



281039

1962

281

039

25 SEP 1962

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCION
en
ESPAÑA
por VEINTE años

a nombre de HERCULES POWDER COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 900 Market Street, Wilmington, Zone 99, Delaware, Estados Unidos de América.

por:

" MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION
DE COMPOSICIONES "

La presente invención se refiere a composiciones poliolefínicas y, más particularmente, a la estabilización de polímeros superiores estereo-regulares de propileno y alfa-olefinas contra la degradación producida por la luz.

5

Los polímeros estereo-regulares superiores altamente cristalinos, de peso molecular elevado, de propileno y alfa-olefinas, son bien conocidos.- Una de las deficiencias de tales polímeros que debe resolverse para permitir su uso en muchas aplicaciones, es su baja

10



estabilidad contra el efecto dañino de la luz.

En la patente belga Nº 579.636 se describe que los sulfuros de bis(p-alquil-fenol) en donde todos o parte de los átomos de hidrógeno fenólicos han sido reemplazados por níquel, son estabilizadores efectivos contra la luz para el polipropileno estereo-regular. Sin embargo, tales estabilizadores tienen la desventaja de hacer que el polipropileno y otros polímeros, se oscurezcan en su color cuando se calientan a una temperatura de aproximadamente 260-275°C.- Aunque en muchas aplicaciones ésta es una desventaja insignificante, hay algunas aplicaciones en las cuales es conveniente, o aún necesario, calentar un polímero a una temperatura mayor que 260 - 275°C.

De conformidad con la presente invención, se ha encontrado que los polímeros estereo-regulares superiores de propileno y alfa-olefinas pueden estabilizarse muy efectivamente contra el efecto dañino de la luz, incorporando en tales polímeros, como estabilizador, una pequeña cantidad de un sulfóxido o una sulfona de bis(p-alquilfenol), en donde parte o todos los átomos de hidrógeno fenólicos se han reemplazado por níquel, y ese polímero que contiene tal estabilizador puede calentarse sin oscurecimiento a una temperatura mayor que aquella a la que puede calentarse un polímero que contiene uno de los estabilizadores de la patente Belga mencionada anteriormente.

Aunque puede estabilizarse cualquier polímero estereo-regular de una monoalfa-olefina que tiene por lo menos 3 átomos de carbono por medio de la invención,

281039

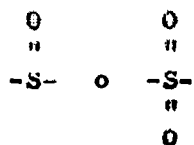
25



la invención es útil particularmente para estabilizar po
límeros estereo-regulares de monoclefinas que tienen de_
3 a 6 átomos de carbono incluyendo, por ejemplo, polipro
pileno, poli(buteno-1), poli(penteno-1), poli(3-metilbu
5 teno-1) y poli(4-metilpenteno-1).

Los compuestos de níquel empleados como
aditivos de conformidad con la invención, se emplean en
combinación con un antioxidante fenólico.- De este mo
do, se obtiene una estabilidad a la luz y al calor tan_
10 notable, que hace que estos polímeros estereo-regulares sean
útiles en muchas aplicaciones que requieren exposición exte
rior prolongada en climas moderados.

Los compuestos de níquel empleados como
estabilizadores de conformidad con la invención, se deno
15 minan genéricamente en la presente como "fenolatos de ní
quel" de sulfóxidos de bis(p-alquilfenol) y bis(p-alquil
fenol)sulfonas.- Más particularmente, estos compuestos_
tienen fórmulas que difieren de los compuestos descritos
en el desarrollo de la patente Belga mencionada anterior
20 mente por sustitución del radical -S- con un radical



25 El término citado incluye, tanto fenolatos totalmente de
níquel, en donde todos los hidrógenos fenólicos del sul
fóxido o de la sulfona están reemplazados por níquel, co
mo fenol-fenolatos de níquel, en donde solamente algunos,
pero no todos los hidrógenos fenólicos están reemplazados
30 por níquel.- Tanto los fenolatos totalmente de níquel -

