

7 MAR. 1963

P.- 23.876
File No 9-075 A Spain



283597

283597

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

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

formulada el 21 de Diciembre de 1962, con el No 283.597

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de S.A. ARGUS CHEMICAL N.V. entidad Bélgica, establecida en Rue d'Anderlecht 33, Drogenbos, Bélgica.
por:

" MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE COMBINACIONES ESTABILIZADORAS PARA POLIMEROS "

Este invento se refiere a la estabilización de combinaciones que comprenden un ácido fosforoso orgánico y una sal de metal polivalente de un ácido orgánico, capaz de mejorar la resistencia de polímeros de propileno y otros polímeros olefinicos frente al craqueo térmico cuando están expuestos a altas temperaturas, a composiciones polímeras de propileno y a un procedimiento para estabilizar polímeros de propileno que emplean tales estabilizadores.

El polipropileno es un material polímero tenaz, de alto punto de fusión, pero en varios aspectos, su

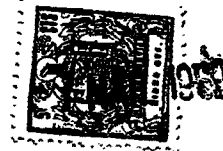
2835 97



estabilidad deja mucho que desear. Dicho polímero muestra una tendencia a disminuir rápidamente en la viscosidad del fundido, y a hacerse luego quebradizo, cuando se mantiene a temperaturas elevadas durante el tiempo requerido en el equipo para moler, calandrar, extruir, moldear por inyección y formar fibras. Este deterioro es particularmente grave cuando el polímero se trabaja en estado fundido en presencia de oxígeno, p. ej: aire. Los polímeros formados, preparados en dicho equipo muestran tendencia a cambiar de color, a distorsionarse, craquear, y a pulverizarse alrededor de los bordes por exposición a la luz solar y durante el envejecimiento, y especialmente cuando se calientan a temperaturas moderadamente elevadas como en un proceso de envejecimiento acelerado, y nuevamente, el problema se acentúa en presencia de oxígeno.

El polipropileno está particularmente expuesto a deterioro en las propiedades físicas cuando se somete a altas temperaturas, del orden de 150°C. o más. Ahora es posible, empleando uno o más estabilizadores, obtener una estabilidad razonablemente satisfactoria contra el deterioro bajo la mayoría de las condiciones de elaboración excepto dichas altas temperaturas. Aparentemente, a tales temperaturas, el polipropileno sufre craqueo térmico, y muchos de los estabilizadores que son efectivos para mejorar la estabilidad bajo otras condiciones de elaboración tienen tendencia a empeorar la estabilidad del polipropileno contra craqueo térmico. Los estabilizadores que únicamente incrementan la resistencia a alta temperatura tienden a hacerse inefectivos en presencia de estabilizadores añadidos para corregir otras tendencias deteriorativas.

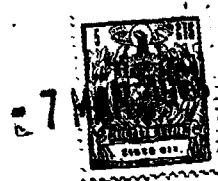
283597



De acuerdo con el presente invento, se proporciona una combinación estabilizadora que comprende un ácido fosforoso orgánico y una sal de metal polivalente de un ácido orgánico, que, en combinación con otros estabilizadores de polímeros olefinicos o solo, mejora la solidez y/o la resistencia a la fragilidad de los polímeros olefinicos, tal como los polímeros de propileno, contra el craqueo térmico, según se pone de manifiesto por la alteración del color y/o por el incremento en el índice de fusión a temperaturas elevadas de 150°C. y más durante períodos prolongados de tiempo.

La pureza de los polímeros de propileno, la amplitud de la degradación, y la resistencia a la fragilidad a temperaturas elevadas durante largos períodos de tiempo, son características capaces de evaluación mediante observación del cambio en el índice de fusión del polímero particular cuando se somete a temperaturas especificadas durante un tiempo especificado. Existe una correlación directa entre la velocidad de incremento en el índice de fusión y la velocidad de deterioro en las propiedades físicas arriba mencionadas del polímero. Las combinaciones de compuestos de ácido fosforoso orgánico y sales de metal polivalente de ácidos orgánicos rebajan considerablemente la velocidad de incremento en el índice de fusión a temperatura elevada, y también mejoran la retención del color y otras propiedades físicas importantes del polímero de propileno.

Para los fines del invento, la retención de las propiedades físicas a elevadas temperaturas se determina mediante ensayos realizados a 150°C., pero se sobreentenderá que el mejoramiento se consigue, tanto a temperaturas si-



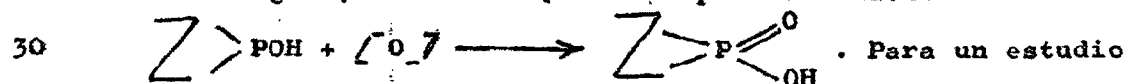
tuadas por encima como por debajo de la indicada.

Los ácidos fosforosos orgánicos de acuerdo con este invento pueden definirse por la siguiente fórmula:

5 $Z > POH$. En esta fórmula, Z es un radical o radicales orgánicos unidos al fósforo por medio de un átomo de oxígeno o de carbono. El radical Z puede formar un anillo heterocíclico que incluya el átomo de fósforo en el anillo, puede ser dos radicales orgánicos unidos al fósforo a través de carbono o de oxígeno, y puede incluir también un grupo OH adicional.

Los ácidos fosforosos orgánicos son compuestos conocidos y bien definidos, cuya estructura puede escribirse como fósforo formalmente trivalente con un hidróxilo ácido, $Z > P-O-H$, o como fósforo formalmente pentavalente con un enlace P-H, $Z > P \begin{matrix} H \\ \diagup \\ \diagdown \\ O \end{matrix}$, y los ácidos de fósforo orgánicos pueden imaginarse como mezclas tautómeras que contienen ambas formas en equilibrio. Una característica que distingue a los ácidos fosforosos orgánicos de los fosfitos terciarios y compuestos análogos de fósforo trivalente, tal como los fosfonitos, fosfinitos y fosfinas terciarias totalmente esterificados es la presencia de un átomo activo de hidrógeno, por lo menos, (reemplazable por metales, como sodio o el reactivo de Grignard en una determinación según Zerewitinoff) como muestra la fórmula $Z > POH$.

25 Los ácidos fosforosos orgánicos difieren de los ácidos fosfóricos orgánicos porque reaccionan bajo condiciones específicas con oxidantes, dando los correspondientes derivados de ácido fosfórico que contienen un átomo adicional, como oxígeno, como se representa por la ecuación



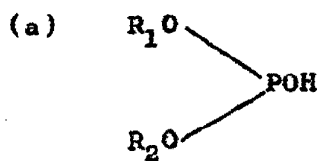


más detallado de la estructura y las reacciones de los ácidos fosforosos orgánicos puede verse el libro "Organo-phosphorus Compounds", de G.M. Kosolapoff (John Wiley & Sons, N.Y. 1951), especialmente las páginas 144 y 193-195.

