

18 SEP. 1963



P.- 24.810

Nº 61.864
U.S. Serial Nº 202.679
Case O-1969

289006

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 14 de Junio de 1963, con el Nº 289.006

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de MONSANTO CHEMICAL COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, Missouri, Estados Unidos de América.

por:

" PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIMEROS ESTABILIZADOS "

El presente invento se refiere a materiales orgánicos mejorados y más particularmente a sustancias altamente polímeras tal como las que se emplean en la fabricación de composiciones de moldeo y de extrusión, películas, láminas, textiles, papeles, composiciones de revestimiento o superficiales, agentes de impregnación, espumas sólidas, cauchos, etc. De modo más particular, este invento se refiere a composiciones que comprenden dichas sustancias macropolímeras en combinación con un

5 coadyuvante que tiene la facultad de estabilizar las pro

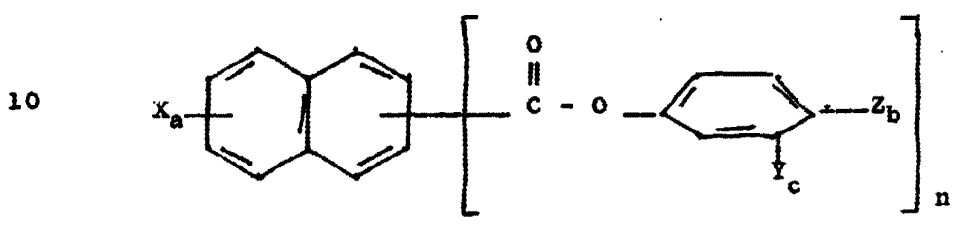
10



18

propiedades del polímero contra los efectos degradativos de la luz ultravioleta.

De acuerdo con este invento, se ha encontrado que las propiedades de un polímero, seleccionado de la clase constituida por polímeros naturales y sintéticos, lineales y reticulados, se mejoran al incorporar en ellos una cantidad estabilizante de un compuesto de la fórmula



donde a es un entero de 0 a 2;

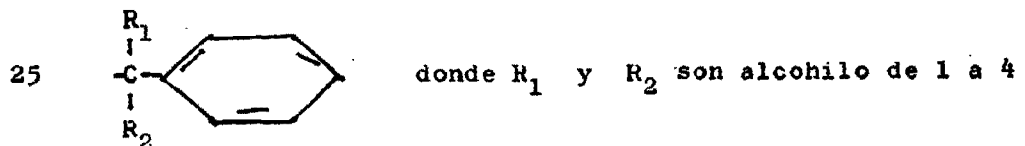
X se selecciona del grupo constituido por cloro, bromo, alcoholo de 1 a 18 átomos de carbono, y alcoxi de 1 a 18 átomos de carbono;

n es un entero de 1 a 4;

b y c son enteros diferentes seleccionados de entre 0 y 1;

Y se selecciona del grupo constituido por alcoxi de 1 a 18 átomos de carbono, y fenoxi; y

Z se selecciona del grupo constituido por alcoholo de 1 a 24 átomos de carbono, fenilo, y



átomos de carbono.

Los sustituyentes alcohólicos representados por X y Z pueden ser cadenas alcohólicas normales o ramificadas; p.ej: metilo, etilo n-propilo, isopropilo.

289006



n-butilo, isobutilo, sec-butilo, t-butilo, n-amilo, iso-
amilo, n-hexilo, 1,1,-dimetil butilo, isoheptilo, n-octi-
lo, 2-etilhexilo, 1,1,3,3,-tetrametilbutilo, n-nonilo,
isodecilo, undecilo, dodecilo, tetradecilo, pentadecilo,
5 hexadecilo, y octadecilo. En el caso de los sustituyen-
tes alcohólicos representados por Z, se incluyen también
eicosilo, heneicosilo, docosilo, tricosilo, tetracosilo,
etc.

Los sustituyentes alcoxi representados por
10 X y por Y pueden también tener cadenas normales o ramifi-
cadas, p.ej: metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, n-butoxi,
t-butoxi, isopentiloxi, hexiloxi, 1-metilpentiloxi, iso-
heptiloxi, octiloxi, 2-etilhexiloxi, noniloxi, deciloxi,
dodeciloxi, trideciloxi, tetradeciloxi, pentadeciloxi,
15 heptadeciloxi, y octadeciloxi.

Los sustituyentes alcohólicos representados
por R_1 y R_2 son los alcohilos bajos, tal como metilo, eti-
lo, n-propilo, isopropilo, n-butilo e isobutilo.