25 SE



281 039

como los fenolfenolatos de níquel, pueden prepararse haciendo reaccionar una sal de níquel hidratada de un ácido débil con un sulfóxido de bis(p-alquilfenol) o una bis-(p-alquilfenol)sulfona* o haciendo reaccionar un halogenuro de níquel con una sal de sodio de un sulfóxido de bis(p-alquilfenol) o una bis(p-alquilfenol)sulfona en un medio anhidro, utilizando la técnica descrita en la patente -- Belga mencionada anteriormente para hacer los compuestos correspondientes de sulfuros de bis(p-alquilfenol).-- Los sulfóxidos y sulfonas de bis(p-alquilfenol) pueden hacerse por oxidación de los sulfuros correspondientes.-- El sulfóxido de bis(p-alquilfenol) puede hacerse, por ejemplo, oxidando sulfuro de bis(p-amilfenol) con peróxido de hidrógeno en ácido acético utilizando la técnica mostrada por Wagner y Zook, Synthetic Organic Chemistry, New York, Wiley and Sons (1953).-- La bis(p-amilfenol)sulfona puede hacerse oxidando el sulfuro o sulfóxido anterior con peróxido de hidrógeno en ácido acético utilizando la misma técnica.

Más particularmente, los fenolatos de níquel son aquellos de sulfóxidos de bis(p-alquilfenol) y de bis(p-alquilfenol) sulfonas, en donde el grupo alquilo contiene por lo menos 2 átomos de carbono.-- Son ilustraciones de estos sulfóxidos y sulfonas: Sulfóxido de o,o'-bis(p-etilfenol), o,o'-bis(p-etilfenol)sulfona, -- sulfóxido de o,o'-bis(p-isopropilfenol), o,o'-bis(p-isopropilfenol)sulfona, sulfóxido de o,o'-bis(p-metilfenol), sulfóxido de o,o'-bis(p-amilfenol), o,o'-bis(p-amilfenol)sulfona, sulfóxido de o,o'-bis(tetrametilbutilfenol), -- o,o'-bis(p-tetrametilbutilfenol)sulfona, sulfóxido de --

281039

25 SE



o,o'-bis(p-ciclohexilfenol), sulfóxido de o,o'-bis(p-dodecilfenol) y o,o'-(p-dodecilfenol)sulfona.

En los ejemplos siguientes, las partes y porcentajes están en peso, a menos que se especifique de otro modo.

EJEMPLOS 1 A 4

En estos ejemplos se mezclan vigorosamente porciones diferentes de polipropileno estereo-regular que tiene un punto de fusión birrefringente de aproximadamente 168°C. y una viscosidad específica reducida de 3.5 (medida sobre una solución al 0.1% de decahidronaftaleno a 135°C.) con 0.5%, con base en la cantidad de polipropileno, de un fenolato de un sulfóxido de bis(p-alkilfenol) o una bis(p-alkilfenol)sulfona.- Cada mezcla se exturba a un polvo moldeable a 210°C. y el polvo moldeable se comprime después a láminas de un espesor de 635 micras.- Tiras cortadas de estas láminas, y de una anchura de 12.7 mm., se sujetan sobre piezas de cartón blanco y se colocan en un Fade-Ometer (medidor de opacamiento).- Otra serie de tiras se expone al ambiente externo en Miami, Florida, a un ángulo de 45° mirando hacia el sur.- Tanto en la exposición Fade-Ometer, como en la exposición al exterior, se observa el desarrollo del debilitamiento en cada tira por examen periódico de la tira y se anota el tiempo transcurrido hasta que queda lisa, el punto de debilitamiento siendo el tiempo transcurrido hasta que una tira se rompe cuando se dobla.- Los datos de composición y exposición son como sigue:

30

25 SEP

281039

C U A D R O I

Ejemplo No.	Estabilizador	Tiempo de debilitamiento.	
		Fade-Ometer	Exteriores
5	1 Fenolato totalmente de - Níquel de sulfóxido de - o,o'-bis(p-tetrametilfe- nol).	271 horas.	1-1/2 meses
	2 Fenol-fenolato de níquel de sulfóxido de o,o'-bis (p-amilfenol) (7.3% de - níquel)	230 horas	1-1/2 meses
10	3 Fenolato totalmente de - níquel de o,o'-bis(p-te- trametilbutilfenol)sulfo na	271 horas	1-1/2 meses
	4 Fenol-fenolato de níquel de o,o'-bis(p-amilfenol) sulfona (7% de níquel)	230 horas	1-1/2 meses
15	Control (Sin estabilizador)	24 horas	1 semana

