



1963

285076

CASE O.242

285076

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 POLI-MERICAS", a favor de la firma italiana MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, domiciliada en Largo Guido Donegani 1-2, MILAN (Italia).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

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

5.

Se sabe que los materiales a base de poliolefinas experimentan cierta degradación durante el trabajo en

285076

12 FEB



caliente, y más particularmente en presencia del oxígeno del aire.

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 degradante puede reducirse por adición al polímero de sustancias protectoras particulares, más particularmente durante la preparación de las fibras, las películas y análogos.

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

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

- a) un tioéster alifático obtenido por esterificación de ácido beta,beta'-tiopropiónico con un alcohol alifático de cadena larga, o un tioéster obtenido por esterificación de tio-dietilen-glicol con un alcohol alifático de cadena larga, tal como se describe en la solicitud de patente española Nº 269.484, depositada el 31 de Julio de 1.961 a favor de la peticionaria,
- b) un compuesto oxibenzotriazólico, posiblemente substituido por halógenos, grupos alquílicos y análogos, y



285076

- c) un compuesto fenólico, posiblemente substituido por grupos alquílicos, halógenos o análogos,

5. 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.

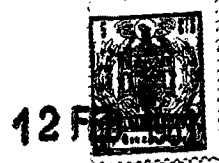
10. Las mezclas con acción estabilizadora que constituyen el objeto de este invento son aptas también para la estabilización de composiciones a base fundamentalmente de poliolefinas cristalinas teñidas por adición de pigmentos colorantes orgánicos o inorgánicos a las mezclas de polímero y estabilizador,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

15. Un objeto de este invento atañe a las composiciones poliméricas estables a la acción del calor, el envejecimiento y la luz que constan de:

20. a) una poliolefina cristalina, más particularmente el polipropileno constituido prevalentemente por macromoléculas isotácticas, y
25. b) una cantidad, comprendida entre 0,2 y 2% en peso, de una mezcla de un tioéster alifático de cadena larga, un compuesto oxibenzotriazólico y un compuesto fenólico.

Esta composición puede usarse en combinación con pigmentos, colorantes o cargas.

30. Además, la adición de substancias antiácidas, por ejemplo de sales inorgánicas del ácido esteárico, antes de la hilatura, mejora las características de estabilidad de



285076

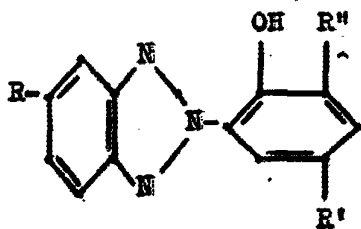
las composiciones poliméricas.

Tioésteres alifáticos particularmente convenientes son:

5. a) los tioésteres del ácido beta,beta'-tiodipropiónico, tales como el tiodipropionato de laurilo, y
- b) los tioésteres de tiodietilenglicol, tales como el tiodiglicolato de didodecoilo, el tiodiglicolato de dioctadecoilo y análogos.

10. Como compuestos oxibenzotriazólicos particularmente aptos, cabe mencionar los de la estructura:

15.



20.

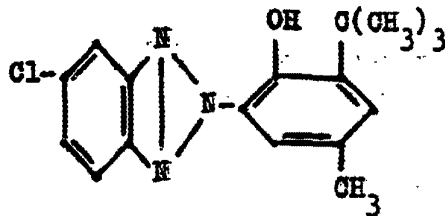
donde R puede ser un halógeno, un hidrógeno, un grupo alquílico, arílico o hidroxílico o similar y R' y R'' pueden ser grupos alquílicos o arílicos o átomos de hidrógeno;

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

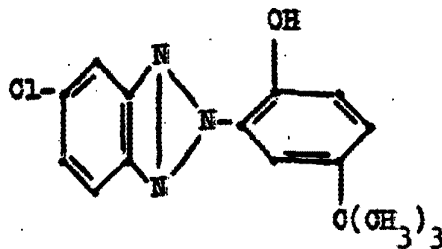
285070



5.



10.



15.

20. Entre los compuestos fenólicos particularmente aptos figuran el 4,4'-tiobis-6-tercibutil-metacresol y los polifenoles obtenidos por condensación de aldehidos o cetonas con alquilfenoles.

Como sal inorgánica del ácido esteárico, se ha usado con buenos resultados el estearato cálcico.