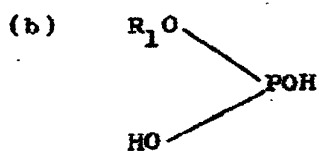
5

Como ácidos fosforosos orgánicos típicos que entran dentro de ésta fórmula general están los siguientes:

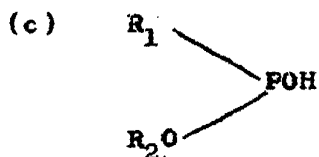
I



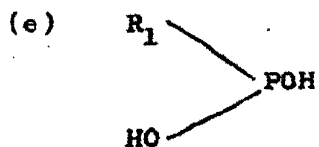
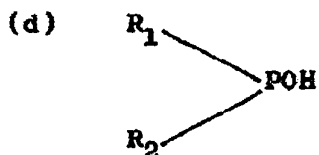
10



15

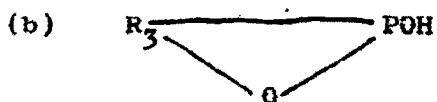
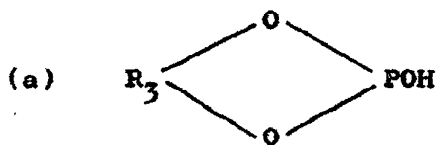


20

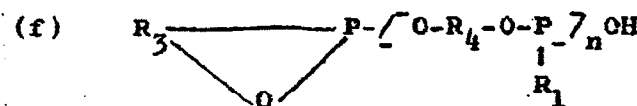
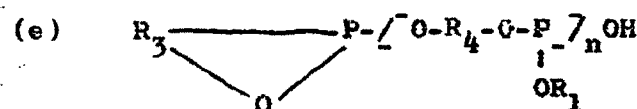
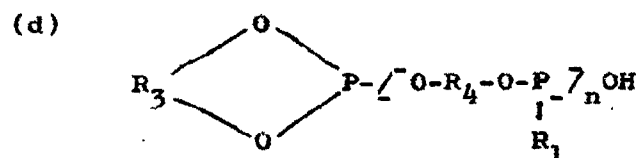
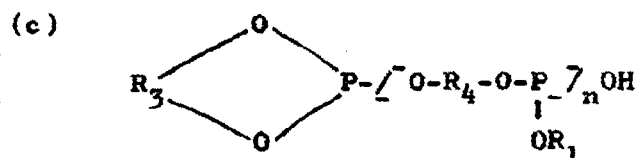
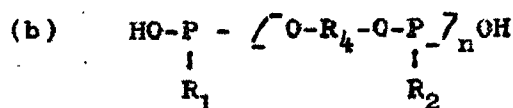
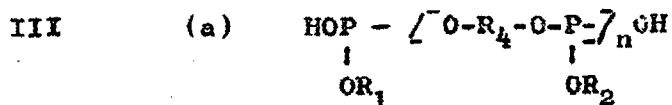


25

II



30



5

10

15

20

25

30

En las fórmulas anteriores, R_1 y R_2 representan radicales orgánicos monovalentes alifáticos, aromáticos y no aromáticos alicíclicos o radicales heterocíclicos que tienen de uno a treinta, aproximadamente, átomos de carbono, y R_3 y R_4 representan radicales hidrocarbonados orgánicos bivalentes alifáticos, aromáticos o no aromáticos alicíclicos o radicales heterocíclicos que tienen de dos a treinta, aproximadamente, átomos de carbono. R_1 y R_2 en los Grupos I y III pueden ser iguales o diferentes.

Los compuestos de III son polímeros, representando n el número de unidades que se repiten encerradas en los paréntesis cuadrados. El valor de n puede estar com-

283597



prendido entre uno y treinta, aproximadamente.

Se comprenderá lógicamente que todos estos compuestos son ácidos fosforosos orgánicos en los que hay por lo menos un hidrógeno reemplazable por molécula y preferiblemente un hidrógeno reemplazable por cada átomo de fósforo del ácido fosforoso orgánico. Así, pues, los compuestos de los Grupos I y II son los preferidos para uso en el invento.

Como ejemplos de los compuestos que están incluidos en el Grupo I, se proponen los siguientes: fosfito de di(fenilo), fosfito monofenílico, fosfito mono-(difenílico), fosfito dicresílico, fosfito di-(o-isooctilfenílico), fosfito di(p-etilhexilfenílico), fosfito di(p-t-octilfenílico), fosfito di(dimetilfenílico), fosfito di-n-butílico, fosfito di-2-etilhexílico, fosfito mono-2-etilhexílico, fosfito diisooctílico, fosfito monoisooctílico, fosfito monododecílico, fosfito 2-etilhexilfenílico, fosfito 2-etilhexil(n-octilfenílico), fosfito monociclohexílico, fosfito dicitclohexílico, fosfito di(2-ciclohexilfenílico), fosfito di- α -naftílico, fosfito difenilfenílico, fosfito di(difenílico), fosfito di-(2-feniletílico), fosfito dibencílico, fosfito monobencílico, fosfito n-butilcresílico, fosfito didodecílico, fosfito ditetrahydrofurfurílico, fosfito difurílico, ácido bencenofosfonoso, bencenofosfonito de mono-2-etilhexilo, butanfósfonito de monofenilo, α -naftalenofosfonito de mono-2-butoxietilo, ciclohexanofosfonito de mono-n-octilo, ácido α -toluenofosfonoso, ácido difenilfosfinoso, ácido dibutilfosfinoso y ácido bencilmetilfosfinoso.