EJEMPLOS 5 a 8

Se sigue el mismo procedimiento que en -
los ejemplos anteriores, excepto que en este caso el po-
20 límero contiene además 0.5% del producto de reacción de
2 moles de monilfenol y 1 mol de acetona, el producto de
reacción comprendiendo una mezcla de isopropiliden-bis -
(nonilfenol) y 2(2'-hidroxifenil)-2,4,4-(trimetil-5',6'-
-dinonilcromano).- Los datos son como sigue:

25

25 SEP 1958

281039

CUADRO II

Ejemplo Nº	Estabilizador	Tiempo de debilitamiento.	
		Fade-Ometer	Exteriores
5	5 Fenolato totalmente de níquel de sulfóxido de o,o-bis(p-tetrametilfenol)	458 horas	2-1/2 meses
	6 Fenol-fenolato de níquel - de sulfóxido de o,o-bis(p-amilfenol) (7.3% de níquel)	320 horas	2-1/2 meses
10	7 Fenolato totalmente de níquel de o,o-bis(p-tetrametilbutilfenol)sulfona.	399 horas	2-1/2 meses
	8 Fenol-fenolato de níquel - de o,o-bis(p-amilfenol)sulfona (7% de níquel)	330 horas	2-1/2 meses
	Control (Sin fenolato de níquel)	48-72 horas	2 semanas

15

EJEMPLOS 9 a 12

20

25

En estos ejemplos, la habilidad de los compuestos de níquel de la invención a soportar mayores temperaturas de elaboración que los fenolatos de níquel de sulfuro de bis(p-alkilfenol) queda demostrada.- Esto se hace mediante el moldeo por inyección en etapas de las composiciones de los Ejemplos 1 a 4, en una máquina de moldeo Minijector en una secuencia de experimentos, - cada uno con un tiempo de residencia de 15 minutos, la temperatura incrementándose en etapas.- El cuadro siguiente muestra la menor temperatura a la cual el color de cada composición se hace gris obscuro.

281039

25

CUADRO III

Ejemplo Nº	Estabilizador	Temperatura de obscurecimien- to (°C.)
5	9 Fenolato totalmente de níquel de sulfóxido de o,o-bis(p-tetrametilbutilfenol)	290
	10 Fenol-fenolato de níquel de sulfóxido de o,o-bis(p-amilfenol) (7.3% de níquel)	290
	11 Fenolato totalmente de níquel de o,o-bis(p-tetrametilbutilfenol)sulfona	305
	12 Fenol-fenolato de níquel de o,o-bis(p-smilfenol)sulfona (7% de níquel)	305
10	Control / Fenolato totalmente de níquel de sulfuro de o,o-bis(p-tetrametilbutilfenol)-7	275
	Control / Fenol-Fenolato de níquel de sulfuro de o,o-bis(p-amilfenol)-7	275

15 La cantidad de fenolato de níquel incorporada en el polímero puede variar de una cantidad muy pequeña hasta varias unidades de por ciento.- Más específicamente, se obtienen normalmente resultados benéficos cuando se emplea en una cantidad de 0.01% a aproximadamente 5% en peso del polímero.