25. La mezcla puede contener el compuesto oxibenzotriazólico o los tioésteres en posición de 20 a 50%.

Los oxibenzotriazoles que pueden usarse conforme al invento aquí expuesto pueden obtenerse por cualquiera de los métodos conocidos para preparar tales compuestos, por ejemplo la oxidación de compuestos aminosódicos del tipo $Ar_1(X_1)(NH_2)-N=N-Ar_2X_2$ donde X_1 y X_2 son hidroxilos, carboxilos,

285076

12 FEB



- halógenos, grupos alquílicos o hidrógeno (patente norteamericana 2,362,988 y patentes inglesas 555,971 y 556,143, a favor de Geigy), la reducción de compuestos aminoazóicos del tipo $Ar_1(X_1)(NO_2)-N=N-Ar_2X_2$ donde X_1 y X_2 tienen el significado expuesto antes (Ann. 511, 241-267, 1934).
5. La hilatura de las composiciones conformes a este invento se efectua de preferencia por extrusión con hileras provistas de agujeros que tienen una relación longitud/diámetro superior a 1.
10. Después de hilados, 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 placa calefactora.
15. La aplicación de la mezcla estabilizadora a que se refiere este invento se efectúa en general mezclando los mencionados compuestos estabilizadores con las poliolefinas mientras se agita.
20. Sin embargo, el estabilizador puede también añadirse 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.
25. También es posible obtener la acción estabilizante aplicando los compuestos estabilizadores sobre el artículo manufacturado, por ejemplo inmergiendo este último en una solución o dispersión de estabilizador y evaporando luego el disolvente.
- 30.

285076



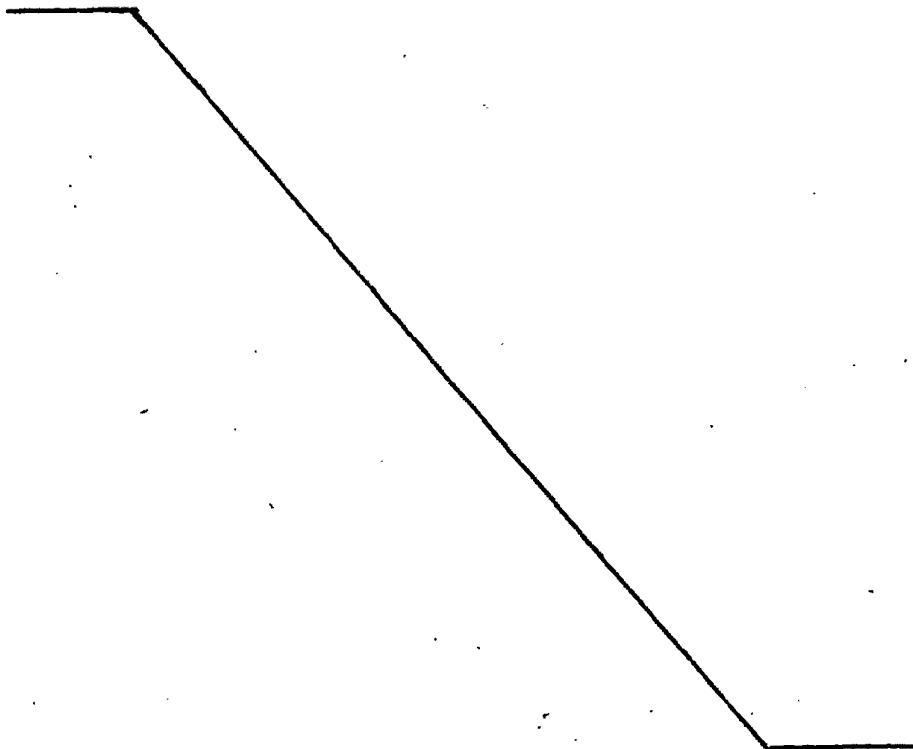
B. 1963

Los compuestos a que se refiere este invento presentan buena compatibilidad con las poliolefinas en estado de fusión y carecen de acción maculadora.

5. Las composiciones estabilizadas conforme a este invento son particularmente aptas para preparar monofilamentos y plurifilamentos, hebra, hilos engrasados, películas, cintas, artículos moldeados y análogos.

10. En la realización práctica de este invento caben diversas modificaciones y cambios sin salirse del espíritu ni del alcance del invento.

Los ejemplos que siguen, reseñados en las Tablas, ilustran el invento sin limitar su alcance.