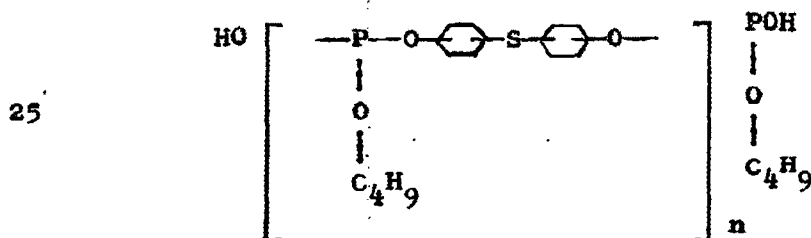
Como ejemplos de compuestos dentro del Grupo



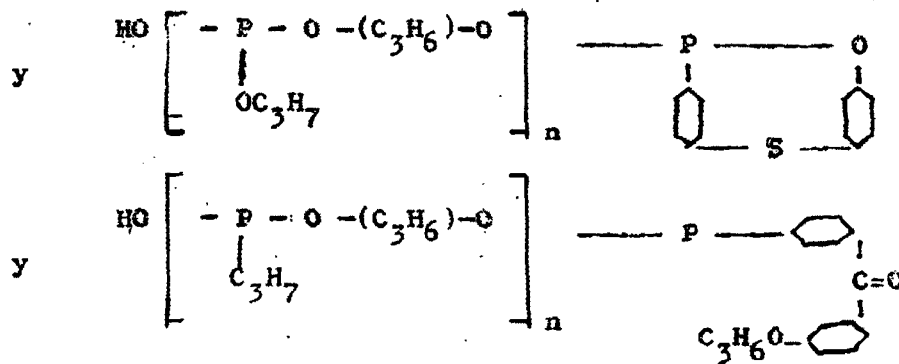
po II están: fosfito de etileno, fosfito de propano-1,3-cíclico, fosfito de 2-metil-propano-1,3-cíclico, fosfito de 2,2-dimetilpropano-1,3-cíclico, fosfito de 1,3-difenilpropano-1,3-cíclico, fosfito de butano-1, 3-cíclico, fosfito de 4-metilbutano-1,3-cíclico, fosfito de 3-metilbutano-1,3-cíclico, fosfito de 4-fenilbutano-1,3-cíclico, fosfito de 3-cíclohexilheptano-1,3-cíclico, fosfito de 1,3,7-triisopropilheptano-1,3-cíclico, y fosfito de ciclohexano-1,3-cíclico.

10 Como ejemplos de ácidos fosforosos orgánicos comprendidos en los Grupos III(a) y III(b) están los compuestos en que R_4 es neopentileno, etileno, propileno-1,2 propileno-1,3, butileno-1,4, butileno-1,3, pentametileno, hexametileno, octametileno, decametileno, ciclohexileno, n-
15 butilideno, y difenilmetano. En estos compuestos, R_1 y R_2 pueden ser hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, isopropilo, isobutilo, isoamilo, fenilo, ciclohexilo y naftilo.

Como ejemplos de compuestos comprendidos en el Grupo III(b) están los compuestos en que R_1 y R_4 son cualquiera de los indicados arriba en relación con III(a) y III
20 (b), y R_3 es cualquiera de los diversos radicales de los compuestos del Grupo II. Ejemplos del Grupo III(a) son:



30



La sal de ácido orgánico de metal, poliva-
 lente será ordinariamente una sal de un ácido orgánico que
 10 tiene desde, aproximadamente, seis, a, aproximadamente, 24
 átomos de carbono. El metal polivalente puede ser cualquier
 metal del Grupo II de la Tabla Periódica, tal como cinc, cal-
 cio, cadmio, bario, magnesio y estroncio. Las sales de me-
 tal alcalino y las sales de metal pesado, tal como las sa-
 15 les de plomo, no dan buen resultado. El ácido puede ser cual-
 quier ácido monocarboxílico orgánico no nitrogenado que ten-
 ga de seis a 24 átomos de carbono. Puede emplearse satisfac-
 toriamente la clase conjunta de ácidos orgánicos alifáticos,
 aromáticos, alicíclicos y heterocíclicos oxigenados. Median-
 20 te el término "ácido alifático" se alude a todo ácido carbo-
 xílico de cadena abierta, sustituido, si se desea, por gru-
 pos no reactivos, tal como halógeno, azufre e hidróxilo.
 Mediante el término "alícíclico" se sobreentenderá cualquier
 ácido cíclico en el que anillo sea no aromático y compuesto
 25 únicamente de átomos de carbono, y dichos ácidos pueden ten-
 ner, si se desea, sustituyentes inertes, no reactivos, tal
 como halógeno, hidróxilo o alcoholo, radicales alquenilo y
 otras estructuras anulares carbocíclicas condensadas con -
 ellos. Los compuestos heterocíclicos oxigenados pueden ser
 30 aromáticos o no aromáticos y pueden incluir oxígeno y carbo-

283597 - TM



no en la estructura anular, tal como ácido furoico alcohil-sustituido. Los ácidos aromáticos, análogamente, pueden tener sustituyentes anulares no reactivos, tal como halógeno, alcohol o alqueno, y otros anillos saturados o aromáticos condensados con ellos.

Como ejemplos de los ácidos que pueden usarse en forma de sus sales metálicas, pueden mencionarse los siguientes: ácido hexoico, ácido 2-etilhexoico, ácido n-octoico, ácido isoctoico, ácido cáprico, ácido undecílico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido ricinoleico, ácido behénico, ácido clorocaproico, ácido hidroxicáprico, ácido benzoico, ácido fenilacético, ácido butilbenzoico, ácido propilbenzoico, ácido hexilbenzoico, ácido salicílico, ácido naftoico, ácido 1-naftaleno acético, ácido ortobenzoilbenzoico, ácidos nafténicos derivados del petróleo, ácido abiético, ácido dihidroabiético, ácido hexahidrobencico, ácido epoxiesteárico y ácido metilfuroico.

Se prefiere las sales insolubles en agua, porque no son arrastradas por lixiviación cuando el plástico está en contacto con agua. Cuando estas sales no son conocidas, se preparan por los tipos de reacción usuales, tal como mezclando el ácido, cloruro de ácido o anhídrido de ácido con el óxido o hidróxido correspondiente del metal en un disolvente líquido, y calentando, si es necesario, hasta que se ha completado la formación de sal.

Las combinaciones de ácido fosforoso orgánico-sal de metal polivalente del invento son estabilizadores efectivos cuando se usan con polímeros olefínicos, y especialmente polímeros propilénicos, como únicos estabili-

283597



zadores. Su eficacia se pone de manifiesto particularmente por una resistencia mejorada a un incremento en el índice de fusión por exposición a temperatura elevada. También pueden usarse en unión con otros estabilizadores de polímero de propileno, en los que son efectivos para superar los efectos desfavorables ocasionados por los otros estabilizadores en ausencia del ácido fosforoso. En muchos casos, se observa un efecto mejorado o sinérgico. Tales estabilizadores adicionales incluyen, por ejemplo, fenoles, trifosfitos orgánicos, ésteres tiodipropiónicos, mercaptanos orgánicos, y polisulfuros orgánicos.