20 Según se mencionó previamente, la invención involucra incorporar en el polímero un compuesto fenólico, además de la sal de níquel.- El compuesto fenólico comprende, preferiblemente de 0.01 a 5% en peso del polímero.- Los compuestos fenólicos adecuados que son

25 útiles en esta modalidad, incluyen alquifenoles, bisfenoles, fenoles terpénicos, aralquifenoles, sulfuros de bis(alquifenol) y polialquilcromanos.- Los alquifenoles típicos que pueden utilizarse incluyen di-ter-butyl-p-cresol, o-nonilfenol, o,o-diisopropilfenol, etc.- Los

30 bisfenoles que son útiles, comprenden 2,2'-metilen-bis(5-



281039

-isopropilfenol), 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-isopropilfenol), 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-ter-butilfenol), 2,2'-metilen-bis-(4-ter-butil-6-metilfenol), 2,2'-metilen-bis(4,6-di-ter-butilfenol), 2,2'-metilen-bis(4-nonilfenol), 2,2'-metilen-bis-(4-decilfenol), 4,4'-metilen-bis-(2,6-di-ter-butilfenol), 4,4'-metilen-bis-(2,6-di-ter-butilfenol), 4,4'-metilen-bis-(2-metil-6-ter-butilfenol), 2,2'-etiliden-bis-(4-metil-6-ter-butilfenol), 2,2'-etiliden-bis-(4,6-di-ter-butilfenol), 2,2'-etiliden-bis-(4-octilfenol), 2,2'-etiliden-bis-(4-nonilfenol), 2,2'isopropiliden-bis-(4-metil-6-isopropilfenol), 2,2'-isopropiliden-bis-(4-isopropilfenol), 2,2'-isopropiliden-bis-(4-isopropil-6-metilfenol), 2,2'-isopropiliden-bis-(4-metil-6-ter-butilfenol), 2,2'-isopropiliden-bis-(4-actilfenol), 2,2'-isopropiliden-bis-(4-nonilfenol), 2,2'-isopropiliden-bis-(4-decilfenol), 2,2'-isobutiliden-bis-(4-metil-6-ter-butilfenol), 2,2'-isobutiliden-bis-(4-nonilfenol), etc.

Los polialquilcromanos que pueden emplearse incluyen 2(2'-hidroxifenil)-2,4,4,5',6-pentametilcromano, 4(2'-hidroxifenil)-2,2,4,5',6-pentametilcromano, 2(2'-hidroxifenil)-5',6-diisopropil-2,4,4-trimetilcromano, 2(2'-hidroxifenil)-5',6-diisopropil-2,4,4,3',8-pentametilcromano, 2(2'-hidroxifenil)-5',6-di-ter-butil-2,4,4-trimetilcromano, 4(2'-hidroxifenil)-5',6-di-ter-butil-2,2,4-trimetilcromano, 2(2'-hidroxifenil)-5',6-dioctil-2,4,4-trimetilcromano, 2(2'-hidroxifenil)-5',6-dinonil-2,4,4-trimetilcromano, 4(2'-hidroxifenil)-5',6-dinonil-2,2,4-trimetilcromano, 2(2'-hidroxifenil)-5',6-didecil-2,4,4-trimetilcromano, etc.- Los sulfuros de bis(alquilfenol) que pueden utilizarse incluyen sulfuro de bis(p-tetrametilbutilfenol), sulfuro de bis(p-amilfenol) y similares.

281039

25 SEP



Los fenoles terpénicos útiles en esta invención son productos de reacción de un terpeno y un fenol, según se ilustra por 2,6-diisobornil-p-cresol, 2,4-dimetil-6-isobornilfenol, y productos similares hechos condensando fenol o un alquilfenol con un terpeno cíclico insaturado o un dihidroterpeno, v.gr., canfeno, caromenteno, dipenteno, alfa-pineno y similares.

Las composiciones de la invención pueden prepararse mediante cualquier método por medio del cual se mezclen los polímeros termoplásticos sólidos con aditivos.- Las composiciones pueden contener también uno o más aditivos, además de aquellos mencionados ya.- Estos otros aditivos incluyen, por ejemplo, pigmentos, colorantes, antiácidos, llenadores y similares.

