación al vacío para separar los materiales iniciales inalterados, fué ensayado como antioxidante.

15. 8. Se calentaron en el baño de vapor durante 5 días dietil-cetona (86,2 g; 1,0 m-g), catecol (55,1 g, 0,5 m-g), ácido acético glacial (150 ml) y ácido clorhídrico concentrado (100 ml). Al enfriarse, se depositaron cristales en el matraz, los cuales fueron filtrados, lavados con ácido acético frío y recristalizados mediante disolución en la cantidad mínima de etanol, añadiéndose a la solución un volumen igual de ácido acético hirviente.

20. Los cristales blancos fueron filtrados, secados por succión y colocados en una pistola de secado bajo un elevado vacío a 150°C.

<u>Análisis</u>	<u>% observado</u>	<u>Requerido para C₂₇H₃₆O₄</u>
C	76,6	76,4
H	8,6	8,6

25. El producto fundió por encima de 300°C con descomposición, empezando a carbonizarse a 280°C.

Este compuesto es descrito por Fabinyi y Szeky (Ber. 38, 2307).

30. 9. Durante 60 horas se calentaron en el baño de vapor 2-terciario butilfenol (75 g), acetona (40 ml),

283643



ácido acético glacial (125 ml) y ácido clorhídrico concentrado (100 ml). La mezcla de reacción, oscura y viscosa, fué levada con agua fría y separada por decantación la capa orgánica oleosa y espesa, que se lavó varias veces con agua caliente mientras se agitaba vigorosamente y finalmente se secó por calentamiento en el baño de vapor bajo reducida presión. Al enfriarse, la goma se convirtió en un sólido quebradizo que fué fraccionado mediante destilación al vacío.

10. La fracción principal (p.e. 190-260°C/1,0 mm) destiló en forma de líquido amarillo, denso y espeso que se tornó quebradizo al enfriarse.

Los intentos de cristalizar este sólido directamente resultaron infructuosos.

15. El acetato (B) fué preparado en la forma ordinaria y recristalizado de etanol. P.f., 235-235°C.

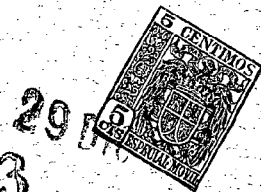
El acetato recristalizado fué hidrolizado y los cristales blancos (A) fueron recristalizados de xileno, p.f. 135°C.

20.	<u>Análisis</u>	<u>% observado</u>	<u>Requerido para C₂₉H₄₀O₂</u>
	C	82,6	82,8 (A)
	H	9,7	9,6
			<u>Requerido para C₃₃H₄₄O₄</u>
	C	78,6	78,5
25.	H	8,8	8,8

El equivalente (por saponificación del acetato) fué 240, siendo el valor esperado correspondiente a la anterior fórmula 252.

Estos se consideran como nuevos compuestos.

30. Mediante butilación del espirohíndeno de fenol/acetona



del preparado 7 se obtuvo un compuesto mostrando sustancialmente el mismo espectro infrarrojo que (A).

Los espectros infrarrojos de los preparados 1 a 9 indicaban la presencia de anillos bencénicos sustituidos en un grado compatible con la estructura del espirohidrindeno en cada caso.

5.

Ejemplo 1

Se mezcló politeno de índice 2 de flojo de masa fundida (medido por el método de A.S.T.M.) con varios derivados del ácido etiodialcanoico y varios hidroxiespirohidrindenos incluyendo algunos derivados de hidroxiespirohidrindenos formados por cloración, bromación o reacción con estireno, octeno o metilciclohexeno de un hidroxiespirohidrindeno preformado, según se indica en la siguiente

10.

15.

20.

25.

30.