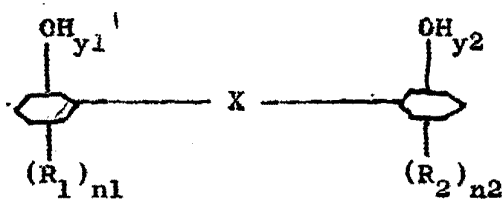
Cuando el estabilizador de ácido fosforoso orgánico-sal de metal polivalente se usa en unión con un fenol, se pone de manifiesto el efecto estabilizante incrementado por la resistencia mejorada al amarilleamiento, y por la mayor duración, expresada por la resistencia a la fragilidad y al desarrollo de adherencia a temperaturas altas. Los estabilizadores de fenol contienen uno o más grupos hidroxilo fenólico, y pueden contener uno o más núcleos fenólicos. Además, el núcleo fenólico puede contener un grupo oxi o tioéter.

Los fenoles alcohol-sustituídos y los fenoles polinucleares, a causa de su peso molecular, tienen un punto de ebullición mayor, y, por tanto, se prefieren por menor volatilidad. Puede haber uno o una pluralidad de grupos alcohol de uno o más átomos de carbono. El grupo o grupos alcohol incluyendo cualquier grupo alcoholeno entre núcleos fenol agregan preferiblemente cuatro átomos de carbono, por lo menos. Cuanto más larga es la cadena alcohol o alcoholeno, mejor es la compatibilidad con polipro-



pileno, ya que entonces el compuesto fenólico adquiere un
 carácter alifático superior al que corresponde a un hidro-
 carburo alifático, y, por tanto, no hay límite superior en
 cuanto al número de átomos de carbono alcohólicos. Usual-
 5 mente, desde el punto de vista de la disponibilidad, el com-
 puesto no tendrá más de unos 18 átomos de carbono en un gru-
 po alcohilo, aliciclideno y alquileo, y un total de no más
 de unos 50 átomos de carbono. Los compuestos en cuestión
 pueden tener desde uno a cuatro radicales alcohilo por nú-
 10 cleo fenol.

El fenol contiene por lo menos uno, y pre-
 feriblemente por lo menos dos, hidroxilos fenólicos, estan-
 do los dos o más hidroxilos en el mismo anillo, si hay só-
 lamente uno, o en el mismo o diferentes anillos, si hay más
 15 de uno. En el caso de fenoles bicíclicos, los anillos pue-
 den estar ligados entre sí por grupos tioéter u oxiéter, o
 por grupos alcohileno, alicicleno o arileno. Tales fenoles,
 que son preferidos a causa de su acción estabilizadora su-
 perior, pueden definirse por la fórmula:



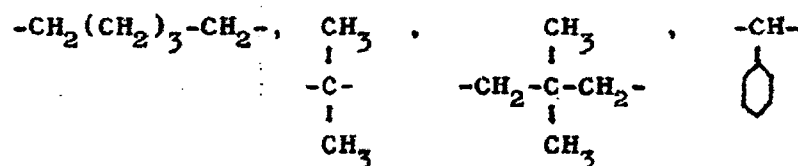
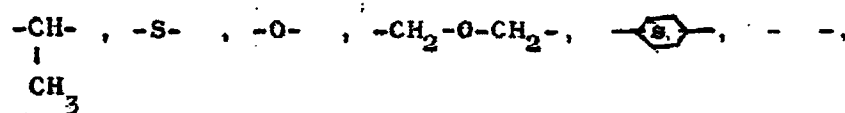
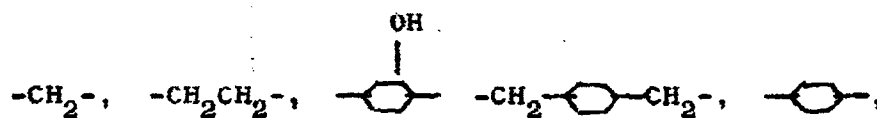
25 donde X es un átomo de oxígeno o azufre, o un grupo alcohil-
 leno o aliciclideno o arileno, o un grupo alcohileno o ali-
 ciclideno o arileno, o un grupo mixto alcohileno-alicicleno
 o alcohileno-arileno, que tiene una cadena normal o ramifi-
 cada, cuyo número total de átomos de carbono está compendi-
 30 do entre uno y, aproximadamente, 18; y_1 e y_2 son el número



de grupos hidróxilo fenólico OH; n_1 y n_2 son el número de grupos R; y R_1 y R_2 son hidrógeno o alcoholo de uno a unos 18 átomos de carbono. Preferiblemente, los grupos OH están en posición orto y/o para con respecto a X.

5 La suma de y y n en cada anillo no puede ser, como es natural mayor de cinco

Son grupos X típicos



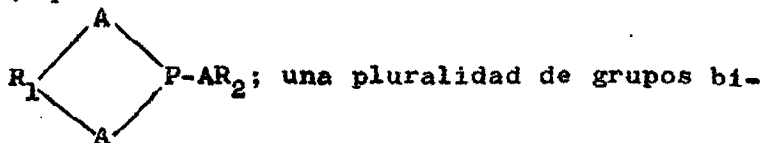
20 Cuando el estabilizador de ácido fosforoso orgánico-sal de metal polivalente se usa en unión de trifosfito, se pone de manifiesto el efecto mejorado, porque se elimina la alteración del color por envejecimiento comunicada por el trifosfito en concentraciones relativamente altas, lo cual permite emplear mayores cantidades de trifosfito.

25 El trifosfito puede ser cualquier trifosfito orgánico que tenga unido al fósforo a través de oxígeno o azufre o de una mezcla de los mismos, tres grupos, seleccionado cada uno entre grupos arilo, alcoholo, cicloalcoholo, aralcoholo y alcarilo, en cualquier combinación. Tres

