

CASE 0:181/b



1962

280775

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

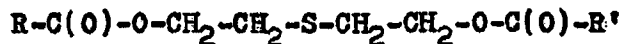
por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 269.484",  
por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE TIOESTERES CON COMPUES-  
TOS ALKILICOS DE CADENA LARGA", a favor de la firma italiana  
MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHI-  
MICA, domiciliada en MILAN (Italia), Largo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

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento, que es la segunda adición a la  
solicitud de patente española nº 269.484, se refiere a la  
preparación de tioésteres heterocíclicos y a su uso para  
la estabilización de poliolefinas.

En la solicitud principal de patente se ha descrito  
ya la síntesis de los tioésteres de la fórmula



280775

13 SEP 1954



donde R y R' son grupos alifáticos que contienen de 8 a 30 átomos de carbono;

y asimismo su uso para la estabilización de poliolefinas cristalinas preparadas en presencia de catalizadores estereoespecíficos.

5.

En la primera adición a la solicitud principal de patente antes mencionada, se ha descrito la preparación de tioésteres aromáticos a partir de tiodiglicol y oxiácidos aromáticos y su uso para la estabilización de las poliolefinas.

10.

La peticionaria ha descubierto ahora, y este es un objeto de este invento, que también los tioésteres heterocíclicos elegidos en el grupo constituido por el di- $\beta$ -(9-carbazolil)-propionato de tiodiglicol y el tiodipropionato de N-beta-hidroxiletilcarbazol manifiestan gran acción estabilizadora contra el calor, el envejecimiento y la luz respecto a las poliolefinas, y en particular el polipropileno, obtenidas en presencia de catalizadores estereoespecíficos.

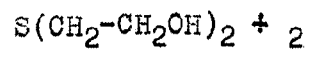
15.

El tioglicol del  $\beta$ -(9-carbazolil)-propionato puede obtenerse haciendo reaccionar, conforme a lo descrito previamente en la patente principal, tiodietilenglicol y ácido 9-carbazolilpropiónico, según la reacción siguiente:

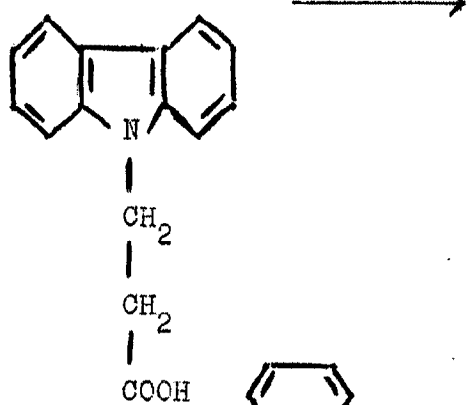
20.



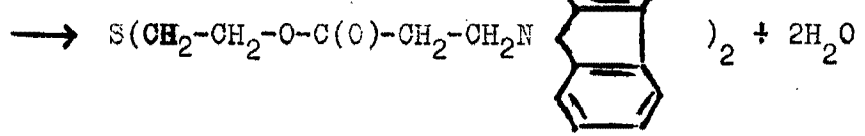
280775



5.

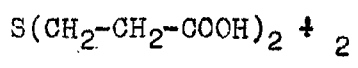


10.

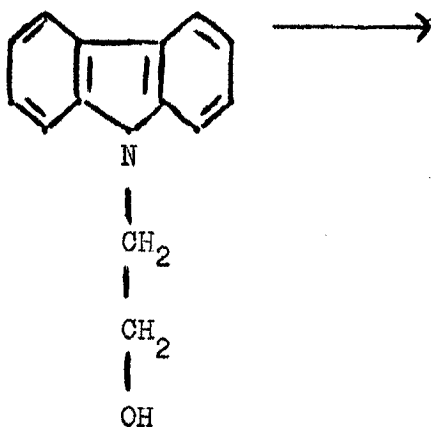


De manera análoga a la precedente, se ha preparado el isómero tioéster de tiodipropionato de N-beta-hidroxiethylcarbazol, por reacción de ácido beta,beta'-tiodipropiónico y 9-hidroxiethyl-carbazol:

15.



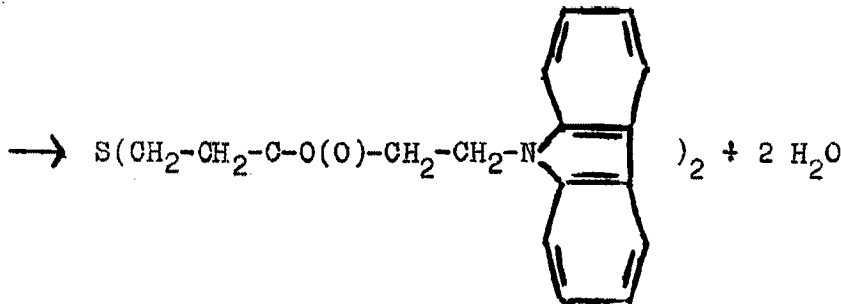
20.



