



284923

Case O.240

284923

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

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

= . =

5.

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

Se sabe que los materiales a base de poliolefinas experimentan cierta degeneración durante la elaboración en caliente, y más particularmente en presencia del oxígeno atmosférico.

10.

También se sabe que los artículos manufacturados

284923



a base de poliolefinas cristalinas son sensibles a la acción de la luz y a los tratamientos térmicos.

Esta acción degenerante puede reducirse por adición al polímero de sustancias protectoras particulares, más particularmente durante la preparación de las fibras, las películas y similares.

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

Ahora hemos descubierto, sorprendentemente, y este es un objeto del invento que aquí se expone, que las mezclas constituidas por:

- a) un policondensado básico de nitrógeno, obtenido por policondensación de epíclorohidrina con aminas o iminas, o un policondensado básico de nitrógeno obtenido por policondensación de derivados dihalogenados con una o más aminas,
- b) un compuesto oxibenzotriazólico, posiblemente substituído por halógenos, grupos alquílicos y similares,

presentan gran acción estabilizadora, cuando se las mezcla, en cantidades iguales o inferiores al 5% en peso, con los polímeros olefínicos cristalinos aptos para formar fibras o películas.

Las mezclas con acción estabilizadora que constituyen el objeto de este invento son aptas también para estabilizar composiciones a base fundamentalmente de polio-



284923 1963

lefinas cristalinas coloreadas por adición de pigmentos colorantes orgánicos o inorgánicos a las mezclas de polímero estabilizador antes de la extrusión.

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

- 5.
- a) una poliolefina cristalina, más particularmente el polipropileno,
- 10.
- b) una cantidad, comprendida entre 0,2 y 5% en peso (en relación a la poliolefina) de una mezcla constituida por un policondensado básico de nitrógeno obtenido por policondensación de epíclorohidrina con aminas o iminas o por policondensación de derivados dihalogenados con diaminas, y un compuesto oxibenzotriazólico.
- 15.

La composición puede usarse en combinación con otros estabilizadores, y más particularmente con absorbedores de la luz ultravioleta, pigmentos, colorantes y cargas de relleno.

- 20.
- Además, la adición de sustancias antiácidas, tales como las sales inorgánicas del ácido estearárico, por ejemplo el estearato cálcico, mejora las características de estabilidad de las composiciones poliméricas.

25.

Policondensados básicos de nitrógeno particularmente aptos son:

- a) los policondensados de epíclorohidrina con una o más aminas alifáticas, primarias de C_3-C_{30} o secundarias de C_4-C_{60} , y con una amina bis-secundaria alifática, aromática o heterocíclica, preparados, por ejemplo,
- 30.
- según el procedimiento descrito en la solicitud de

284023



patente española Nº 269.242, a favor de la peticio-
naria;

5. b) los policondensados de epiclorohidrina con una o más aminas alifáticas, primarias de C_3-C_{30} o secundarias de C_4-C_{60} , y con una diamina, preparados según el procedimiento descrito en la patente española Nº 258.381 a favor de la peticionaria;
10. c) los policondensados de epiclorohidrina con aminas, alquiladas con haluros de alquilo de cadena larga, preparados por ejemplo según el procedimiento descrito en la patente española Nº 258.381, a favor de la peticionaria;
15. d) los policondensados de epiclorohidrina con una o más aminas alifáticas, primarias de C_3-C_{30} o secundarias de C_4-C_{10} , y con una o más iminas, preparados por ejemplo según el procedimiento descrito en la patente española Nº 258.381, a favor de la peticionaria;
20. e) los policondensados de derivados dihalogenados con diaminas, posiblemente alquiladas, preparados por ejemplo según el procedimiento descrito en la patente española Nº 264.153 a favor de la peticionaria;
- f) las polietileniminas