Tabla 1 (siguiendo las cantidades mostradas porcentajes por peso de la composición de politeno), moliendo estos ingredientes conjuntamente a 140°C. Las composiciones producidas fueron presentadas a 150°C en láminas de 1/200 de pulgada de espesor. Se colocaron pequeñas muestras del prensado de 1/200 de pulgada sobre lana de vidrio en una ampolla de este material que contenía algunos tamices moleculares "Linde" (Marca comercial registrada) del tipo 5A para absorber productos gaseosos de la oxidación y que fué conectada por un tubo en U conteniendo mercurio a otra ampolla de vidrio. (Los tamices moleculares "Linde" son zeolitas sintéticas producidas y vendidas por Unión Carbide and Carbon Corporation). Ambas ampollas fueron llenadas de aire, sellándose luego y colocándose el aparato en un termostato de vapor a 140°C. El movimiento del mercurio indicaba la oxidación del politeno y se midió el

- 17 - 263643

29 DIC



tiempo en el termostato de vapor a 140°C hasta que fué evidente un grado notable de movimiento del mercurio. Se colocaron muestras de una pulgada de longitud por 7/8 de pulgada de anchura de la lámina de 1/200 de pulgada de espesor en porta objetos de microscopio en un horno de aire a 140°C. Se retiraron las muestras a intervalos y se calculó el grado de oxidación midiendo la concentración de grupos carbonilos mediante espectroscopia infrarroja usando la banda de absorción con longitud de onda de 5,85 micras. Se midió el tiempo transcurrido antes de que el oxígeno presente como carbonilo fuese superior al 0,1%.

TABLA 1 - POLIEMO (Continuación)

Tipo-ri-mento	Derivados de ácido tiodialcancico		Espirohidindeno formado por condensación.	Cantidad	Período de inducción Horas a 140°C.	Envejecimiento hornos.
	Naturalaza.	Cantidad				
19	Tiodipropionato de dilaurilo	0.1	Fenol/acetona (octilada) 220-240°C/0.1.m	0.1	230	110 (av)
20	"	0.1	Fenol/acetona (octilada) (residuo)	0.1	120	90, 40
21	"	0.1	Fenol/acetona (estirena)	0.1	250	60
22	"	0.1	Fenol/acetona (estirena) (residuo)	0.1	230	160, 110 (av)
23	"	0.1	Fenol/acetona (metilciclohexenatada)	0.1	430	270
24	Dilauril tiodipropionamida	0.1	Catecol/acetona	0.1	—	220
25	Tiodiglicolato de dilaurilo	0.1	Catecol/acetona	0.1	—	190
26	Tiodibutirato de dilaurilo	0.1	Catecol/acetona	0.1	—	345
27	Tiodipropionato de distearilo	0.1	Catecol/acetona	0.1	530	370
28	Tiodipropionato de dilaurilo	0.1%	Catecol/acetona	0.5%	—	620
29	"	0.5%	Catecol/acetona	0.1%	—	780
30	"	0.5%	Catecol/acetona	0.5%	—	880
31	"	0.01%	Catecol/acetona	0.01%	20	30

263643



263643



Ejemplo II

- Se mezcló polipropileno de índice 5 de flujo de masa fundida (medido por el método A.S.T.M. modificado mediante el empleo de 10 kilos en lugar del peso especificado para causar la extrusión) en rodillos abiertos a 165° con varios derivados del ácido tiodialcanoico y varios hidroxiespirohidrindenos, en cantidades que se muestran en la siguiente Tabla en porcentajes por peso de la composición de polipropileno.
- 5.
10. Se prepararon delgadas láminas de 1/50 de pulgada aproximadamente moldeando a 190°C a partir de cada una de las composiciones obtenidas. Estas láminas se mantuvieron en un horno de aire a 140°C hasta que se observó su naturaleza quebradiza al manipularse. Los
15. resultados de estos ensayos fueron como sigue:

