



284922

284922

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES POLIMERICAS",  
a favor de la firma italiana MONTECATINI, SOCIETA GENERALE  
PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, residente en MILANO (I-  
talia) Largo G. Donegani, 1-2.

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a composiciones polimé-  
ricas estabilizadas, a base de poli-alfa-olefinas, y a un  
procedimiento para estabilizar fibras, películas y otros  
artículos manufacturados a base de polímeros olefínicos  
5. cristálinos, y más particularmente polipropileno.

Se sabe que los materiales a base de poliolefi-  
nas experimentan cierta degeneración durante la elabora-

284922



ción en caliente, y más particularmente en presencia del oxígeno atmosférico.

5. También se sabe que los artículos manufacturados a base de poliolefinas cristalinas son sensibles a la acción de la luz y a los tratamientos térmicos.

Esta acción degeneradora puede reducirse añadiendo al polímero sustancias protectoras particulares, más particularmente durante la preparación de las fibras, las películas y análogos.

10. En general, para este fin se usan pequeñas proporciones de aminas, aminofenoles, quelatos de metales de transición (níquel), compuestos organoestánicos, compuestos triazólicos, compuestos zíncicos, ditiocarbamatos, fenoles, fosfitos, mercaptanos, oximas, poliquinolinas, derivados de azufre, siliconas, tiofosfitos y análogos.

15. Ahora hemos descubierto sorprendentemente, y este es un objeto del invento que aquí se expone, que la mezcla constituida por:

20. a) un tioéster alifático obtenido por esterificación de ácido beta,beta'-tiodipropiónico con un alcohol alifático de cadena larga, o un tioéster obtenido por esterificación de tio-dietilenglicol con un alcohol alifático de cadena larga, tal como se describe en la solicitud de patente española

25. Nº 269.848 a favor de la peticionaria,  
b) un compuestos oxibenzotriazólico, posiblemente sustituido por halógenos, grupos alquilos y análogos,

284922



presenta gran acción estabilizadora cuando se la mezcla, en cantidad igual o inferior al 2% en peso, con los polímeros olefinicos cristalinos aptos para formar fibras o películas.

5. Las mezclas con acción estabilizadora que constituyen el objeto de este invento son aptas también para estabilizar composiciones a base fundamentalmente de poliolefinas cristalinas coloreadas por adición de pigmentos colorantes orgánicos o inorgánicos a las mezclas de polímero y estabilizador antes de la extrusión.
- 10.

Un objeto de este invento se refiere a las composiciones poliméricas estables frente a la acción del calor, del envejecimiento y de la luz, constituidas por:

- a) una poliolefina cristalina, y más particularmente el polipropileno,
- 15.
- b) una cantidad, comprendida entre 0,2 y 2% en peso, de una mezcla de un tioéster alifático de cadena larga y un compuesto oxibenzotriazólico.

La composición puede usarse en combinación con pigmentos, colorantes y cargas de relleno.

20.

Además, la adición de sustancias antiácidas, por ejemplo sales inorgánicas de ácido esteárico, antes de la hilatura, mejora las características de estabilidad de las composiciones poliméricas.

25. Tioésteres alifáticos particularmente aptos son:

- a) Los tioésteres de ácido beta,beta'-tiodipropiónico, tales como el tiodipropionato de laurilo,

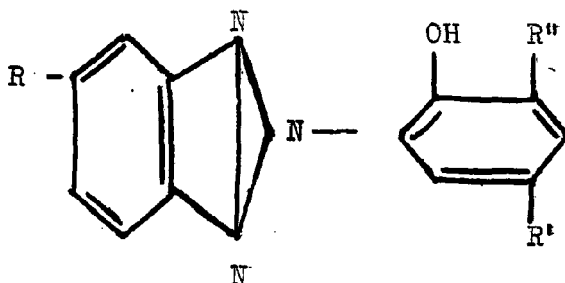
284922

7 FEB



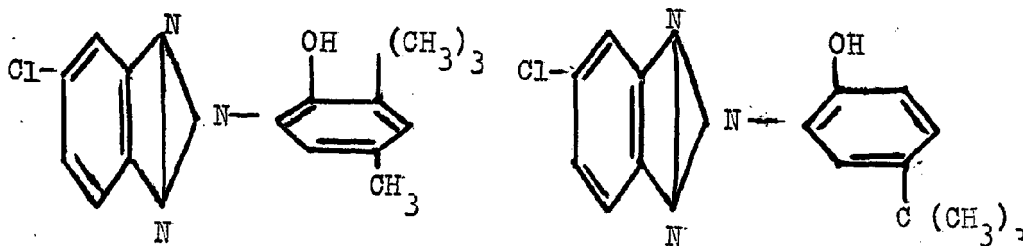
b) Los tioésteres de tiodietilenglicol, tales como el tiodiglicolato de didodecoilo, el tiodiglicolato de dioctadecoilo y análogos.