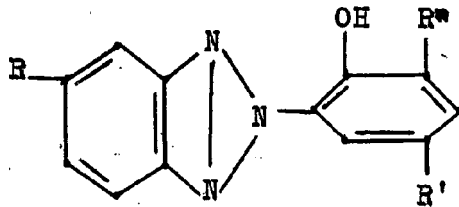
25. Entre los compuestos oxibenzotriazólicos parti-



284923

cularmente aptos, figuran los de la estructura siguiente:

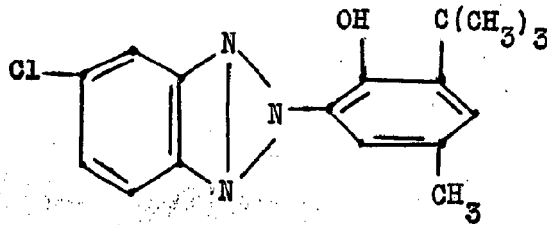
5.



10.

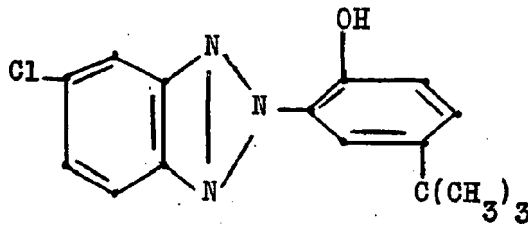
en la que R puede ser un halógeno, hidrógeno, un grupo alquilo, arilo o hidroxilo o análogo, y R' y R'' pueden ser grupos alquílicos o arílicos o átomos de hidrógeno, por ejemplo los 2'-oxi-3'-tercibutil-5'-metilfenil-5-clorobenzotriazoles y los 2'-oxi-5'-tercibutil-fenil-5-clorobenzotriazoles de la fórmula, respectivamente

15.



20.

25.



30.

La mezcla puede contener los policondensados básicos de nitrógeno en proporción de 1 a 99%.

Los oxibenzotriazoles que cabe emplear conforme

284923

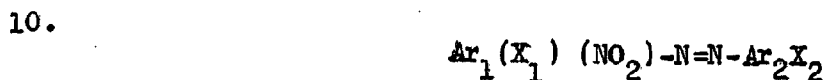
7 FEB.



a este invento, pueden obtenerse por cualquiera de los métodos conocidos para preparar dichos compuestos; por ejemplo, la oxidación de compuestos aminoazóicos del tipo



donde X_1 y X_2 son hidroxilos, carboxilos, halógenos, grupos alquílicos o hidrógeno (patente norteamericana N° 2.362.988 y patentes inglesas N° 555.971 y N° 556.143 a favor de Geigy), o la reducción de compuestos aminoazóicos del tipo



donde X_1 y X_2 tienen el mismo sentido de antes (Ann. 511,241-258, 1934).

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

20. 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 fluido semejante o provistos de una placa calefactora.

25. La aplicación de la mezcla estabilizadora según este invento se efectúa en general mezclando la mezcla estabilizadora con las poliolefinas al mismo tiempo que se agita.

30. Sin embargo, los estabilizadores pueden añadirse también por otros métodos, tales como por mezcla de las

284926



poliolefinas con una solución de los estabilizadores en un disolvente apropiado y evaporando luego el disolvente, o por adición de los estabilizadores a las poliolefinas al final de la polimerización. Asimismo es posible obtener

5. la acción estabilizante si se aplican compuestos estabilizadores sobre el artículo manufacturado, por ejemplo mediante inmersión de este en una solución o dispersión de estabilizante y evaporando luego el disolvente.

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

Las composiciones estabilizadas según este invento son particularmente aptas para preparar monofilamentos y plurifilamentos, hebras, hilos engrosados, películas, cintas, artículos moldeados y análogos.

15. Los monofilamentos o plurifilamentos según este invento pueden someterse a tratamiento que vuelven el compuesto básico de nitrógeno, si es preciso, completamente insoluble en agua; particularmente útiles para este fin son los tratamientos con formaldehído, diisocianatos, monómeros capaces de dar estructuras tridimensionales, tales como el divinilbenceno, el vinilacetileno y similares, o con compuestos diepóxidos. Estos tratamientos pueden efectuarse antes del estiraje o después de él.

