

280774



C E R T I F I C A D O
D E
A D I C I O N

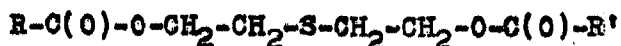
por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 269.484",
por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE TIOESTERES CON COMPUES-
TOS ALKILICOS DE CADENA LARGA", a favor de la firma italiana
MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA,
domiciliada en MILAN (Italia); Largo Guido Donegani 1-2.

- = -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento, que es la primera adición, a la
solicitud de patente española nº 269.484, se refiere a
la preparación de tioésteres aromáticos y a su uso en la
estabilización de las poliolefinas.

5. En la solicitud principal, de patente, la peti-
cionaria ha descrito la síntesis de los tioésteres de la
fórmula



280774

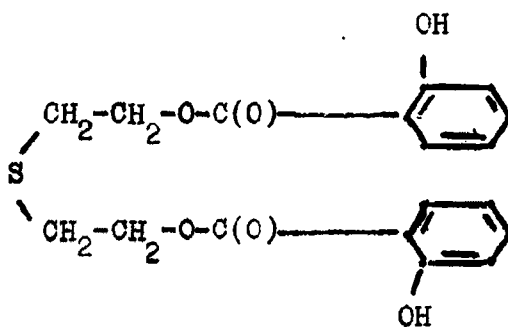


donde R y R' son grupos alifáticos que contienen de 8 a 30 átomos de carbono; también ha reivindicado su uso para la estabilización de poliolefinas cristalinas, preparadas en presencia de catalizadores estereoespecíficos.

5.

S. Moore y otros autores han descrito (J. Org. Chem. 11,675-80, 1946) la síntesis del disaliciltiodiglicol:

10.



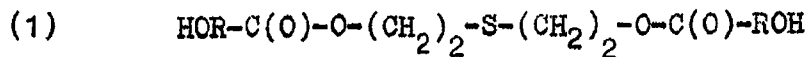
15.

por reacción de sulfuro de beta,beta'-etilcloruro con salicilato sódico.

20.

La peticionaria ha descubierto ahora, y este es el objeto del invento que aquí se expone, que también los compuestos del tipo

25.



donde R y R' son un núcleo arilo,

280774¹³



pueden obtenerse por reacción del tioetilenglicol con dos moles de un oxiácido aromático, según lo que se ha descrito en la solicitud principal de patente. Los compuestos comprendidos en la fórmula (1) y particularmente el disaliciltiodiglicol tienen buena acción estabilizadora contra el calor, el envejecimiento y la luz, por lo que atañe a las poliolefinas, y particularmente el polipropileno, preparadas en presencia de catalizadores estereoespecíficos y a las composiciones que contienen no solamente poliolefinas, sino también otros compuestos provistos de nitrógeno.

La figura 1 muestra el espectro del disaliciltiodiglicol; en las abscisas se registran las longitudes de onda, expresadas en micras, mientras las transmitancias están registradas en las ordenadas.

Los compuestos comprendidos en la fórmula general se añaden, según el invento aquí expuesto, a la poliolefina en cantidades comprendidas entre 0,02 y 2% en peso de la poliolefina.

Los ejemplos que siguen se dan para ilustrar la síntesis de un compuesto comprendido en la fórmula general (1) y su uso en la estabilización de las poliolefinas.

En la realización práctica de este invento pueden introducirse amplios cambios sin que varíe el espíritu del invento.

E J E M P L O 1.

En un matraz de 2 litros se introducen 800 cc de tolueno, 276 g de ácido salicílico (2 moles) y 122,19 g (1 mol) de tiodietilenglicol.

280774



Se calienta la mezcla en reflujo en un aparato que permite la separación del agua formada durante la reacción, por ejemplo un aparato Markusson, con la conversión total del ácido y el tioalcohol en tioéster.