25.



280775



5.

10.

La preparación del ácido 9-carbazolilpropiónico se ha efectuado por cianoetilación del carbazol y luego saponificación del grupo -CN a -COOH.

La preparación del 9-hidroxietilcarbazol se ha efectuado haciendo reaccionar el carbazol con óxido de etileno.

15.

Los estabilizadores que constituyen el objeto de este invento pueden emplearse solos o junto con el sistema estabilizador constituido por un sulfuro de dialquilfenol, en particular el 4,4'-tiobis-6-tercibutilmetacresol, y un tioéster alifático como el tiodipropionato de laurilo, el tiodiglicolato de dodecilo y sustancias semejantes.

20.

Los estabilizadores y/o mezcla de acción estabilizadora que constituyen el objeto de este invento son aptos para estabilizar composiciones a base fundamentalmente de poliolefinas cristalinas, coloreadas por adición de pigmentos tintóreos, orgánicos o inorgánicos, a la mezcla polímero/estabilizador, antes de la extrusión.

25.

280775



5. Las cantidades de tioésteres heterocíclicos añadidas a las poliolefinas pueden variar dentro de amplios límites, y de preferencia dichas cantidades se mantienen en la gama de 0,02% a 2% respecto a la poliolefina.

10. Los ejemplos que siguen ilustran la síntesis de los tioésteres heterocíclicos y su uso para la estabilización de las poliolefinas. En los detalles de la práctica de este invento pueden introducirse amplias variaciones sin que se cambie el significado ni el alcance de este invento.

E J E M P L O 1

15. Una solución constituida por 1 g de sodio en 30 cc de metanol se añade despacio y agitando a una suspensión constituida por 200 g de carbazol en 1000 cc de acrilonitrilo, enfriado a 0°.

20. Se deja que la temperatura se remonte hasta que se inicia la reacción, lo cual se produce con desprendimiento de calor.

Se regula la temperatura de modo que no sobrepase los 50°C. La mezcla se mantiene durante media hora a temperatura ambiente y luego se la calienta despacio en reflujo durante 1 hora.

25. Al enfriar, se obtienen agujas de color rojo amarillento, que se filtran, se lavan con acetona y se secan.

Rendimiento: 135 g (60% del valor teórico).

280775



114 g del nitrilo bruto así obtenido se mantienen en reflujo durante 30 horas junto con 2300 cc de sosa etilalcohólica al 5%. Después del enfriamiento, se filtra la solución y el filtrado se concentra hasta 1 litro aproximadamente.

5.

Se acidifica el filtrado con ácido clorhídrico 2-n, mientras se enfría desde el exterior, hasta alcanzar un viraje del rojo congo.

10.

Se deja la solución en reposo durante una noche y el sólido así formado se filtra luego y se lava con una pequeña cantidad de alcohol.

Después de secado, el sólido amarillento pesa 102 g (85% de la teoría); punto de fusión, 165-168°C. Este sólido se cristaliza del benceno descolorándolo con carbón activo.

15.

Se obtienen cristales blancos con un punto de fusión de 168-171°C.

En un matraz de 2000 cc se introducen:

20.

- 110 cc de tolueno
- 29 g de ácido carbazol propiónico
- 6 g de tiodietilenglicol destilado.

25.

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

Se añaden luego 0,6 g de ácido p-toluensulfónico.

Se prosigue el calentamiento hasta haber eliminado en conjunto 1,75 cc de agua, lo que se produce al cabo de unas 8 horas.

280775

13



Una gran parte del tolueno destila a presión normal y luego se elimina el resto a presión reducida (presión residual de 20 a 30 mm de Hg).

5. El  $\beta$ -[beta-(9-carbazolil)-propionato] de tiodiglicol así formado (13,5 g) se cristaliza de una mezcla de alcohol etílico y benceno 50/50.

El producto aparece en forma de cristales blancos, con un punto de fusión de 85-100°C.

10. En el análisis se obtienen los resultados siguientes:

- calculado para  $C_{34}H_{32}O_4N_2S$ :

C = 72,60      H = 5,71      N = 4,96      S = 5,69

- hallado

15.