20. Cabe efectuar diversas modificaciones y cambios sin salirse del espíritu del invento.

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



284923

TABLA 1

	<u>Ejemplo 1</u>	<u>Ejemplo 2</u>	<u>Ejemplo 3</u>
Composición de la mezcla: % de propileno			
$[\eta]$	1.48	1.48	1.6
contenido de cenizas	0.12%	0.12%	0.029%
residuo después de la extracción con n-heptano	93.9%	93.9%	94.4%
policondensado de dicloroetano/hexametilendiamina	0.5%	-	-
policondensado de octadecilamina/epiclorohidrina/piperazina	-	-	0.5%
policondensado de octadecilamina/epiclorohidrina/hexametilendiamina	-	-	-
2'-oxi-3'-tercibutil-5'-metilfenil-5-clorobenzotriazol	0.5%	-	0.5%
2'-oxi-5'-tercibutil-fenil-5-clorobenzotriazol	-	-	-
TiO ₂	0.25%	0.25%	0.25%
Tecnología de la mezcla	mezcladora Henschel		
color de la mezcla fundida en un tubo de ensayo a 250°C/10'	claro	claro	claro
Condiciones de hilatura:			
temperatura del tornillo	230°	230°	240°
temperatura del cabezal	230°	230°	240°
temperatura de la hilera	240°	240°	240°
tipo de hilera	60/0.5.10 mm	40/08.16 mm	
presión máxima (kg/cm ²)	45	48	51
velocidad de arrollamiento	390	390	390



Ejemplo 1 Ejemplo 2 Ejemplo 3

Condiciones de estiraje:

temperatura	120°	120°	120°
medio	vapor	vapor	vapor
relación de estiraje	1:5	1:5	1:5

Características del hilo estirado:

tenacidad (g/den)	5.8	5.5	5.75
alargamiento (%)	22.5	22	24

Degeneración térmica

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

90	73	81
----	----	----

Estabilidad frente al envejecimiento térmico acelerado

(porcentaje de tenacidad residual después de exposición a 120°C en un horno con circulación de aire, durante 15 horas)

83	frágil	-
----	--------	---

Estabilidad a la luz solar

(porcentaje de tenacidad residual después de exposición a luz solar de verano durante 200 horas)

78	34	79
----	----	----

= 10 =

TABLE II

Composición de la mezcla: % de proplano

	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11
contenido de cenizas	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
residuo después de la extracción con n-heptano	94.4%	94.4%	94.4%	94.4%	94.4%	94.4%	94.4%	94.4%
policondensado de dioloroetano/hexametilendiamina	-	-	-	0.5%	-	-	-	-
policondensado de octadecilamina/heptadecilamina/piperazina	-	0.5%	-	-	0.5%	-	-	-
policondensado de octadecilamina/heptadecilamina/hexametilendiamina	0.5%	-	-	-	-	0.5%	-	-
2'-oxi-3'-tercibutil-5'-metilfenil-5-cloro benzotriazol	0.5%	-	-	-	-	-	-	0.5%
2'-oxi-5'-tercibutilfenil-5-cloro-benzotriazol	-	0.5%	-	-	-	-	-	-
MO 2	0.25%	0.25%	0.25%	-	-	-	-	0.5%
tecnología de la mezcla	mezoladora Henschel							
color de la mezcla fundida en un tubo de ensayo a 250°C/10'	claro	claro	claro	claro	claro	claro	claro	claro

284923





284023

Condiciones de hilatura:

temperatura del tornillo
 temperatura del cable
 temperatura de la hilera
 tipo de hilera
 presión máxima (Kg/cm²)
 velocidad de arrollamiento

Condiciones de estiraje:

temperatura medio
 relación de estiraje

Características del hilo estirado:

tensiidad (g/den)
 alargamiento (%)