5. Después de eliminar 9 cc de agua, se añaden 0,5 g de ácido p-toluensulfónico.

10. Se prosigue el calentamiento hasta haber eliminado 36 cc de agua (2 moles), lo que ocurre al cabo de unas 20 horas. Una gran parte del tolueno destila a presión normal y luego el resto es destilado a presión reducida (presión residual de 20 a 30 mm de Hg). El disaliciltiodiglicol así formado (348 g) se cristaliza del alcohol etílico. Aparece en forma de cristales blancos, de punto de fusión 75-76°C.

15. El análisis da los resultados siguientes:

Calculado para	$C_{18}H_{18}O_6S$:	C=59,6%,	H=4,9%,	S=8,83%
Hallado para	"	C=59,2%,	H=4,3%,	S=9,08%

20. El peso molecular determinado por el método ebulloscópico en benceno es de 359, mientras que el peso molecular calculado era de 362.

25. El índice de saponificación hallado es de 305 (calculado, 310).



280774

EJEMPLO 2 y 3

5. En los ejemplos 2 y 3 se exponen pruebas de degradación térmica (a), de estabilidad contra el envejecimiento térmico acelerado (b) y de estabilidad frente a la luz solar (c) para una composición a la que se ha añadido un estabilizador de acuerdo con el invento aquí expuesto (Ejemplo 2) y, como comparación, para una composición no estabilizada (Ejemplo 3).

	<u>Ejem. 2</u>	<u>Ejem. 3</u>	
10.			
	Composición de la mezcla		
	a) polipropileno [η]	1,6	1,6
	canizas	0,029%	0,029%
15.	residuo después de la extracción con C ₇	94,4%	94,4%
	b) disalicil-tiodiglicol %	0,5%	-
	Tecnología de la mezcla	Mezcladora Henschel	
20.	fusión de la mezcla en un tubo de vidrio a 250°C/10'; color	claro	claro
	Condiciones de la hilatura:		
	Temperatura del tornillo alimentador	230°C	230°C
	Temperatura de la hilera	250°C	250°C
25.	Temperatura del cabezal de extrusión	250°C	250°C
	Tipo de la hilera	60/0,8x16	60/0,8x16
	presión máxima (kg/cm ²)	60	65
	Velocidad de arrollamiento (m/min)	400	400



280774

Ejem. 2

Ejem. 3

Condiciones de estiraje:

	Temperatura	125º	125º
	Medio	vapor	vapor
5.	Relación de estiraje	1:5	1:5

Características del hilo estirado:

	Tenacidad (g/den)	5,75	5,55
	Alargamiento (%)	26	24

10.

a) Degradación térmica

	(disminución porcentual de $[\eta]$ en la extrusión)	71	69
--	--	----	----

b) Estabilidad frente al envejecimiento térmico acelerado

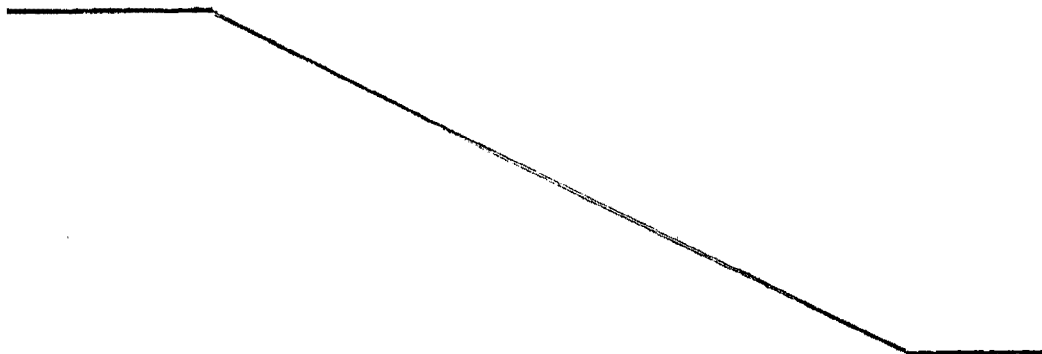
15.

	(% de tenacidad residual después de exposición a 120ºC en una estufa provista de circulación de aire, durante 15 horas)	72	friable
--	---	----	---------

c) Estabilidad frente a la luz solar

20.