TABLA 2 - POLIPROPILENO

Expe- rimen- to.	Derivados de ácido tiodialcancico		Canti- dad.	Espirchidolindeno		Canti- dad.	Tiempo para naturaleza quebradiza a 140°C. horas.
	Naturaleza			Formado por condensación.			
1	Ninguno		0	Ninguno	0	5	
2	Tiodipropionato de dilaurilo		1.0	"	0	50	
3	Ninguno		0	2-terciario butil/Fenol/ Acetona	1.0	195	
4	"		0	o-cresol/acetona	1.0	35	
5	"		0	2,6-dimetilfenol/ace- tona	1.0	25	
6	"		0	Guaiacol/acetona	1.0	50	
7	"		0	Pirrogalol/acetona	1.0	280	
8	tiodipropionato de dilaurilo		0.5	o-cresol/acetona	0.5	625	
9	"		0.5	Guaiacol/acetona	0.5	430	
10	"		0.5	Catecol/acetona	0.5	600	
11	"		0.5	2,6-dimetilfenol/ acetona	0.5	650	
12	"		0.5	Pirrogalol/acetona	0.5	625	
13	"		0.5	Catecol/acetona	0.5	435	
14	"		0.5	Catecol/acetona (Bronhada)	0.5	215	
15	"		0.5	Catecol/metiletil- cetona.	0.5	650	
16	"		0.5	Catecol/dietilacetona.	0.5	910	

263643



TABLE 2 - POLYPROPYLENE (Continuación)

Experimento.	Derivados de ácido tiodialcanoico		Cantidad.	Espirohidrógeno formado por condensación.		Cantidad.	Tiempo para naturaleza quebrada a 140°C. horas.
	Naturaleza						
17	Tiodipropionato de dilaurilo		0.5	2-t-butilfenol/acetona.	0.5	550	
18	"	"	0.5	Fenol/acetona (estirena).	0.5	605/510 (* = residuo)	
19	"	"	0.5	Fenol/acetona (metilciclohexano).	0.5	600	
20	"	"	0.5	Fenol/acetona (octilada).	0.5	555	
21	Tiodiputirato de dilaurilo		0.5	2,6-dimetilfenol/acetona.	0.5	145	
22	Tiodipropionato de diestearilo		0.5	Catecol/acetona.	0.5	1650	
23	Dilauril-tiodipropionamida		0.5	Catecol/metil etil cetona.	0.5	385	
24	Tiodiglicolato de dilaurilo		0.5	Catecol/dietil cetona.	0.5	720	
25	Tiodipropionato de dilaurilo		0.1	O-cresol/acetona.	0.1	100	
26	"	"	0.25	"	0.25	240	
27	"	"	0.25	"	0.5	460	
28	"	"	0.5	"	0.25	645	
29	"	"	0.5	"	0.5	625	
30	"	"	1.0	"	1.0	815	





263543

EJEMPLO III

Se incorporaron antioxidantes en goma de nitrilo mediante molido durante algunos minutos en rodillos fríos. La resistencia a la oxidación de los resultantes crepés
5. fué medida por la absorción de oxígeno según se describe para el politeno, con la excepción de que el ensayo fué realizado a 78°C en lugar de a 140°C.

Resultados

	<u>Sistema antioxidante</u>	<u>Período de inducción horas a 78°C.</u>
10.	Ninguno	10
	Tiodipropionato de dilaurilo LTPA 17.	50
	o-cresol/acetona 1%	60 aproximadamente
	1% LTPA + 1% o-cresol/acetona	410

15.

Ejemplo IV

Se incorporaron antioxidantes en polibuteno-1 por mastización a 150-160°C bajo nitrógeno usando la cámara de mezcla de un mastizador vertical Baker Perkins, durante 10 minutos. Se presentó la muestra a un espesor de
20. 5 milésimas de pulgada a 179°C y se midió la resistencia a la oxidación mediante la absorción de oxígeno a 140°C, como se ha descrito para el politeno.