C = 72,4      H = 5,6      N = 4,75      S = 5,87

20. El peso molecular determinado por el método ebulloscópico en benceno es de 559; por el contrario, el peso molecular calculado es de 564.

El índice de saponificación hallado es de 198 (calculado, 199).

25. Las figuras 1 y 2 muestran, respectivamente, el espectro infrarrojo y el espectro ultravioleta del compuesto.



280775

E J E M P L O 2.

Se prepara N-hidroxietilcarbazol según el método de Otsuki, Okano y Takedo (J. Soc. Chem. Ind. Japan, 49, 169, 1946).

5.

152 g de KOH y 503 g de carbazol se funden en un crisol de hierro a temperatura de 230-270°C durante dos horas y media.

La mezcla se enfría en vacío en un secador.

10.

Se obtienen 511 g de un sólido pardo.

El carbazol potásico así obtenido se muele y se dispersa en 620 cc de xileno; despacio (en el curso de 3 horas y media) y agitando, se añade una solución de 113 g de óxido de etileno líquido en 437 cc de xileno frío. Se calienta la mezcla lentamente a 50°C y se la mantiene en agitación durante 4 horas más. Se añaden 200 cc de agua para descomponer el alcoholato, se agita la mezcla, se la filtra y se obtiene así un líquido pardo oscuro.

15.

20.

Después de eliminar el disolvente por destilación a presión normal, se destila el líquido residual bajo presión de 3 mm de Hg.

Se obtienen, entre 205 y 211°C, 125 g (24% del valor teórico) de un líquido pardo, que tiende a solidificarse.

25.

42 g de etilolcarbazol bruto de la preparación anterior, 11,7 g de ácido tiodipropiónico, 0,5 g de ácido p-toluensulfónico y 60 cc de tolueno se mantienen en



280775

reflujo durante 6 horas en un aparato Markusson hasta que se ha recogido el 80% del agua calculada.

Después del enfriamiento, se lava la solución toluénica con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (2-n) y luego con agua y se la seca sobre  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  anhidro.

5.

Se concentra la solución hasta volumen reducido. Al cabo de 2 días se precipita un sólido blanco, que es filtrado (carbazol).

10.

Se añade al filtrado alcohol etílico y al cabo de 2 días se obtiene un sólido blanco, cauchoso, que se cristaliza de alcohol/benceno 1:1.

La cristalización completa se logra solamente al cabo de muchos días. Se obtienen 6,3 g de un sólido blanco (20% del valor teórico) que funde a 103-105°C.

15.

En el análisis se obtienen los resultados siguientes:

- calculado para  $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ :

C = 72,60      H = 5,71      N = 4,96      S = 5,69

20.

- hallado

C = 72,3      H = 5,6      N = 4,6      S = 5,8.

25.

El peso molecular determinado por el método ebulloscópico en benceno es de 561, mientras que el peso molecular calculado es de 564.

El índice de saponificación hallado es de 198 (calculado, 199).

20175

Composición de la mezcla: a) % de polipropileno  $\angle$   
cen

residuo de la extracción c

b) % de estearato cálcico

5.

$\angle$ beta-(9-carbazolil)-propionato $\angle$  de tiodiglicol

Tiodipropionato de N-beta-hidroxietilcarbazol

Tiodipropionato de laurilo

4,4'-tio-bis-6-tercibutil-metacresol

10.

Tecnología de la mezcla

Fusión de la mezcla en tubo de vidrio, a 250°C/10',

Condiciones de hilatura: Temperatura del tornillo a

Temperatura del cabezal de

Temperatura de la hilera

Tipo de la hilera

15.

presión máxima (Kg/cm<sup>2</sup>)

velocidad de enrollamiento

Condiciones de estiraje: Temperatura

medio

20.

relación de estiraje

Características del hilo estirado: tenacidad (g/den

alargamiento (%)

a) Degradación térmica (porcentaje de disminución de  
durante la extrusión)

25.

b) Estabilidad frente al envejecimiento térmico a ce  
(% de tenacidad residual después de exposición a  
en estufa con circulación de aire, durante 15 h

c) Estabilidad frente a la luz solar  
(% de tenacidad residual después de exposición a  
de verano, durante 290 horas de exposición efect



Eje. 3                      Eje. 4                      Eje. 5                      Eje. 6

7	1,43	1,43	1,43	1,43
zas	0,05%	0,05%	0,05%	0,05%
107	97,5%	97,5%	97,5%	97,5%
	-	0,3	-	-
	0,5	0,5	-	-
	-	-	0,5	-
	-	0,5	-	-
	-	0,2	-	-