285076



TABLA I

Composición de la mezcla: polipropileno [N]
 contenido de cenizas
 residuo después de la extracción
 con n-heptano

- estearato cálcico
- tiodipropionato de laurilo
- tiodiglicolato de dodecilo
- 2'-oxi-3'-terci-butil-5'-metilfenil-5'-clorobenzotriazol
- 4,4'-tio-bis-6-terci-butil-metacresol
- polifenol (a base de formaldehído y nonilfenol)
- TiO₂

tecnología de la mezcla: mezcladora

Color de la mezcla fundida en un tubo de ensayo a 250°C/10'

Condiciones de hilatura: temperatura del tornillo
 temperatura del cabezal
 temperatura de la hilera
 tipo de hilera
 presión máxima (kg/cm²)
 velocidad de arrollamiento (m/min)

Condiciones de estiraje: temperatura
 medio
 relación de estiraje

Características de los hilos estirados: tenacidad (g/den)
 alargamiento (%)

Degradación térmica (disminución porcentual de la viscosidad
 intrínseca a causa de la extracción)
 Estabilidad al envejecimiento térmico acelerado (porcentaje
 de tenacidad residual después de exposición a 120°C,
 durante 15 horas, en una estufa con circulación
 de aire)

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

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Composición de la mezcla:	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
contenido de cenizas	0,029%	0,029%	0,029%	0,029%	0,029%
residuo después de la extracción con n-heptano	94,4%	94,4%	94,4%	94,4%	94,4%
estearato cálcico	0,5%	0,3%	0,3%	-	-
tiodipropionato de laurilo	-	0,4%	0,4%	-	-
tiodiglicolato de dodecilo	0,5%	-	-	0,5%	-
2'-oxi-3'-terci-butil-5'-metilfenil-5'-clorobenzotriazol	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%	-
4,4'-tio-bis-6-terci-butil-metacresol	0,5%	-	-	-	-
polifenol (a base de formaldehído y nonilfenol)	-	0,3%	-	0,3%	-
TiO ₂	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%
tecnología de la mezcla:	Henschel	Henschel	Henschel	Henschel	Henschel
Color de la mezcla fundida en un tubo de ensayo a 250°C/10'	claro	claro	claro	claro	claro
Condiciones de hilatura:	250°	250°	250°	250°	250°
temperatura del cabezal	250°	250°	250°	250°	250°
temperatura de la hilera	250°	250°	250°	250°	250°
tipo de hilera	60/0,8.16mm	60/0,8.16mm	60/0,8.16mm	60/0,8.16mm	60/0,8.16mm
presión máxima (kg/cm ²)	70	75	68	70	71
velocidad de arrollamiento (m/min)	390	390	390	390	390
Condiciones de estiraje:	120°	120°	120°	120°	120°
temperatura	vapor	vapor	vapor	vapor	vapor
medio	1:5	1:5	1:5	1:5	1:5
relación de estiraje	5,9	5,6	5,7	5,5	5,5
Características de los hilos estirados:	28	29	22	24	22
tenacidad (g/den)	61	83	70	78	71
alargamiento (%)	-	90	93	89	frágil
Degradación térmica:	-	-	-	-	-
disminución porcentual de la viscosidad intrínseca a causa de la extracción	56	87	69	78	29
Estabilidad 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: polipropileno: **MJ**
 contenido de cenizas
 residuo después de extracción
 con n-heptano

- estearato cálcico
 - tiodipropionato de laurilo
 - tiodiglicolato de dióxido de cobalto
 - 2'-oxi-3'-tercibutil-5'-metilfenil-5'-clorobenzotriazol
 - 4,4'-tio-bis-6-terciobutil-metacresol
 - polifenol (a base de formaldehído y monilfenol)
 - TiO₂

tecnología de la mezcla: mezcladora
 color de la mezcla fundida en un tubo de ensayo a 250°C/10'
 Condiciones de hilatura: temperatura del tornillo
 temperatura del cabezal
 temperatura de la hilera
 tipo de hilera
 presión máxima (kg/cm²)
 velocidad de arrollamiento (m/min)

Condiciones de estiraje: temperatura
 medio
 relación de estiraje

Características de los hilos estirados: tenacidad (g/den)
 alargamiento (%)

Degradación 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 una estufa
 con circulación de aire)

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

265076

Ejemplo	6	7	8
	1,6	1,6	1,6
	0,029%	0,029%	0,029%
	94,4%	94,4%	94,4%
	-	-	-
	-	-	0,4%
	-	-	-
	0,3%	0,5%	-
	-	-	0,3%
	-	-	-
	Henschel	Henschel	Henschel
	claro	claro	claro
	250°	250°	250°
	250°	250°	250°
	250°	250°	250°
	60/0.8.16mm	60/0.8.16mm	60/0.8.16mm
	55	58	55
	390	390	390
	120°	120°	120°
	vapor	vapor	vapor
	1:5	1:5	1:5
	5,5	5,4	5,5
	23,8	22	25
	71	74	71
	92	97	82
	40	38	34
			85
			41
			85
			41
			73
			85
			41