	<u>Sistema antioxidante</u>	<u>Período de inducción Horas a 140°C.</u>
25.	Ninguno	4
	0,5% LTPA, 0,5% catecol/acetona	1000

No se observó ninguna oxidación apreciable al moler las composiciones de politeno o polipropileno conteniendo el condensado o condensados de guaiacol/acetona de fenoles hidrocarburo-sustituídos puramente, o tras la
30. exposición de muestras de 1/50 de pulgada de espesor y

263643



1-1/2 pulgadas de longitud por 1/2 pulgadas de anchura preparadas a partir de esas composiciones durante 24 horas a 10 mm de una fuente de luz ultravioleta de arco de mercurio Hanovia S 500 de alta presión y 500 vatios, tamizada por luz reductora pyrex de 1/2 mm de menos de 2850 Å.

5.

Se observó alguna oxidación al moler polipropileno con los condensados de catecol y pirogalol, pero ello no se acentuó al exponerse a la luz ultravioleta y las composiciones ligeramente decoloradas fueron blanqueadas por este tratamiento. En el politeno en que la cantidad de los condensados de catecol y pirogalol usados era inferior a la empleada con el polipropileno, la oxidación era inapreciable.

10.

En las combinaciones antioxidantes de nuestras citadas solicitudes de patente británica, para la obtención de los mejores resultados el fenol o el aldehído o cetona, condensados para formar el compuesto fenólico, preferiblemente ambos, deben tener un gran sustitutivo, por ejemplo un sustitutivo hidrocarburo grande.

15.

20.

Es, por consiguiente, de lo más sorprendente que hallemos ahora nosotros, como se verá en los ejemplos 1 a 4, que aunque el fenol ha de tener un sustitutivo, los sustitutivos más pequeños, por ejemplo metilo, metoxi, hidroxilo, son del mismo orden de eficacia que los sustitutivos mayores, por ejemplo grupos octilos o nonilos tanto en politeno como en polipropileno.

25.

Nosotros preferimos que los sustitutivos de los núcleos fenólicos no proporcionen conjuntamente más de doce átomos adicionales de peso atómico doce o superior a cada núcleo fenólico, pues los hidroxiespirohíndenos de

30.

297
263643



elevado peso molecular, en general, no son más útiles, sino simplemente más costosos.

Como puede verse en los ejemplos precedentes, se han llevado a cabo dos series de experimentos con politeno.

5. En la primera serie, las composiciones estabilizadas son envejecidas en un recipiente cerrado y medida volumétricamente la absorción de oxígeno a 140°C; bajo estas condiciones, la volatilidad de los componentes estabilizadores tiene poco efecto sobre las mediciones, y

10. el ensayo es una indicación del comportamiento en servicio de las estabilizadas composiciones bajo condiciones tales que carezca de importancia la pérdida de estabilizador por volatilización.

15. En este ensayo observamos que hay poco para elegir entre los condensados que tienen pequeños sustitutos, por ejemplo 2,6-dimetilfenol, guaiacol y catecol, y los que tienen grandes sustitutos, por ejemplo los condensados octilados, estirenados y t-butilados.

20. En la segunda serie, las composiciones estabilizadas son envejecidas en un horno a 140°C, siguiéndose el incremento en oxígeno carbonilo por la medición de la absorción infrarroja a 5,85 micras en muestras retiradas a intervalos. En este ensayo se tiene en cuenta la volatilidad de los componentes estabilizadores y es una
25. medida del comportamiento de las composiciones en la elaboración o subsiguiente uso cuando el estabilizador puede volatilizarse, por ejemplo a elevadas temperaturas.

30. En este ensayo, los condensados que tienen grandes sustitutos hidrocarburos y los condensados de catecol y pirogalol son en gran parte aproximadamente equivalentes;



263643

con el condensado de catecol/acetona se obtienen resultados especialmente buenos, siendo menos satisfactorios los condensados de o-cresol, guaiacol y 2,6-dimetilfenol.

En el ensayo de cambio a naturaleza quebradiza

5. del polipropileno, en el que las muestras de éste se mantienen en un horno de aire al 140°C hasta que se observa en ellas la citada naturaleza, resalta el condensado de catecol/dietilcetona. Los otros condensados probados no muestran diferencias muy señaladas, a excepción del
10. condensado de guaiacol(acetona, que es ligeramente menos activo.