Mezcladora Henschel

color:	claro	claro	claro	claro
imentador	200º	200º	200º	200º
extrusión	220º	220º	220º	220º
	210º	210º	210º	210º
	60/0,8 x 16	60/0,8 x 16	60/0,8 x 16	60/0,8 x 16
	47	45	45	48
(m/min)	400	400	400	400
	130º	130º	130º	130º
	vapor	vapor	vapor	vapor
	1:5	1:5	1:5	1:5
	5,3	5,5	5,5	5,6
	24	22	26	25
[m]	80	68	71	61
breño 120ºC, ras)	95	98	92	friable
sol va)	44	53	47	29



280775

13

Las figuras 3 y 4 dan respectivamente el espectro infrarrojo y el espectro ultravioleta del compuesto.

Los espectros ultravioleta del compuesto del ejemplo 1 y del compuesto del ejemplo 2 se determinaron en solución ciclohexánica, con una proporción de 1:100,000.

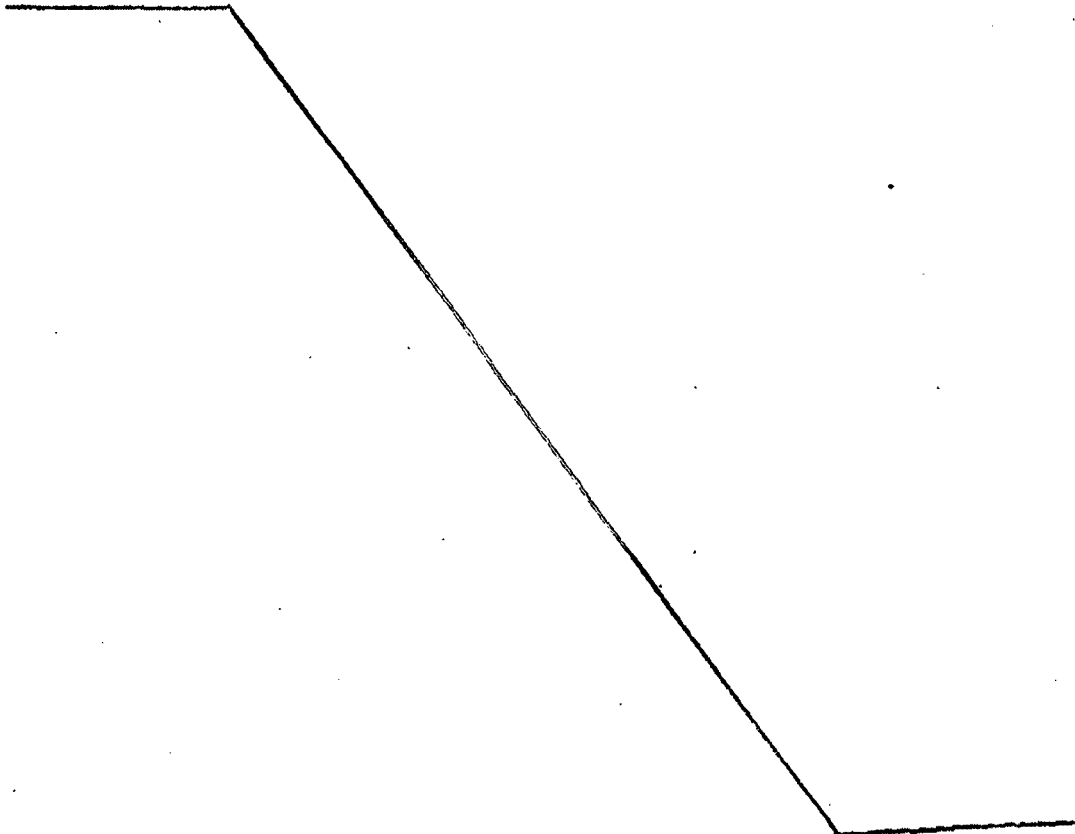
5.

EJEMPLOS 3 a 6

En los ejemplos 3, 4, 5 y 6 se exponen las pruebas para la degradación térmica (a), la solidez al envejecimiento térmico acelerado (b) y la estabilidad frente a la luz solar (c) de una composición a la que se ha añadido un estabilizador según el invento aquí expuesto (ejemplos 3, 4 y 5) y para comparación, de una composición no estabilizada (ejemplo 6).

10.

15.