30 grupos monovalentes, $(\text{RA})_3\text{P}$; un grupo monovalente y un gru-

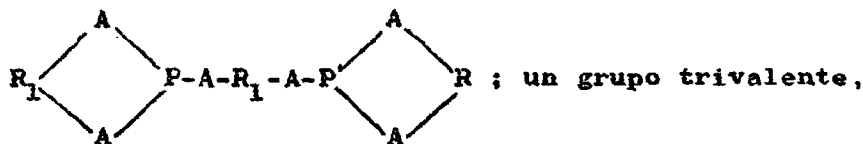


po bivalente, que forman un anillo heterocíclico con el fósforo,

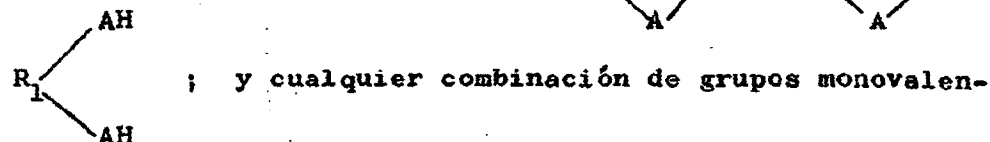
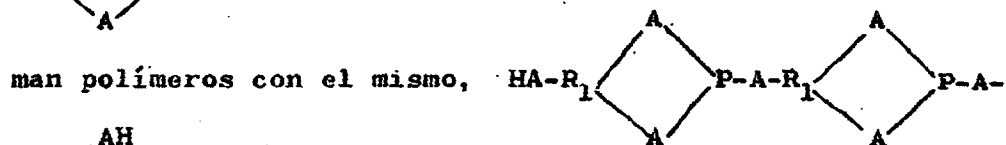
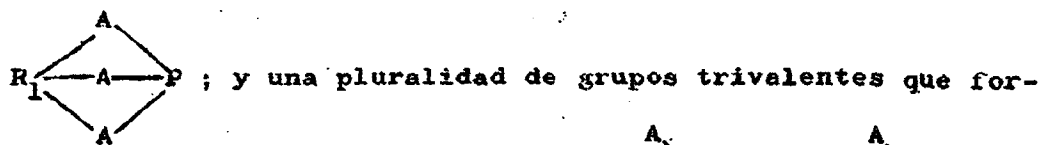


valentes que forman polímeros con el mismo,

5



10



15

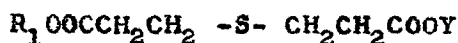
tes, bivalentes y trivalentes para formar fosfitos monómeros y polímeros; donde A es oxígeno o azufre. El término "triéster de fosfito orgánico", tal como aquí se usa, incluye fosfitos oxo, tio y mixtos oxo-tio. Usualmente, el fosfito no tendrá más de unos 60 átomos de carbono.

20

Cuando el estabilizador de ácido fosforoso orgánico-sal demetal polivalente se usa en unión con un éster de ácido tiodipropiónico, el mejoramiento se pone de manifiesto por una resistencia notablemente mejorada a la fragilidad y el desarrollo de adherencia a temperaturas altas.

25

El éster de ácido tiodipropiónico tiene la fórmula siguiente:



donde R_1 es un radical orgánico R seleccionado entre el grupo constituido por radicales hidrocarbonados, tal como alcoholilo, alquenoilo, arilo, cicloalcoholilo, alcoholilarilo mix-

30

283597



tos, y radicales alcohol cicloalcoholo mixtos; radicales hidroxialcoholo e hidroxioalcoholeno; y ésteres de los mismos con ácidos carboxílicos alifáticos; e Y se selecciona entre el grupo constituido por a) hidrógeno, b) un
 5 segundo radical R, R₂, que puede ser igual o diferente que el radical R₁, c) una cadena polímera de n unidades de éster de ácido tiodipropiónico:



10 donde Z es hidrógeno, R₂ o M; n es el número de unidades de éster de ácido tiodipropiónico en la cadena; y X es un grupo hidrocarbonado bivalente del tipo de R₁; el valor de n puede ser desde 1 en adelante, pero no hay límite superior de n, excepto en cuanto está gobernado por la relación
 15 de átomos de carbono a átomos de azufre como se indica más abajo; y d) un metal polivalente M del Grupo II de la Tabla Periódica, tal como cinc, calcio, cadmio, bario, magnesio y estroncio.

Los pesos moleculares de los radicales R e
 20 Y se toman de tal manera que, con el resto de la molécula, el éster tiodipropiónico tiene un total de desde, aproximadamente, diez hasta, aproximadamente, 60 átomos de carbono por átomo de azufre.

El radical R de estos ésteres es importante,
 25 porque proporciona la compatibilidad con el polipropileno. El radical Y conviene que sea un radical diferente, R₂ o M o un polímero, donde R es de peso molecular bastante bajo, de manera que se encuentra una compensación al obtener la compatibilidad y no volatilidad óptimas. Cuando Y es un me-
 30 tal, el éster de ácido tiodipropiónico proporciona las pro-

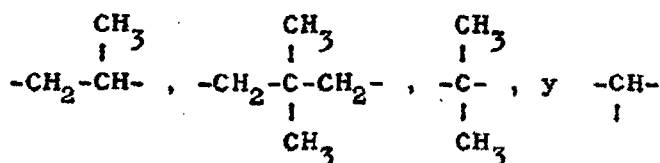


piedades beneficiosas de la sal de metal polivalente que se han descrito arriba.

Si se desea, los grupos arilo, alcoholo, alquenilo y cicloalcoholo, pueden contener sustituyentes inertes, no reactivos, tal como halógeno y otras estructuras anulares heterocíclicas y carbocíclicas condensadas con los mismos.

Son radicales R típicos, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, t-butilo, amilo, isoamilo, n-octilo, iso-octilo, 2-etilhexilo, t-octilo, decilo, dodecilo, octadecilo, alilo, hexenilo, linoleilo, ricinoleilo, oleilo, fenilo, xililo, toliilo, etilfenilo, naftilo, ciclohexilo, bencilo, ciclopentilo, metilciclohexilo, etilciclohexilo, y radicales naftenilo, hidroxietilo, hidroxipropilo, glicerilo, sorbitilo, pentaeritritilo y radicales polioxialquileno, tales como los que derivan de dietilenoglicol, trietilenoglicol, polioxipropileno-glicol, polioxietilenoglicol, y polioxipropileno-xietileno-glicol, y sus ésteres, con cualquiera de los ácidos orgánicos arriba citados al tratar de las sales de metal polivalente, incluyendo además aquellos ácidos orgánicos que tienen de dos a cinco átomos de carbono, por ejemplo, acético, propiónico, butírico y valeriano.

Son radicales X típicos los radicales alquile-no tales como etileno, tetrametileno, hexametileno, decametileno, radicales alquileno alcohol- y aril-sustituídos tal como 1,2-propileno,



30

2835 97



previene el cambio de color, pero nada más. En combinaciones con el fenol, el color es peor que con la sal sola. En combinaciones con el trifosfito, se impide la alteración de color usual, pero pueden resultar manchas negras por envejecimiento a concentraciones altas de trifosfito.

Teniendo en cuenta ésto, resulta sorprendente que el ácido fosforoso orgánico, la sal de metal polivalente, fenol, trifosfito, y éster de ácido tiodipropiónico, juntos en la misma cantidad total, no sólo eviten la alteración del color sino que eviten también la fragilidad e inhiban el incremento en el índice de fusión a temperaturas de elaboración con la degradación adjunta de las propiedades físicas, y además, mejoren considerablemente la resistencia al cambio de color y la fragilidad por envejecimiento mucho más allá de lo que se consigue con los componentes individualmente. Este efecto mejorado de la estabilización se obtiene con cualquier polímero de propileno, independientemente del procedimiento por el cual se haya preparado.