La cloración o bromación de los condensados generalmente no mejora ni reduce su actividad en las citadas pruebas. Sobre la base de estos resultados, apoyados en

15. su gran actividad, nosotros preferimos los condensados de pirogalol para estabilizar politeno que no haya de ser expuesto a temperaturas extremas en el subsiguiente uso y en casos en que el nivel algo mayor de oxidación causada por estos condensados no sea una desventaja, por ejemplo

20. en composiciones de color oscuro, v. gr., rellenas de negro de carbón.

Para uso en composiciones de coloración más clara, puede emplearse cualquiera de los otros condensados indicados, aunque si es particularmente importante evitar

25. la oxidación, los condensados sustituidos con hidrocarburos son preferibles.

La elección en este caso estará determinada principalmente por el costo y disponibilidades de materiales iniciales y la facilidad de realización de la condensación;

30. los condensados de o-cresol son particularmente preferibles



29 DIC 1960

263643

por razones de economía.

Para estabilizar politeno que ha de exponerse a elevadas temperaturas en su empleo subsiguiente, nosotros preferimos los condensados de catecol, pirogalol y

5. t-butifenol, y los condensados fenólicos metilciclohexenatados. Las observaciones en cuanto a oxidación son aplicables también en este caso.

Para estabilizar polipropileno, preferimos el condensado de catecol/dietilcetona por su efectividad, y condensados de o-cresol por razones de economía.

10.

NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que el procedimiento anteriormente indicado es susceptible de modificaciones de detalle en cuanto no alteren sus principios fundamentales. También se hace constar que el invento corresponde a unas solicitudes de patente presentadas en Inglaterra con fechas 30 de diciembre de 1959, núm. 44282/59, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales, en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita

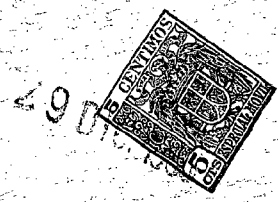
15.

20.

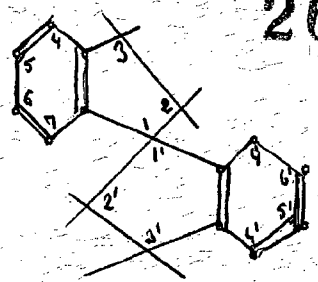
Patente de invención en España por veinte años de "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE ESTABILIZADORES PARA POLÍMEROS OLEFINICOS", caracterizándose por lo siguiente:

25.

1ª.- Procedimiento para la obtención de estabilizadores para polímeros olefínicos caracterizado porque comprende un derivado del ácido tiodialcancio y un hidroxiespirohídrindeno que tenga la fórmula:

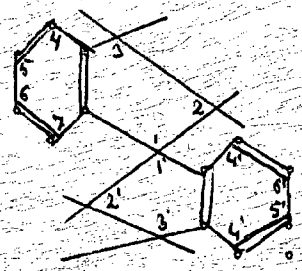


263643



- en la que por lo menos uno de los sustitutos de las posiciones 5 y 6 y por lo menos uno de los sustitutos de las posiciones 5' y 6' es un grupo hidroxilo, siendo los otros grupos alcoilos o hidroxilos hidrocarburos o áyomos de hidrógeno, y en la que hay junto por lo menos a uno de dichos grupos hidróxilos de cada anillo bencénico un sustitutivo hidrocarburo, alcoilo o hidroxilo y en la que un sustitutivo de cada una de las posiciones 2 y 2' es un átomo de hidrógeno, siendo los otros sustitutos R- y r'- respectivamente grupos hidrocarburos o átomos de hidrógeno, y los sustitutos de las posiciones 3 y 3' son en cada caso grupos hidrocarburos primarios R''CH₂- y R'''CH₂-, siendo R'' y R''' grupos hidrocarburos o átomos de hidrógeno, y donde los sustitutos pueden ser iguales o diferentes.
- 5.
- 10.
- 15.