NOTA

280775

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana número 16.548/61 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 alquílicos de cadena larga", caracterizado por el hecho de que se obtiene el di- $\beta$ -[9-carbazolil]-propionato de tiodiglicol al hacer reaccionar junto con un mol de tiodie-tilenglicol, dos moles de ácido 9-carbazolil propiónico.
10. 2. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque se prepara el tiodipropionato de N-beta-hidroxietil-carbazol al hacer reaccionar 2 moles de 9-hidroxietilcarbazol junto con 1 mol de ácido beta,beta'-tiodipropiónico.
15. 3. Mejoras conforme a lo definido en las reivindicaciones precedentes, 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.
20. 4. Mejoras conforme a lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizadas por el hecho de que dicho disolvente está comprendido en la clase constituida por el benceno, el tolueno y los orto-, meta- o para-xilenos.
25. 5. Mejoras conforme a lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizadas por el hecho de que la reacción se efectúa en presencia de un ácido que actúa de acelerador de la esterificación.

280775

13 SEP.



6. Mejoras conforme a lo definido en la reivindicación 5, caracterizadas por el hecho de que el ácido mencionado es el ácido p-toluensulfónico.

5. 7. Mejoras según las reivindicaciones 1 y 2, en el que los compuestos obtenidos se utilizan para la estabilización frente al calor, en envejecimiento y la luz de las poliolefinas cristalinas preparadas con ayuda de catalizadores estereoespecíficos o de las composiciones a base de poliolefinas y compuestos básicos que contienen nitrógeno, caracterizándose las mejoras por el hecho de que dichos compuestos se añaden a la poliolefina en cantidad entre 0,02 y 2% en peso de la poliolefina.

10. 8. Mejoras según las reivindicaciones 1, 2 y 7, caracterizadas por el hecho de que en concepto de poliolefina se usa polipropileno isotáctico cristalino.

15. 9. Mejoras en el objeto de la patente principal núm. 269 484 por "procedimiento para la obtención de tioésteres con compuestos alquílicos de cadena larga.

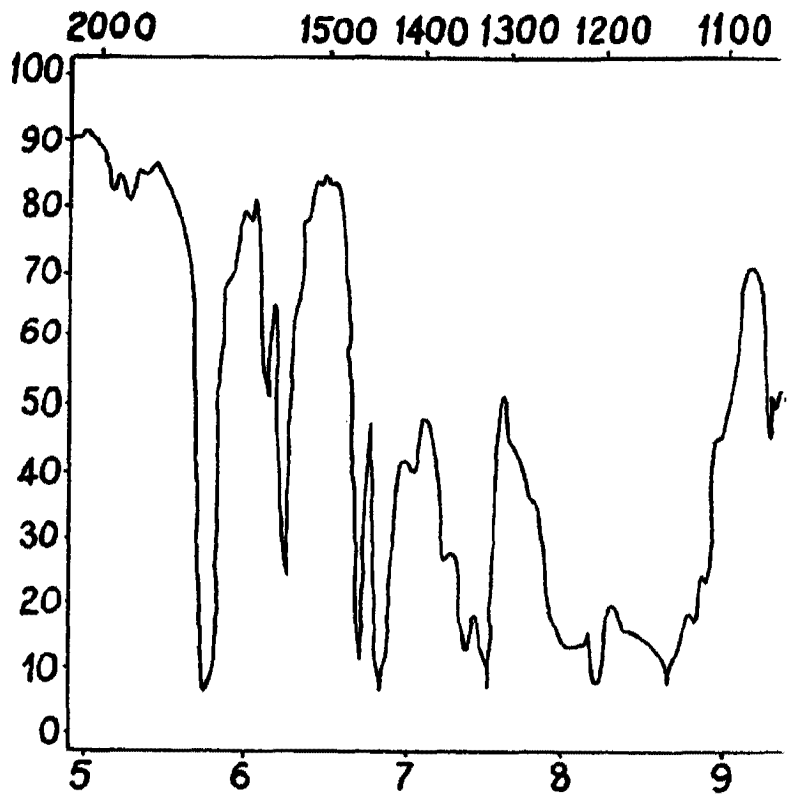
20. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 13 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras, acompañada de cuatro láminas de dibujos