	(% de tenacidad residual después de exposición al sol de verano, durante 290 horas de exposición efectiva)	49	29
--	--	----	----

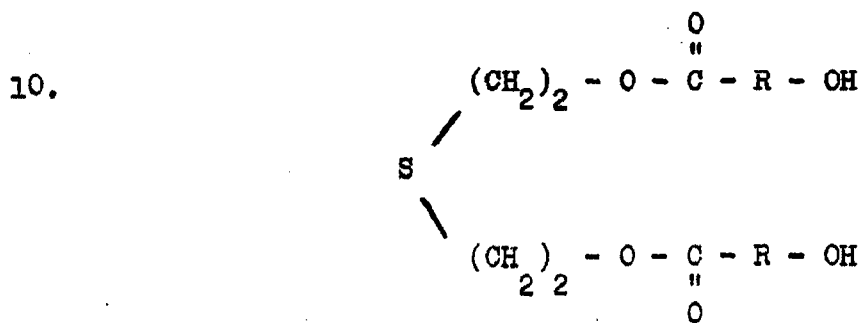




NOTA 280774

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana número 16.547/61 del 14 de Septiembre de 1961:

- 5. 1. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 269 484 por "Procedimiento para la obtención de tioésteres con compuestos alifáticos de cadena larga, comprendidas en la fórmula general



15.

donde R es un núcleo aromático,

- 20. utilizables para la estabilización, respecto al calor, el envejecimiento y la luz, de las poliolefinas cristalinas, y en particular del polipropileno cristalino, preparadas en presencia de catalizadores estereoespecíficos, y de las composiciones a base de polímeros olefinicos y compuestos que contienen nitrógeno, caracterizadas por el hecho de que dichos compuestos se añaden a la poliolefina en cantidad comprendida entre 0,02 y 2% en peso de la poliolefina.
- 25.

280774

13 SEP



2. Mejoras conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que para la obtención de los tioésteres se hacen reaccionar 2 moles de un oxiácido aromático con 1 mol de diodietilenglicol.
5. 3. Mejoras conforme a lo definido en la reivindicación 2, caracterizadas por el hecho de que la reacción se desarrolla en presencia de disolventes que permiten la eliminación azeotrópica del agua formada durante la reacción.
10. 4. Mejoras conforme a lo definido en la reivindicación 3, caracterizadas por el hecho de que dicho disolvente está comprendido en la clase constituida por el benceno, el tolueno y el orto, meta o para-xileno.
15. 5. Mejoras conforme a lo definido en las reivindicaciones 3 y 4, caracterizadas por el hecho de que la reacción se efectúa en presencia de un ácido que actúa como acelerador de la esterificación.
20. 6. Mejoras conforme a lo definido en la reivindicación 5, caracterizadas por el hecho de que dicho ácido es el ácido p-toluensulfónico.
25. 7. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 269 484 por "Procedimiento para la obtención de tioésteres con compuestos alquílicos de cadena larga".
- Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 8 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras, acompañadas de 1 lámina de dibujos.