Es suficiente una cantidad muy pequeña de la combinación ácido fosforoso orgánico-sal de metal polivalente, con o sin estabilizadores adicionales, para mejorar la estabilidad contra el deterioro en las propiedades físicas, incluyendo, por ejemplo, resistencia al cambio de color, bajo las condiciones a que se haya de someter el polímero olefínico. Cantidades entre los límites de aproximadamente, 0,005 a, aproximadamente, 2,5% en peso del polímero comunican resistencia satisfactoria al cambio de color a temperaturas elevadas. Preferiblemente, se emplean para estabilización óptima, de 0,01 a 1%.

Si se emplean estabilizadores adicionales para

283597



obtener efectos de estabilización adicionales, la cantidad total de estabilizador está comprendida entre, aproximadamente, 0,005 y aproximadamente 5%, preferiblemente de 0,1 a 2,5%.

5 Preferiblemente, el sistema estabilizador comprende de, aproximadamente, 0,001 a, aproximadamente 0,25% de ácido fosforoso orgánico; desde, aproximadamente, 0,025 a, aproximadamente 0,75% de una sal de metal polivalente; desde, aproximadamente 0,025 a, aproximadamente, 0,5% de
10 un fenol; desde, aproximadamente, 0,01% a, aproximadamente, 0,5% de un trifosfito; y desde, aproximadamente, 0,05 a, aproximadamente, 1% de un éster de ácido tiodipropionico.

15 La combinación de estabilizadores puede formularse como una simple mezcla para incorporación en el polímero por el fabricante del polímero o por el convertidor. Puede usarse un disolvente orgánico inerte para facilitar el manejo, si los ingredientes no forman una mezcla homogénea o solución.

20 La combinación estabilizante del invento es aplicable a polímeros olefínicos preparados por cualquiera de los diversos procedimientos conocidos, usando los catalizadores disponibles, tal como los de los procedimientos de Ziegler, ICI, Unión Carbide, du Pont, Phillips, Montecatini, Esso y Standard Oil (Indiana), (Chem. & Eng. News,
25 21 de Noviembre, 1960, pág. 36-59), ya que el peso molecular y la tacticidad no son factores que afecten a esta combinación de estabilizadores.

30 Antes de ahora, los polímeros olefínicos preparados por estos procedimientos contenían indi-

283597



cios. de residuos catalíticos. Estos residuos disminuían notablemente la estabilidad del polímero olefínico, a pesar de los esfuerzos realizados para vencer el problema por adición de estabilizadores de resina de poli(cloruro vinílico) cuya función era actuar sobre el halógeno o el haluro del catalizador de la misma manera que sobre el halógeno o haluro liberado de la resina de poli (cloruro vinílico). Ahora es costumbre eliminar los residuos catalíticos de modo sustancialmente completo, de manera que la adición de estabilizadores de resina de poli (cloruro vinílico) no tiene ya objeto. Las combinaciones de estabilizador del invento son efectivas con polímeros olefínicos sustancialmente liberados de residuos catalíticos, aunque pueden usarse también con polímeros que contienen catalizador, con buenos resultados.

El polipropileno isotáctico, disponible en el comercio con los nombres registrados de PRO-FAX, ESCON y OLEFANE y que tienen una temperatura de ablandamiento o de trabajo en caliente de unos 176°C. es un ejemplo de un polímero de polipropileno estéricamente regular.

El polímero sólido de polipropileno puede definirse, de manera que se le diferencie de otras poliolefinas, como dotado de una densidad entre 0,86 y 0,91, y un punto de fusión por encima de 150°C. Las combinaciones estabilizadoras del invento son aplicables a la totalidad de tales polipropilenos, a diferencia de polipropilenos en forma líquida o en formas semi-líquida o de gel, tal como se usan como grasas y ceras.

También pueden estabilizarse de acuerdo con este invento las mezclas de polímeros olefínicos con otros

283597



polímeros y copolímeros de propileno, compatibles, con monómeros copolimerizables tal como etileno y buteno. Por ejemplo, las mezclas de polietileno y polipropileno y copolímeros de propileno y etileno que contienen una cantidad suficiente de propileno para presentar el problema de inestabilidad que se resuelve por el estabilizador del invento, pueden estabilizarse por la adición de un ácido fosforoso orgánico y sal de metal polivalente, si se desea, en combinación con otros estabilizadores de polímero de propileno. El término "polímero de propileno", tal como aquí se emplea, incluye, por tanto, homopolímeros, tal como polipropileno, y copolímeros de propileno, y mezclas de polímeros de propileno, como se ha descrito arriba.

Las combinaciones de estabilizador del invento pueden usarse también con polietileno de baja densidad, polietileno Ziegler, polietileno de alta densidad, poli(buteno-1), poli(3-metilbuteno-1), poli-4-metil-penteno-1, y polistireno. El término "polímero olefínico" abarca a la vez homopolímeros y copolímeros, así como mezclas de polímeros olefínicos.

La combinación de estabilizador se incorpora en el polímero en un equipo de mezclado adecuado, tal como un molino o un mezclador Banbury. Si el polímero de propileno tiene una viscosidad de fusión que es demasiado alta para el uso deseado, el polímero de propileno puede trabajarse hasta que su viscosidad de fusión se ha reducido al límite deseado antes de adición de los estabilizadores. Sin embargo, actualmente se dispone de polímeros de propileno que están dentro de los límites de viscosidades de fusión trabajables. El mezclado se continúa has-

283597



ta que la mezcla es sustancialmente uniforme. La composición resultante se retira después del equipo de mezclado y se lleva al tamaño y forma deseadas, para el comercio o para el uso.

5 El polímero olefínico estabilizado puede trabajarse dándole la forma deseada, por ejemplo, por molienda, calandrado, moldeo de extrusión o inyección o formación de fibra. En tales operaciones, se encontrará que tiene una resistencia considerablemente mejorada a la reducción en la viscosidad de fusión durante el calentamiento, así como una mejor resistencia al cambio de color y a la fragilidad por envejecimiento y el calentamiento.

10 El efecto estabilizante de las combinaciones ácido fosforoso orgánico-sal de metal polivalente del invento se evaluó en los Ejemplos de trabajado que siguen, usando un procedimiento de ensayo modificado ASTM D 1238-15 57T para determinar el índice de fusión, usando una carga de 2160 gr. sobre el pistón del plastómetro, comparando el índice de fusión antes y después del calentamiento del polímero en un molde a 315°C. durante 30 minutos. Se eligió 20 la temperatura de 315°C como un extremo, resistencia a la cual, para el período de ensayo, asegura la estabilidad a temperaturas menores durante períodos considerablemente prolongados. El cambio en el índice de fusión para este 25 período es una medida exacta del grado de estabilización térmica comunicada por el estabilizador añadido, independientemente del valor numérico de los índices de fusión iniciales de las diferentes muestras de un polímero particular. Cuanto menor es la relación, menor es el cambio, y mayor el 30 efecto estabilizante.