Madrid, a 13 de Septiembre de 1962

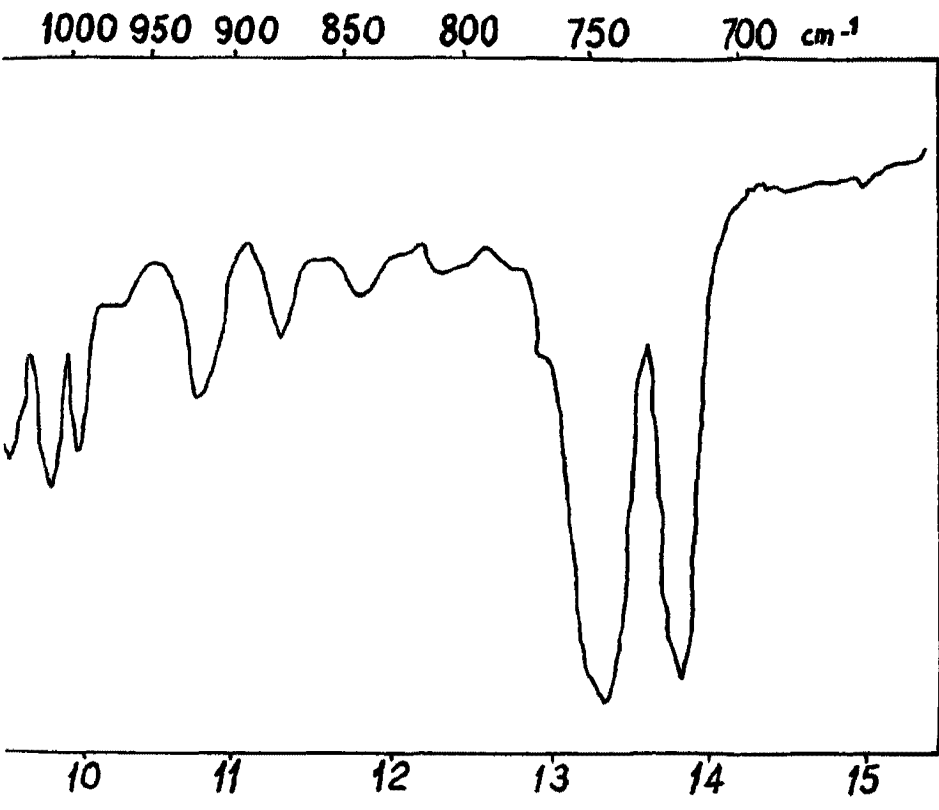
p.a.

J. J. IVERN MIRALLES

P. P.  
*(Handwritten signature)*



280775



ig. 1

Madrid, Jaime Isern  
p.p.

0.181/b.