TABLA III

Composición de la mezcla *W*

- contenido de cenizas
- residuo después de extracción con n-heptano
- estearato cálcico
- tiodipropionato de laurilo
- tiodiglicolato de dodecilo
- 2'-oxi-3'-tercibutil-5'-metil anil-5'-clorobenzotriazol
- 4,4'-tio-bis-6-tercibutil-metacresol
- polifenol (a base de formaldehído y nonilfenol)
- TiO₂

tecnología de la mezcla: mezcladora
 color de la mezcla fundida en un tubo de ensayo a 250.0/10.
 Condiciones de hilatura: temperatura del tornillo

temperatura del cabezal
 temperatura de la hilera
 tipo de hilera
 presión máxima (Kg/cm²)

velocidad de arrollamiento (m/min)
 Condiciones de estiraje: temperatura
 medio.

relación de estiraje
 Características de los hilos estirados: tenacidad (g/den)
 alargamiento (%)

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

Estabilidad frente al envejecimiento térmico acelerado (porcen-
 taje de tenacidad residual después de exposi-
 ción a 120°0, durante 15 horas, en una estufa
 con circulación de aire)

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



2850761

Ejemplo 11 Ejemplo 12 Ejemplo 13 Ejemplo 14 Ejemplo 15

1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
0,029%	0,029%	0,029%	0,029%	0,029%
94,4%	94,4%	94,4%	94,4%	94,4%
0,4%	0,4%	0,5%	0,5%	0,5%
0,3%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%
Henschel	Henschel	Henschel	Henschel	Henschel
claro	claro	claro	claro	claro
250°	250°	250°	250°	250°
250°	250°	250°	250°	250°
250°	250°	250°	250°	250°
60/0.8.16mm	60/0.8.16mm	60/0.8.16mm	60/0.8.16mm	60/0.8.16mm
50	65	50	65	65
390	390	390	390	390
120°	120°	120°	120°	120°
vapór	vapór	vapór	vapór	vapór
1:5	1:5	1:5	1:5	1:5
5,4	5,25	5,5	5,6	5,5
24,5	23	24	24,2	22,5
72	76	75	74	80
86	85	-	92	frágil
42	40	41	46	67



285070

N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda de patente italiana Nº 2825/62 del 13 de febrero de 1962.

5. 1. Procedimiento para la preparación de composiciones poliméricas, estables frente a la acción del calor, el envejecimiento y la luz, caracterizado por constituir las a base de:
- a) una poliolefina cristalina y
 - 10. b) una mezcla que consta de un tioéster alifático de cadena larga, un compuesto oxibenzotriazólico y un compuesto fenólico.
15. 2. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la poli-alfa-olefina es polipropileno constituido prevalentemente por macromoléculas isotácticas.
20. 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.
25. 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 tioéster alifático y de compuesto oxibenzotriazólico.

285



1963

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, 2'-oxi-3'-tercibutil-5'-metilfenil-5-clorobenzotriazol y 4,4'-tio-bis-6-tercibutil-metacresol.

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, 2'-oxi-3'-tercibutil-5'-metilfenil-5-clorobenzotriazol y polifenoles obtenidos por condensación de alquilfenoles con aldehídos o cetonas.

7. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por emplearse como tioésteres el tiodipropionato de laurilo, el tiodiglicolato de didodecoilo, el tiodiglicolato de octadecilo y análogos.

8. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que en concepto de compuestos oxibenzotriazólicos se usan el 2'-oxi-3'-tercibutil-5'-metilfenil-5-clorobenzotriazol o el 2'-oxi-5-tercibutilfenil-5-clorobenzotriazol.

9. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que en concepto de compuestos fenólicos se usan el 4,4'-tio-bis-6-tercibutil-metacresol, polifenoles obtenidos a base de acetona y alquilfenoles, polifenoles obtenidos a base de formaldehído y alquilfenoles, y análogos.

285076 12 FEB 1963



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 el estabilizador tal cual es o disuelto en un disolvente, que luego se elimina por evaporación.

11. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las composiciones comprenden asimismo una sal inorgánica del ácido esteárico.

10. 12. Procedimiento para la preparación de composiciones poliméricas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 13 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

15. Madrid, a 25 de Mayo de 1963.

MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER
L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA.
p. a.

JAI ME BERN MIRALLES

P. P.