2835 97



E J E M P L O I

De acuerdo con este invento, se pesaron fosfito de difenilo y 2-etilhexoato de cinc y se dispersaron agitando, a mano, en polipropileno en polvo, previamente inestabilizado (Profax 6501) en las proporciones indicadas en la TABLA I, más adelante. Este polímero, tal como se suministró, tenía un índice de fusión de 3,0, ASTM D 1238-57T a 230°C. La mezcla así preparada se colocó en cada caso en un molino de dos rodillos y se fundió durante cinco minutos a 170 ± 2°C.

El polipropileno estabilizado, muestra B, se comparó con la muestra no estabilizada, A, del mismo polímero examinando piezas cortadas de una hoja laminada de cada composición de muestra de la manera arriba descrita.

T A B L A I

		Muestra N° (Partes)	
<u>COMPOSICIÓN</u>		<u>A</u>	<u>B</u>
20	Polipropileno (Profax 6501)	100	100
	Fosfito de difenilo	-	0,1
	2-etilhexoato de cinc	-	0,05
<u>INDICE DE FUSIÓN</u>		<u>A</u>	<u>B</u>
25	M _I	3,0	3,0
	M _{315°C.}	67,1	15,4
	M _{315°C/ M_I}	22,4	5,1
<u>Envejecimiento térmico a 150°C.</u>			
30	Horas hasta el fallo	8	12

283597



Los datos anteriores indican claramente que el fosfito de difenilo y el 2-etilhexoato de cinc aumentan la resistencia del polímero al deterioro por degradación por exposición prolongada a temperaturas elevadas. La relación de índice de fusión fué menor para el polímero que contenía el fosfito de difenilo y 2-etilhexoato de cinc que para el polímero no estabilizado de acuerdo con este invento.

E J E M P L O I I

Polipropileno estabilizado por tiodipropionato de dilaurilo se mejoró adicionalmente por la adición de fosfito difenílico y 2-etilhexoato de cinc. Los estabilizadores citados en la TABLA II se pesaron, y dispersaron por agitación a mano en 100 partes de polipropileno en polvo, previamente inestabilizado (Profax 6501). Este polímero tal como se suministra tiene un índice de fusión de 3,0 ASTM D1 38-57T a 230°C. A cada muestra de polímero se añadieron 0,5 partes de tiodipropionato de dilaurilo agitando a mano; se añadió 0,1 partes más de fosfito difenilico ácido y 0,1 partes de 2-etilhexoato de cinc a la muestra N° D, según se indica en la TABLA II. La mezcla se colocó en cada caso en un molino de 2 rodillos y se fundió durante cinco minutos a 170 + 2°C. En los ensayos se emplearon piezas cortadas de la hoja laminada.

T A B L A I I

<u>COMPOSICION</u>	Muestra N° (Partes)	
	<u>C</u> 100	<u>D</u> 100
Polipropileno (Profax 6501)		
Tiodipropionato de dilaurilo	0,5	0,5

283597



TABLA II (Cont.)

		Muestra N ^o (Partes)	
<u>COMPOSICION</u>		<u>C</u>	<u>D</u>
5	Fosfito de difenilo	-	0,1
	2-etilhexoato de cinc	-	0,1
<u>Indice de fusión</u>			
	M _I	2,7	2,8
	M _{315°C.}	31,5	25,7
10	M _{315°C/M_I}	11,7	9,2
<u>Envejecimiento térmico a 150°C.</u>			
	Horas hasta el fallo	14,0	135,5

15 Estos datos indican claramente que el fosfito de difenilo y el 2-etilhexoato de cinc aumentan la resistencia del polímero al deterioro por degradación por exposición prolongada a temperaturas elevadas. La relación de índice de fusión fué menor para el polímero que contenía el fosfito de difenilo.

20

E J E M P L O III

25 Polipropileno solo y previamente estabilizado por diterciario butil p-cresol se mejoró adicionalmente por la adición de fosfito de 2,2-dimetilpropano-1,3-cíclico y estearato de cadmio. Los estabilizadores citados en la

30 TABLA IV se pesaron y se dispersaron a mano, agitando, en 100 partes de polipropileno en polvo, previamente inestabilizado (Profax 6501; Suministro verano 1960). Este polímero tal como se suministró tenía un índice de fusión de 1,0, ASTM D1238-57T a 230°C. En algunos casos, se usaron C,25

283597



partes de diterciario butil p-cresol; se añadió 0,1 partes adicionales de fosfito de 2,2-dimetilpropano-1,3-cíclico en dos casos, según se indica en la TABLA IV. La mezcla se colocó en cada caso sobre un molino de 2 rodillos y se fundió durante cinco minutos a $170 \pm 20^{\circ}\text{C}$. En los ensayos se usaron piezas cortadas de la hoja laminada.

T A B L A I I I

COMPOSICIÓN	Muestra Nº (Partes)				
	<u>M</u>	<u>N</u>	<u>C</u>	<u>P</u>	<u>Q</u>
Polipropileno (Profax 6501)	100	100	100	100	100
Diterciario butil p-cresol	-	-	-	0,25	0,25
Fosfito de 2,2- dimetil-propano- -1,2-cíclico	-	0,1	-	-	0,1
Estearato de cadmio	-	-	0,1	-	0,1

Los resultados indican que la adición de un ácido fosforoso orgánico y sal de metal polivalente de acuerdo con este invento aumenta la resistencia del polímero al deterioro por degradación por exposición prolongada a temperaturas elevadas; La adición de fosfito y sal de metal polivalente al polímero que contenía un fenol superó la resistencia aminorada al deterioro por degradación por exposición a temperaturas elevadas resultante de la adición del fenol. Además, no se observó cambio de color. El ácido fosforoso orgánico y la sal de metal polivalente son, pues, valiosos en combinación con algunos estabilizadores que, aunque son útiles para preservar alguna otra propiedad física de un po-

283597



límero, disminuyen su estabilidad a alta temperatura.