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque comprende un diéster de ácido beta-tiidipropiónico y un hidroxiespirohidrindeno de fórmula:



en la que por lo menos uno de los sustitutos de las

297
263643



- posiciones 5 y 6 y por lo menos uno de los sustitutivos de las posiciones 5 y 6 y por lo menos uno de los sustitutivos de las posiciones 5' y 6' es un grupo hidroxilo, siendo los otros grupos hidrocarburos, alcoxilos o hidroxilos o átomos de hidrógeno, y en la que hay adyacente a uno por lo menos de los citados grupos hidroxilos de cada anillo bencénico un sustitutivo hidrocarburo, alcoxilo o hidroxilo, y en la que un sustitutivo de cada una de las posiciones 2 y 2', es un átomo de hidrógeno, siendo los otros sustitutivos (respectivamente R- y R') grupos hidrocarburos o átomos de hidrógeno, y los sustitutivos de cada una de las posiciones 3 y 3' son grupos RCH_2- y $\text{R}'\text{CH}_2-$.
5. 10.

- 3^a.- Procedimiento según reivindicación 2^a, caracterizado porque el diéster del ácido beta-tiodipropiónico es un éster de un alcohol alifático que tiene de 10 a 20 átomos de carbono.
- 15.

4^a.- Procedimiento, según reivindicación 3^a, caracterizado porque el alcohol es laurilo o estearilo.

- 5^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 2^a a 4^a, caracterizado porque, los sustitutivos del fenol no proporcionan conjuntamente más de doce átomos adicionales de peso atómico de doce o superior a cada núcleo fenólico.
- 20.

- 6^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 2^a a 5^a, caracterizado porque el hidroxiespirohidrindeno es el producto de la condensación de dos moléculas de un fenol con tres moléculas de una cetona.
- 25.

7^a.- Procedimiento según la reivindicación 6^a, caracterizado porque la cetona es alifática.

30. 8^a.- Procedimiento según reivindicación 7^a,



caracterizado porque la cetona es acetona o metil etil cetona.

9ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado porque el fenol es 2,6-dimetilfenol.

5. 10ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6ª a 8ª, caracterizado porque el fenol es catecol.

10. 11ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6ª a 8ª, caracterizado porque el fenol es o-cresol.

15. 12ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2ª a 11ª, caracterizado porque hay de 1 a 10 radicales hidroxilos proporcionados a la composición por el hidroxiespirohidrindeno por cada átomo de azufre proporcionado a la composición por el diéster del ácido betatiodipropiónico.

20. 13ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque el derivado del ácido tiodialcanoico es un diéster del ácido tiodiglicólico, tiodipropiónico o tiodibutírico.

25. 14ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 13, caracterizado porque el diéster lo es de un alcohol alifático que tenga de diez a veinte átomos de carbono.

30. 15ª.- Procedimiento según reivindicación 14ª, caracterizado porque el diéster es tiodipropionato o tiodibutirato de dilaurilo o diestearilo.

30. 16ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque el derivado del ácido tiodialcanoico es una N,N'-dialquildiamida de ácido tiodiglicólico,

283843



tiodipropiónico o tiodibutírico.

17^a.- Procedimiento según reivindicación 16, caracterizado porque la N,N'-dialquildiamida es N,N'-dialuriltiodipropionamida.

5. 18^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1^a y 13^a a 17^a, caracterizado porque el hidroxiespirohidrindeno es el producto de condensación de dos moléculas de un fenol con tres moléculas de una cetona.

10. 19^a.- Procedimiento, según la reivindicación 18^a, caracterizado porque la cetona es alifática.

20^a.- Procedimiento según reivindicación 19^a, caracterizado porque la cetona tiene de tres a seis átomos de carbono.

15. 21^a.- Procedimiento según reivindicación 20^a, caracterizado porque la cetona es acetona, metil etil cetona o dietil cetona.

22^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 21, caracterizado porque los sustitutivo del fenol son radicales hidrocarburos o átomos de hidrógeno.

20. 23^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 21, caracterizado porque el fenol es catecol o pirogalol.