Madrid, a 13 de Septiembre de 1962

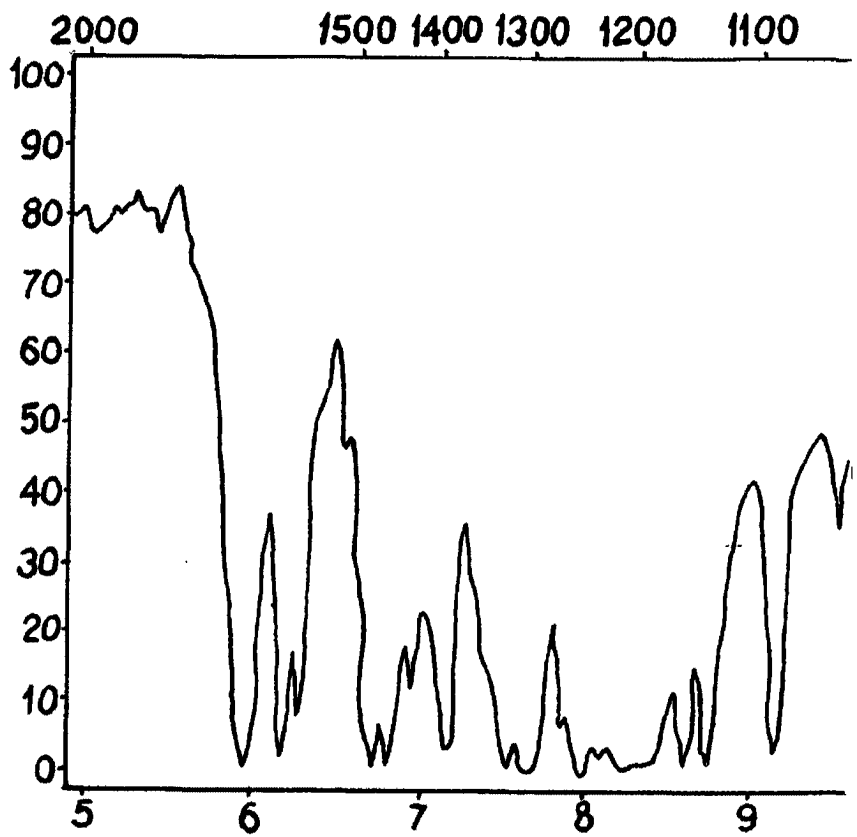
p.a.

J. M. ISEÑ MIRALLES

P.P.
[Handwritten signature]

*MONTECATINI, Società Generale per
l'Industria Mineraria e Chimica*

0.181/o.



280714

Hoja única

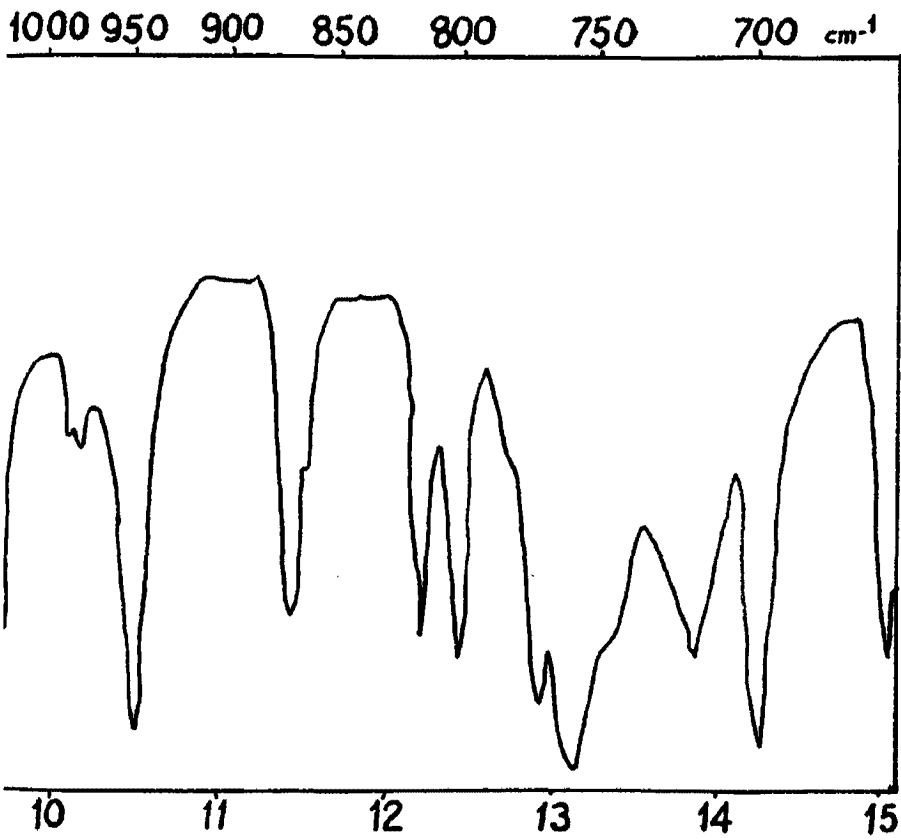


Fig. 1

SEP 1962
Madrid, Jaime Isern
p.p.