E J E M P L O . I V

5 Se preparó una serie de composiciones de polipropileno estabilizadas, usando cantidades y combinación de estabilizadores de acuerdo con el invento. Se preparó una mezcla de trifosfito y bisfenol antes de incorporación con sal metálica, el éster de ácido tiodipropiónico, y la resina, para prevenir la separación del bisfenol. Los concentrados de bisfenol y trifosfito se mezclaron con 2-etilhexoato de cinc y tiodipropionato de dilaurilo. Se pesaron porciones iguales de la mezcla estabilizante arriba descrita, y se dispersaron agitando a mano en polipropileno en polvo, previamente inestabilizado (Sun Polymer). El polipropileno así estabilizado se comparó con polipropileno análogamente estabilizado al que se había añadido fosfito de difenilo o fosfito de dioctilo o 2-etilhexoato de cinc, el polímero solo, y el polímero estabilizado con fosfito de dioctilo o difenilo o 2-etilhexoato de cinc solamente.

10

15

20

283597

T A B L A IV

COMPOSICION	R	S	T	U	V	W	X	Y	Z	AA	BB	CC	DD
Polipropileno (Sun Polymer)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Fosfito de isoctildifenilo	-	-	-	-	-	0,14	0,14	0,14	0,28	0,36	0,28	0,28	0,14
2-etilhexoato de zinc	-	-	-	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,12	0,12	0,12	0,12	0,06
4,4'-butilideno-bis (2-metil-5-terc-butilfenol)	-	-	-	-	-	0,05	0,05	0,05	0,10	0,10	0,10	0,10	0,05
Triisopropionato de dilaurilo	-	-	-	-	-	0,25	0,25	0,25	0,5	0,5	0,5	0,5	0,25
Fosfito de difenilo	-	0,1	-	-	0,1	-	0,05	0,1	-	0,05	0,10	-	-
Fosfito de dioctilo	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
M _T	3,0	3,7	5,1	12,9	5,7	3,2	2,7	4,7	2,7	2,7	2,7	2,9	3,1
M _{3150C}	24,2	31,4	38,5	88,0	25,2	34,5	11,9	22,4	45,2	24,0	26,0	23,0	26,3

283597



Una comparación de los índices de fusión
obtenidos a partir de estos ensayos, tal como se ve en
la Tabla, indica que el ácido fosforoso orgánico y el 2-
-etilhexoato de cinc juntos aumentaron de modo aprecia-
5 ble la estabilidad térmica del polipropileno, en unión
con los otros estabilizadores usados; y que no se produ-
jo cambio de color. Por tanto, las composiciones esta-
bilizantes de este invento pueden emplearse de modo efi-
caz para aumentar la resistencia del polipropileno al de-
10 terioro por degradación por exposición prolongada a altas
temperaturas durante el trabajado en caliente, calandrado,
moldeo, etc.

Esta solicitud, que corresponde a la presen-
tada en E.U.A. el 22 de Diciembre de 1961, bajo el número
15 161369 y el 19 de Noviembre de 1962, Nº 238.733, se acoge
a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto so-
bre Propiedad Industrial.

--- N O T A ---

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

1.- Mejoras introducidas en la fabricación
30 de combinaciones estabilizadoras para su uso en la mejo-
ra de la resistencia de polímeros de olefinas a su dote-

283597-1



rioro en las propiedades físicas cuando son expuestos al calor, que consisten esencialmente en un ácido fosforoso orgánico y una sal de metal polivalente de un ácido orgánico, siendo dichos estabilizadores compatibles con polipropileno y teniendo una baja presión de vapor a las temperaturas de trabajo del polipropileno.

5 2.- Mejoras según el punto 1, según las cuales las combinaciones comprenden además otro estabilizador para poliolefinas.

10 3.- Mejoras según el punto 1, según las cuales el otro estabilizador es un fenol.

4.- Mejoras según el punto 1, según las cuales el otro estabilizador es un fenol bicíclico.

15 5.- Mejoras según el punto 1, según las cuales el otro estabilizador es un trifosfito.

6.- Mejoras según el punto 1, según las cuales el otro estabilizador es un tiodipropionato.

20 7.- Mejoras según el punto 1, según las cuales las combinaciones consisten esencialmente en un fosfito ácido, una sal de metal polivalente de un ácido orgánico, un fenol, un trifosfito y un tiodipropionato.

25 8.- Mejoras según el punto 1, según las cuales las composiciones consisten esencialmente en un fosfito ácido, en una sal de metal polivalente de un ácido orgánico, un bisfenol, un trifosfito y un tiodipropionato.

30 9.- Mejoras introducidas en la fabricación de composiciones polímeras de olefinas que tienen resistencia mejorada al deterioro por exposición al calor, caracterizadas porque las mismas comprenden un polímero de olefina, un ácido fosforoso orgánico y una sal de metal polivalente de

283597 - 7



un ácido orgánico.

10.- Mejoras según el punto 9, según las cuales el polímero de olefina es polímero de polipropileno.

5 11.- Mejoras según el punto 10, según las cuales el polímero de propileno es polipropileno.

10 12.- Mejoras introducidas en la fabricación de composiciones polímeras de propileno con resistencia mejorada al deterioro al ser expuestas al calor caracterizadas porque las mismas comprenden un polímero de propileno, un ácido fosforoso orgánico y una sal de metal polivalente de un ácido orgánico, siendo dichos estabilizadores compatibles con el polímero y teniendo una presión de vapor baja a las temperaturas de trabajo del polímero de propileno.

15 13.- Un procedimiento para mejorar la resistencia al deterioro en las propiedades físicas al ser expuestos al calor de polímeros de olefina, que comprende incorporarles un ácido fosforoso orgánico y una sal de metal polivalente de un ácido orgánico.

20 14.- Un procedimiento para mejorar la resistencia al deterioro en las propiedades físicas al ser expuesto al calor de un polímero de propileno que contiene un estabilizador para el polímero de propileno, que comprende incorporarles un ácido fosforoso orgánico y una sal de metal polivalente de un ácido orgánico.

25 15.- Un procedimiento para mejorar la resistencia al deterioro por exposición al calor en las propiedades físicas de polímeros de propileno, que comprende incorporarles un ácido fosforoso orgánico y una sal de metal po-

30

283597



livalente de un ácido orgánico.

5 16.- Un procedimiento para mejorar la resistencia al deterioro por exposición al calor en las propiedades físicas de polímeros de propileno, que comprende incorporarles un ácido fosforoso orgánico, una sal de metal polivalente de un ácido orgánico y otro estabilizador para polímeros de propileno.

10 17.- "MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE COMBINACIONES ESTABILIZADORAS PARA POLIMEROS"

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

Esta Memoria consta de treinta y tres hojas escritas por una sola de sus caras.

Madrid,

7 MAR. 1963

P. A.

Alberto de Ezpeleta
Por Orden