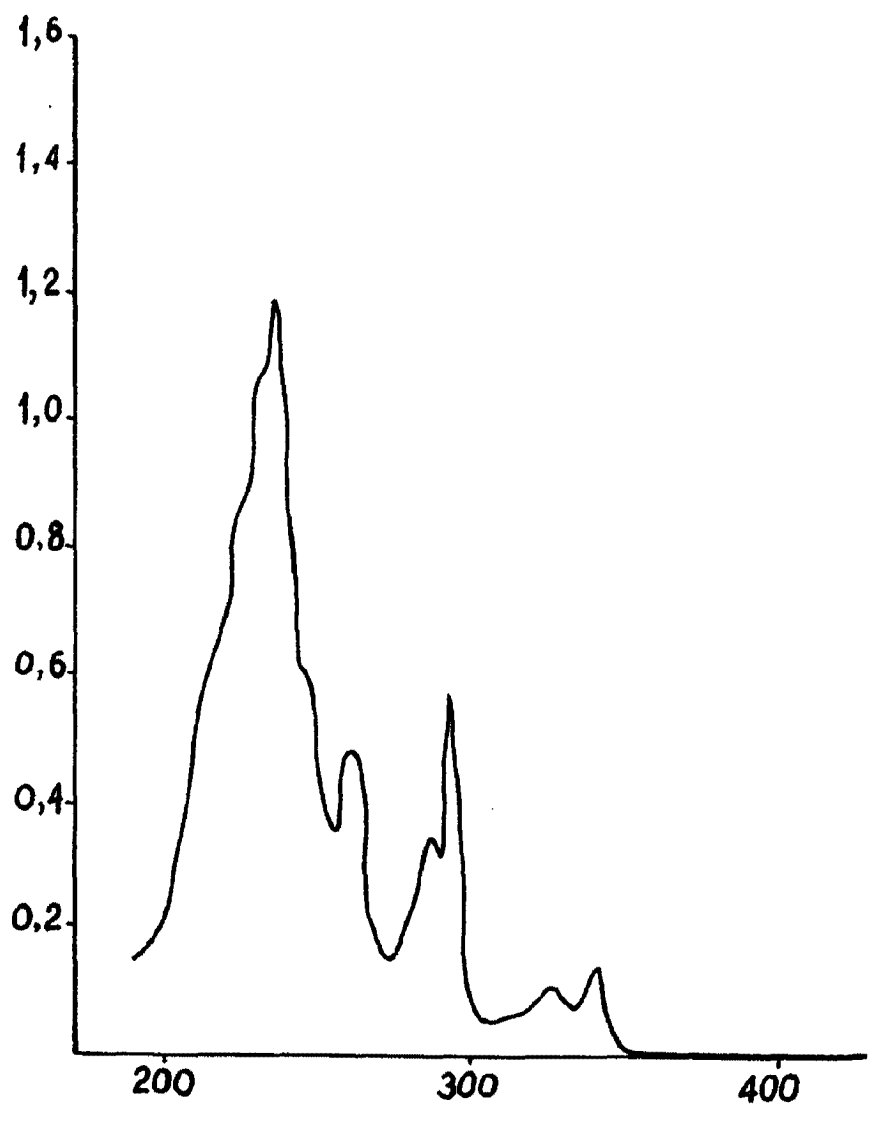


Fig. 2

280775

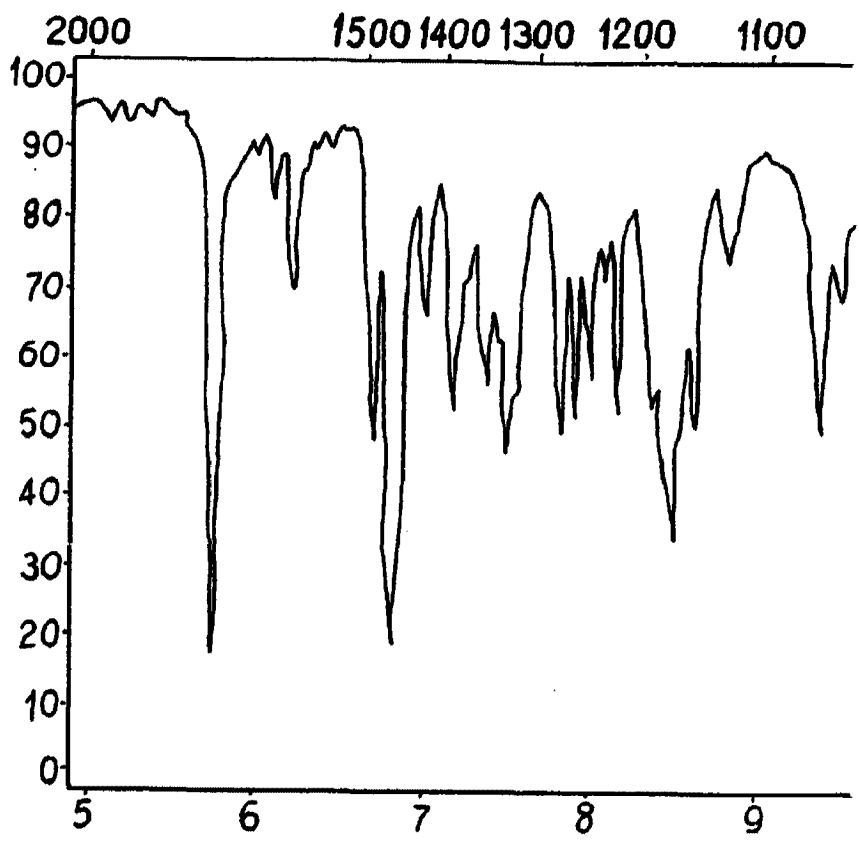


500

600

700 mm

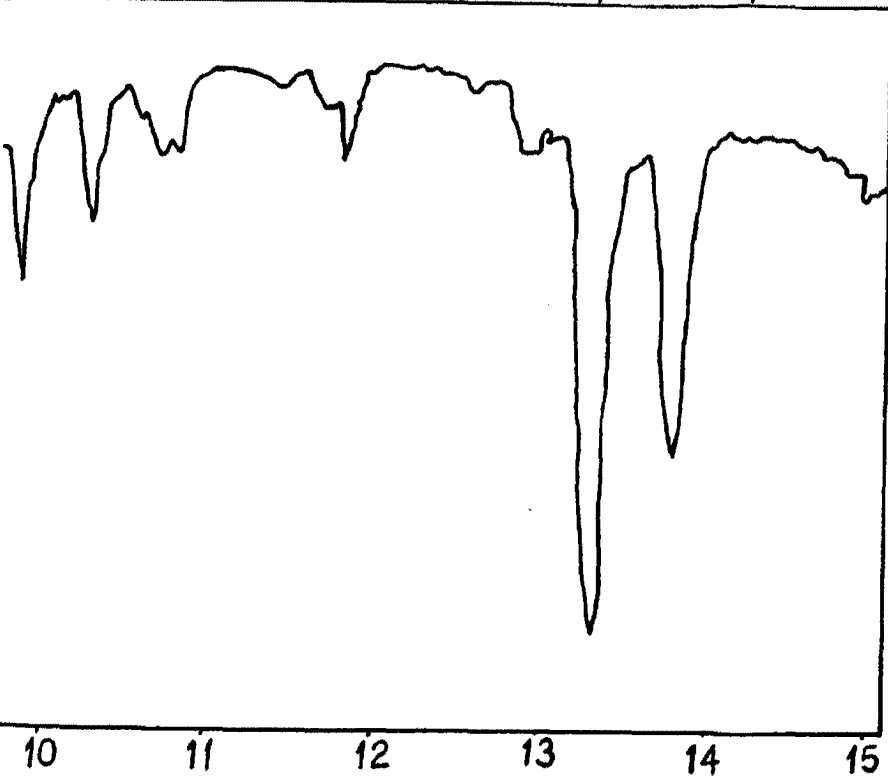
Madrid, Jaime Isern  
p.p.