Ejemplo 4 Ejemplo 5 Ejemplo 6

240°	240°	240°
240°	240°	240°
240°	240°	240°
55	50	50
390	390	390

40/0.8.16 mm

Ejemplo 7

Ejemplo 8

Ejemplo 9

Ejemplo 10

Ejemplo 11

250°	250°
250°	250°
250°	250°
55	41
390	390

40/0.8.16 mm

250°	250°
250°	250°
250°	250°
50	65
390	390

40/0.8.16 mm

250°	250°
250°	250°
250°	250°
48	48
390	390

120°	120°
vapor	vapor
1:5	1:5

120°	120°
vapor	vapor
1:5	1:5

120°	120°
vapor	vapor
1:5	1:5

120°	120°
vapor	vapor
1:5	1:5

5.3
22.8

5.5
25

5.6
24

5.5
22.5

5.45
25

6.0	5.7	5.41
29.0	22	26

Degeneración térmica

(porcentaje de disminución de la viscosidad intrínseca a causa de la extrusión)

Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
80	78	71

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 de verano durante 200 horas)

78	76	29
----	----	----

Ejemplo 7

90

Ejemplo 8

78

Ejemplo 9

82

Ejemplo 10

80

Ejemplo 11

74

73

Irégil

Irégil

48

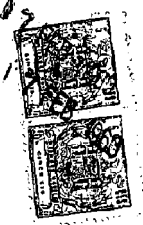
60

72

67

65

284023





N O T A

284923

Descrito el objeto del presente invento, se declaran como nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la patente italiana n° 2349/62 del 8 de Febrero de 1.962.

5.

1. Procedimiento para la preparación de composiciones poliméricas estables frente a la acción del calor, el envejecimiento y la luz, caracterizado por el hecho de constituir las mismas a base de:

• 10. °

- a) Una poliolefina cristalina,
- b) una mezcla compuesta por un policondensado básico de nitrógeno obtenido por reacción de epíclorohidrina con aminas o iminas o por reacción de derivados dihalogenados con diaminas, y por un compuesto oxibenzotriazólico.

15.

2. Procedimiento conforme a 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.

20.

3. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que contienen 0,02 a 5%, y de preferencia 0,2 a 1%, en peso



(calculado en relación a la composición total) de mezcla estabilizadora.

4. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la mezcla estabilizadora contiene de 1 a 99% de policondensados básicos de nitrógeno.
5. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la mezcla estabilizadora está constituida por un policondensado de dicloroetano/hexametilendiamina y por 2-oxi-3'-terciobutil-5'-metilfenil-5-clorobenzotriazol.
10. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la mezcla estabilizadora está constituida por policondensado de octadecilamina/epiclorohidrina/piperazina y por 2-oxi-5'-terciobutil-fenil-5-clorobenzotriazol.
15. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la mezcla estabilizadora está constituida por policondensado de octadecilamina/epiclorohidrina/piperazina y por 2'-oxi-3'-terciobutil-5'-metilfenil-5-clorobenzotriazol.
20. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la mezcla estabilizadora está constituida por policondensado de octadecilamina/epiclorohidrina/piperazina y por 2'-oxi-3'-terciobutil-5'-metilfenil-5-clorobenzotriazol.
25. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la mezcla estabilizadora está constituida por policondensado de octadecilamina/epiclorohidrina/hexametilendiamina y por 2'-oxi-3'-terciobutil-5-metil-5-clorobenzotriazol.
- 30.

284923



9. Procedimiento conforme a lo definido en

las reivindicaciones precedentes, caracterizado por comprender también una sal inorgánica de ácido esteárico.

5.

10. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la poli-alfa-olefina cristalina se mezcla íntimamente con la mezcla estabilizadora, tal como es o disuelta en un disolvente que luego se elimina por evaporación.

10.

11. Procedimiento para la preparación de composiciones poliméricas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de quince páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

15.

Madrid a 7 de Febrero de 1.963.

MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA
MINERARIA E CHIMICA.

p.a.

JAI ME ISE RN ER ALLES