24^a.- Procedimiento según reivindicación 22^a, caracterizado porque el fenol es 2,6-dimetilfenol.

25. 25^a.- Procedimiento según reivindicación 22^a, caracterizado porque el fenol es - o-cresol.

30. 26^a.- Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque se emplea un hidroxiespirohidrindeno en el que se han introducido después de su formación grupos hidrocarburos o átomos de

20
263643



cloro o bromo.

5. 27^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 13^a a 26^a, caracterizado porque hay de 1 a 10 radicales hidroxilos proporcionados a la composición por el hidroxiestirohidrendeno, por cada átomo de azufre proporcionado a la composición por el derivado del ácido tiodialcanoico.
10. 28^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 2^a a 12^a, caracterizado porque comprende un polímero o copolímero sólido de una mono-alfa-olefina alifática, goma natural o un polímero o copolímero sólido de un dieno conjugado.
15. 29^a.- Procedimiento según reivindicación 28^a, caracterizado porque el peso del hidroxiespirohíndeno es del 0,001 al 5% del peso de la composición.
20. 30^a.- Procedimiento, según reivindicación 29^a, caracterizado porque el polímero sólido lo es de etileno y el peso del hidroxiespirohíndeno es del 0,001 al 0,5% del peso de la composición.
25. 31^a.- Procedimiento, según reivindicación 30^a, caracterizado porque el peso del hidroxiespirohíndeno es del 0,002 al 0,1% del peso de la composición.
30. 32^a.- Procedimiento según reivindicación 29^a, caracterizado porque el polímero sólido lo es de una olefina que tenga por lo menos tres átomos de carbono y el peso del hidroxiespirohíndeno es del 0,05 al 5% del peso de la composición.
30. 33^a.- Procedimiento, según reivindicación 32^a, caracterizado porque el peso del hidroxiespirohíndeno es del 0,2 al 1% del peso de la composición.

20
200
263643



34ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 29, 32 y 33, caracterizado porque el polímero olefínico sólido es un polímero de mono-alfa-olefina isotáctica.

5. 35ª.- Procedimiento, según la reivindicación 34ª, caracterizado porque el polímero olefínico sólido es polipropileno isotáctico.

10. 36ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1, y 13 a 27ª, caracterizado porque comprende un polímero o copolímero sólido de una mono-alfa-olefina alifática, goma natural, o un polímero o copolímero sólido de un dieno conjugado.

37ª.- Procedimiento, según reivindicación 36ª, caracterizado porque el peso del hidroxiespirohidrindeno es del 0,001 al 5% del peso de la composición.

15. 38ª.- Procedimiento, según reivindicación 37ª, caracterizado porque el polímero sólido lo es de etileno y el peso del hidroxiespirohidrindeno es del 0,001 al 0,5% del peso de la composición.

20. 39ª.- Procedimiento, según reivindicación 38ª, caracterizado porque el peso del hidroxiespirohidrindeno es del 0,002, al 0,1% del peso de la composición.

25. 40ª.- Procedimiento, según reivindicación 36ª, caracterizado porque comprende el polímero sólido lo es de una olefina que tenga por lo menos tres átomos de carbono y el peso del hidroxiespirohidrindeno es del 0,05 al 5% del peso de la composición.

41ª.- Procedimiento, según la reivindicación 40ª, caracterizado porque el peso del hidroxiespirohidrindeno es del 0,2 al 1% del peso de la composición.

30. 42ª.- Procedimiento, según cualquiera de las

263643

29 DI



reivindicaciones 37, 40 y 41, caracterizado porque el polímero olefínico sólido es mono-alfa-olefínico isotáctico.

43ª.- Procedimiento, según reivindicación 42ª, caracterizado porque el polímero olefínico sólido es polipropileno isotáctico.

44ª.- "Procedimiento para la obtención de estabilizadores para polímeros olefínicos", tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta memoria consta de treinta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29 DIC 1960

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

J. GOMEZ ACEBO Y MORENO