5. Como compuestos oxibenzotriazólicos particularmente aptos figuran los de la estructura:



donde R puede ser un halógeno, hidrógeno, un grupo alkilo, arilo o hidroxilo o similar y R' y R'' pueden ser grupos alquílicos o arílicos o átomos de hidrógeno;

10. por ejemplo, el 2'-oxi-3'-tercibutil-5'-metilfenil-5'-clorobenzotriazol y el 2'-oxi-5'-tercibutil-fenil-5'-clorobenzotriazol, que tienen respectivamente la fórmula:



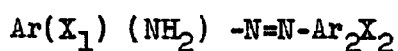
204326

7 FEB

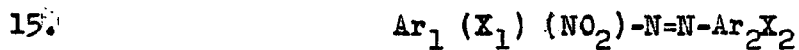


La mezcla puede contener los tioésteres alifáticos en proporciones de 1 a 99%.

5. Los oxibenzotriazoles que cabe usar conforme a este invento, pueden obtenerse por cualquiera de los métodos conocidos para preparar tales compuestos, por ejemplo la oxidación de compuestos aminoazóicos del tipo



10. donde  $\text{X}_1$  y  $\text{X}_2$  son hidroxilos, carboxilos, halógenos, grupos alquílicos o hidrógeno (patente norteamericana Nº 2.362.988 y patentes inglesas Nº 555.971 y Nº 556.143, a favor de Geigy), o la reducción de compuestos aminoazóicos del tipo



20. donde  $\text{X}_1$  y  $\text{X}_2$  tienen el significado expuesto antes (Ann. 511. 241-257, 1934).

La hilatura de las composiciones conformes a este invento se efectuan de preferencia por extrusión con hileras cuyos agujeros tienen una relación longitud/diámetro superior a 1.

25. Después de la hilatura los hilos se someten a un tratamiento estirador, con relaciones de estiraje comprendidas entre 1:2 y 1:10, a temperaturas comprendidas entre 80 y 150°C y en dispositivos de estiraje calentados con aire caliente, vapor o un fluido semejante o provistos de



284022

una placa calefactora.

La aplicación de la mezcla estabilizadora a que se refiere este invento se efectúa, en general, mezclando dichos compuestos estabilizadores con las poliolefinas mientras se agita.

5.

Sin embargo, los estabilizadores pueden añadirse también por otros métodos, tales como mezclar las poliolefinas con una solución de los estabilizadores en un disolvente apropiado y luego evaporar el disolvente, o bien añadir los estabilizadores a las poliolefinas al final de la polimerización.

10.

Asimismo es posible obtener la acción estabilizante aplicando los compuestos estabilizadores sobre los artículos manufacturados, por ejemplo mediante inmersión de estos últimos en una solución o dispersión de estabilizador y evaporación consecutiva del disolvente.

15.

Los compuestos según este invento presentan buena compatibilidad con las poliolefinas en estado de fusión y carecen de acción maculadora.

20.

Las composiciones estabilizadas según el invento que aquí se expone son particularmente aptas para preparar monofilamentos y plurifilamentos, hebra, hilos engrosados, películas, cintas, artículos moldeados y similares.

25.

Los monofilamentos o plurifilamentos según este invento pueden someterse a tratamientos que hacen el compuesto básico de nitrógeno, si es preciso, completamente insoluble en agua; particularmente útiles para este fin son los tratamientos con formaldehído, con diisocianatos, con monómeros capaces de dar estructuras tridimensionales, tales como el divinilbenceno, el vinilacetileno, y análogos

30.

24922

7 FEB



o con compuestos diepóxidos. Estos tratamientos pueden efectuarse antes o después del estiraje.

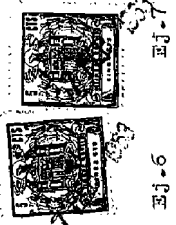
Cabe realizar diversas modificaciones y cambios sin separarse del espíritu del invento.

5. Los ejemplos que siguen, comprendidos en las Tablas 1 y 2, ilustran el invento sin limitar su alcance, Las pruebas se efectuaron con dos tipos distintos de polipropileno.

= . =



9-AVI 284922



Ej- 1	Ej-2	Ej-3	Ej-4	Ej-5	Ej-6	Ej-7
76	-	-	frágil	frágil	frágil	91
62	56	74	28	67	65	45

Estabilidad frente al envejecimiento térmico acelerado (porcentaje de tenacidad residual después de exposición a 120°C, durante 15 horas, en un horno con circulación de aire)

Estabilidad frente a la luz solar (porcentaje de tenacidad residual después de exposición a luz solar de verano durante 200 horas).