280775

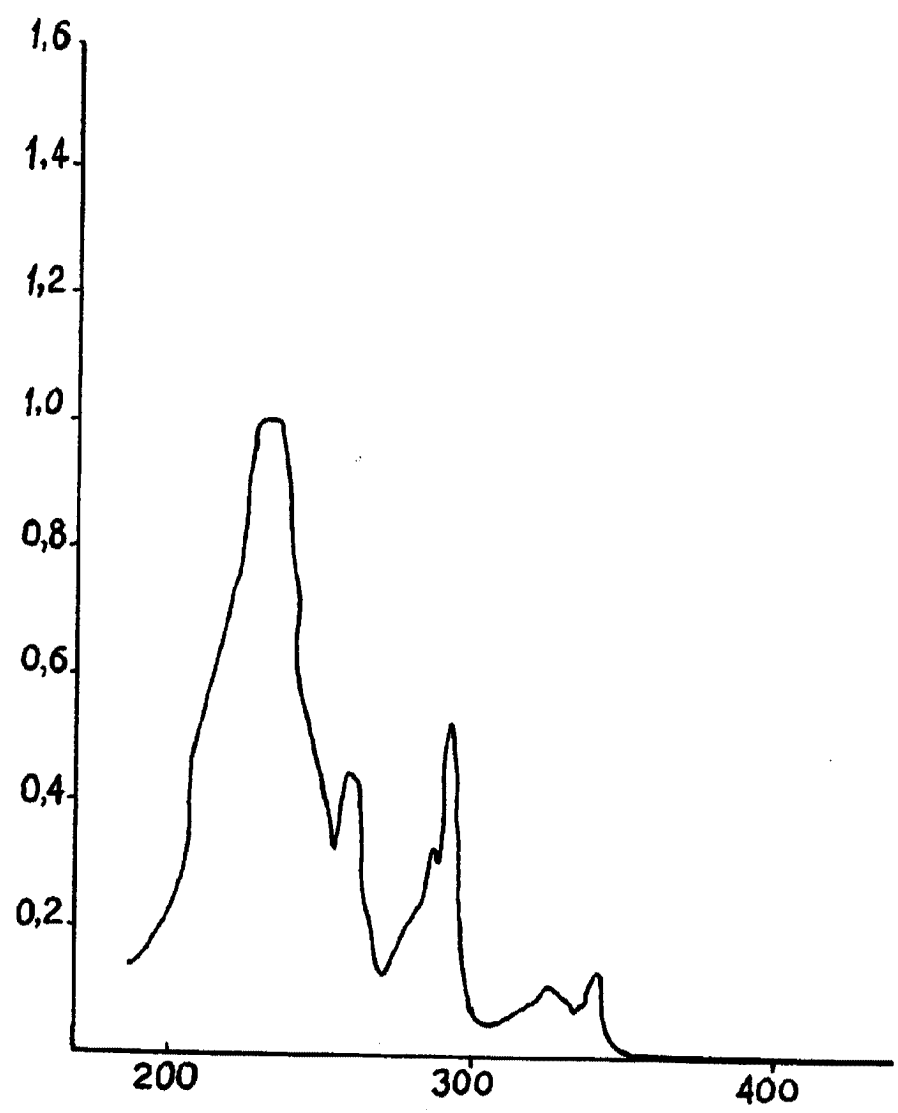


1000 950 900 850 800 750 700  $\text{cm}^{-1}$



ig. 3

Madrid, 1962  
D.P. Jaime Isern



**Fig. 4**

280775



500

600

700mm

19 SEP 1942  
Madrid, Jaime Isern  
p.p.