Los artículos, v.gr., fibras, hechos a partir de poliolefinas que contienen los fenolatos de níquel de la presente invención, exhiben también capacidad de teñido mejorada.- En general, los colorantes útiles caen en 5 clases principales o tipos, a saber: colorantes dispersos, colorantes azóicos, colorantes a la cuba, colorantes de éster a la cuba, y colorantes de azufre.-- Estos son tipos de colorantes bien conocidos, y en el Technical Manual of American Association of Textile Chemists and Cororists (AATCC), Volumen XXXVI, (1960), aparece una lista substancial de colorantes individuales de cada tipo.- El Colour Index, segunda Edición, 1956, editado conjuntamente por la Society of Dyers and Colourists y la American Association of Textile Chemists and Colorists, compila una amplia cantidad de información sobre muchos de los materiales colorantes útiles o prototipos de és-

281 039



tos en el momento de publicación con relación a nombres comerciales, fabricantes, composición química y modo de hacerlos, identificación por números de C. I. y nombres, y similares.- Los colorantes de tipo disperso y de tipo azóico son los preferidos, ya que penetran totalmente en las fibras.- Los colorantes a la cuba, los colorantes de éster a la cuba y los colorantes de azufre son menos preferidos, ya que éstos colorantes penetran a las fibras sólo superficialmente para producir "teñidos anulares".- A fin de demostrar la capacidad de teñido mejorada lograda con las composiciones de esta invención, se tiñe una tela tejida a partir de hilo continuo de polipropileno estereo-regular de 35 filamentos y 210 deniers, hilado por fusión a partir de la composición del

Ejemplo 1, con los siguientes materiales colorantes, a saber: Amarillo fijo Celliton 4RL (General Dyestuffs); Azul Polydye GSFR (Interchemical); Sandoz WRN 4245 (Material colorante experimental - Sandoz); NAC BC 31674 (material colorante experimental - National Aniline); Sandoz WRN 4214 (Material colorante Sandoz); Azul Resolin RNL (Bayer-Verona); Azul Mordant 27 C.I. 67415; componente de acoplamiento azóico 12 de C.I. (C.I.37550 - Naphthol AS-ITR) con el componente azóico diazóico 42 de C.I. (C.I.37150 - Base rojo ITR); y componente de acoplamiento azóico 12 de C.I. con el componente azóico diazóico 20 de C.I. (C.I.31175 - Base azul HB), utilizando los métodos conocidos para teñir fibras artificiales hidrofóbicas.- Las telas teñidas exhiben buena capacidad de teñido, excelente fijeza al lavado, buena resistencia a los solventes de limpieza en seco, y buena

281039

25



fijeza a la luz cuando se prueban de conformidad con los métodos 85 - 1960, 61 - 1957 - IIIA, y 16A - 1960 descritos en el Technical Manual of the American Association of Textile Chemists and Cororists, Volúmen XXXVI, 1960, Howes Publishing Co., Inc., N.Y.- Por el contrario, las fibras hiladas a partir de polímeros que no contienen fenolato de níquel exhiben pobre capacidad de teñido, fijeza al lavado regularmente buena, resistencia pobre a los solventes de limpieza en seco, y baja fijeza a la luz.

10

15

--- N O T A ---

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de ésta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

20

1.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones caracterizadas porque dichas composiciones comprenden un polímero estereo-regular de una alfa-olefina que contiene como estabilizador a la luz para la misma de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 5%, con base en el peso del polímero, de un fenolato de níquel de un sulfóxido de bis(p-alquifenol) o una bis(alquifenol) sulfona en donde los grupos alquilo contienen por lo menos 2 átomos de carbono, y de aproximadamente 0.01% a aproximadamente 5%, con base en el peso del polímero,-

25

30



281039^{25 SEP}

de un antioxidante fenólico.

2.- Mejoras de acuerdo con la cláusula 1, caracterizadas porque el polímero estereo-regular es polipropileno.

5

3.- Mejoras de acuerdo con la cláusula 1 o cláusula 2, caracterizadas porque el fenolato del níquel es el de bis(p-tetrametilbutilfenol)sulfona.

10

4.- Mejoras de acuerdo con cualquiera de las cláusulas anteriores, caracterizadas porque el antioxidante fenólico es un alquifenol, bis(fenol), aralquifenol, sulfuro de bis (alquifenol o polialquilocromano).

15

5.- MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE COMPOSICIONES.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de trece hojas escritas por una sola de sus caras.

Madrid, 25 SEP. 1962

P. A.

Alberto de Elzaburu
Fol. 10/10