Tabla II

Composición de la mezcla: % de polipropileno  
 contenido de cenizas  
 residuo después de la extracción con n-heptano  
 estearato cálcico  
 tiodipropionato de laurilo  
 tiodiglicolato de didodecilo  
 tiodiglicolato de dioctadecilo  
 2'-oxi-3'-tercibutil-5'-metilfenil-5'-clorobenzotriazol  
 2'-oxi-5'-tercibutil-fenil-5'-clorobenzotriazol  
 TMO<sup>2</sup>  
 tecnología de la mezcla: mezcladora  
 color de la mezcla: fruida en un tubo de ensayo a 250°/10'  
 Condiciones de hilatura: temperatura del tornillo  
 temperatura del cabezal  
 temperatura de la hilera  
 tipo de hilera  
 presión máxima (kg/cm<sup>2</sup>)  
 velocidad de enrollamiento (m/min)  
 Condiciones de estiraje: temperature  
 medio  
 relación de estiraje  
 Características de los hilos estirados: tenacidad (g/aer.)  
 alargamiento (%)

284922 F

Ej. 8 Ej. 9 Ej. 10 Ej. 11 Ej. 12 Ej. 13 Ej. 14

1.60	1.60	1.60	1.48	1.48	1.48	1.48
0.029%	0.029%	0.029%	0.12%	0.12%	0.12%	0.12%
94.4%	94.4%	94.4%	93.9%	93.9	93.9%	93.9%
-	-	-	-	0.3%	0.3%	-
-	-	0.5%	0.5%	0.5%	-	-
0.5%	-	0.5%	-	0.5%	-	-
-	-	-	-	0.5%	-	-
-	-	-	-	-	0.5%	-
-	-	-	0.25%	0.25%	0.25%	0.25%
Henschel claro	Henschel claro	Henschel claro	Henschel claro	Henschel claro	Henschel claro	Henschel claro
250°	250°	250°	200°	200°	210°	200°
240°	245°	250°	230°	230°	230°	230°
250°	250°	250°	240°	230°	230°	230°
60/0.8-16	60/0.8-16	60/0.8-16	mm			
65	45	50	40	45	40	42
390	390	390	350	350	350	350
1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200
vapor	vapor	vapor	vapor	vapor	vapor	vapor
1:5	1:5	1:5	1:5	1:5	1:5	1:5
5.6	5.5	5.3	5.5	5.1	5.6	5.5
24.2	23	25.6	22	28	23	28



Ej-8 Ej-9 Ej-10 Ej-11 Ej-12 Ej-13 Ej-14

Degeneración térmica (disminución porcentual de la viscosidad intrínseca a causa de la extrusión)

Estabilidad frente al envejecimiento térmico acelerado (porcentaje de tenacidad residual después de exposición a 120°C, durante 15 horas, en un horno con circulación de aire)

Estabilidad frente a la luz solar (porcentaje de tenacidad residual después de exposición a luz solar de verano durante 200 horas).

74	78	71	61	69	74	73
92	89	94	-	-	-	ffregil
46	44	46	62	89	69	34

7 FEB



284922

N O T A

Descrito el objeto y utilidad de la invención se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la patente italiana número 2350/62 del 8 de Febrero de 1.962.

5. 1. Procedimiento para preparar composiciones poliméricas estables frente a la acción del calor, el envejecimiento y la luz, caracterizado por constituir las a partir de:
- a) una poliolefina cristalina y
  - b) una mezcla compuesta por un tioéster alifático de cadena larga y un compuesto oxibenzotriazólico.
10. 2. Procedimiento conforme con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la poli-alfa-olefina es el polipropileno obtenido con catalizadores estereoespecíficos y constituido prevalentemente por macromoléculas isotácticas.
15. 3. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que contienen de 0,02 a 2%, y de preferencia de 0,2 a 1% en peso, calculado en relación a la composición, de la mezcla estabilizadora.
- 20.

284922



4. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la mezcla estabilizadora contiene del 1 al 99% de tioéster alifático.
5. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la mezcla estabilizadora está constituida por un tioéster alifático y por 2'-oxi-3'-tercibutil-5'-metilfenil-5-clorobenzotriazol.
10. 6. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la mezcla estabilizadora está constituida por un tioéster alifático y por 2'-oxi-5'-tercibutil-fenil-5-clorobenzotriazol.
15. 7. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la mezcla estabilizadora está constituida por un compuesto oxibenzotriazólico y por tiodipropionato de laurilo.
20. 8. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la mezcla estabilizadora está constituida por un compuesto oxibenzotriazólico y por tiodiglicolato de didodecoilo.
25. 9. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por



284022

el hecho de que la mezcla estabilizadora está constituida por un compuesto oxibenzotriazólico y por tiodiglicolato de octadecilo.

5. 10. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por comprender también una sal inorgánica de ácido esteárico.

10. 11. Un procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la poli-alfa-olefina cristalina se mezcla íntimamente con el estabilizador tal cual es o disuelto en un disolvente que luego se elimina por evaporación.

12. Procedimiento para preparar composiciones poliméricas.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de catorce hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 7 de Febrero de 1.963.

MONTECATINI, SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA

MINERARIA E CHIMICA.

JAI ME ISE RN MR ALLES

PP