Entre los ejemplos ilustrativos de ésteres
20 de ácido naftoico específicos que entran en consideración
en la fórmula anterior están:

1-naftoato de 3-metoxifenilo,
1-naftoato de 4-etilfenilo,
1-naftoato de 4-t-butilfenilo,
25 1-naftoato de 4-isodecilfenilo,
2-cloro-1-naftoato de 4-t-butilfenilo,
5-bromo-1-naftoato de 4-octadecilfenilo,
4-metoxi-1-naftoato de 4-isoamilfenilo,
1-naftoato de 3-octiloxifenilo,
30 1-naftoato de 4-alfa-cumilfenilo,

289006



185

- 5-cloro-6-metoxi-1-naftoato de 4-isooctilfenilo,
- 1-naftoato de 3-(1,1-dimetilbutoxi)fenilo,
- 4-n-deciloxi-1-naftoato de 3-isopropoxifenilo,
- 3,6-di-t-butil-1-naftoato de 4-tricosilfenilo,
- 1-naftoato de 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenilo,
- 1,6-dibromo-1-naftoato de 3-hexadecil oxifenilo,
- 4-metoxi-1-metil-1-naftoato de 4-nonilfenilo,
- 2-naftoato de 4-n-butilfenilo,
- 2-naftoato de 4-etilfenilo,
- 4-cloro-2-naftoato de 3-t-butoxifenilo,
- 2-naftoato de 4-fenilfenilo,
- 6-hexil-2-naftoato de 3-octadeciloxifenilo,
- 1,6-dibromo-2-naftoato de 4-alfa-cumilfenilo,
- 2-naftoato de 4-tetracosilfenilo,
- 5-cloro-6-noniloxi-2-naftoato de p-tolilo,
- 3,7-dimetoxi-2-naftoato de 4-dodecilfenilo,
- 2-naftoato de 3-fenoxifenilo,
- 4-dodecil-2-naftoato de 4-t-butilfenilo,
- 2-naftoato de 4-(1-etil-1-metilpentil)fenilo,
- 6-metoxi-5-metil-2-naftoato de 3-isohehexiloxifenilo,
- 5-bromo-6-hexadeciloxi-2-naftoato de 4-nonilfenilo,
- 3,7-dicloro-2-naftoato de 3-deciloxifenilo,
- 2-naftoato de 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenilo,
- naftaleno-1,2-dicarboxilato de bis (p-tolilo),
- naftaleno-1,3-dicarboxilato de bis-(4-t-butilfenilo),
- naftaleno-1,4-dicarboxilato de bis-(3-dodeciloxifenilo),
- naftaleno-1,5-dicarboxilato de bis-(4-isooctilfenilo),
- naftaleno-1,6-dicarboxilato de bis-(3-etoxifenilo),
- naftaleno-1,7-dicarboxilato de bis-(4-octadecilfenilo),
- naftaleno-1,8-dicarboxilato de bis-(4-docosilfenilo),

289006



- naftaleno-1,3,6-tricarboxilato de tris-4-(1,1-dimetilpropil)fenilo_7,
- naftaleno-1,3,8-tricarboxilato de tris-(3-decilo xifenilo),
- 5 naftaleno-1,4,5-tricarboxilato de tris-(4-fenilfenilo),
- naftaleno-1,4,5-tricarboxilato de tris-(3-fenoxifenilo),
- 4,7-dimetilnaftaleno-1,3,6-tricarboxilato de tris-(4-alfa-cumilfenilo),
- 5,6-dicloronaftaleno-1,2,3-tricarboxilato de tris-
10 (p-tolilo),
- 4-metoxinaftaleno-1,2,8-tricarboxilato de tris-(3-n-butoxifenilo),
- naftaleno-1,2,3,4-tetracarboxilato de tetra-(4-etilfenilo)
- naftaleno-1,2,4,5-tetracarboxilato de tetra-(3-iso
15 propoxifenilo),
- naftaleno-1,4,5,8-tetracarboxilato de tetra-(3-oc-tiloxifenilo),
- naftaleno-2,3,6,7-tetracarboxilato de tetra-(4-t-
butilfenilo),
- 20 2-cloronaftaleno-1,4,5,8,-tetracarboxilato de tetra-(4-pentadecilfenilo),
- 2-metoxinaftaleno-1,4,5,8,-tetracarboxilato de tetra-(4-n-hexilfenilo), y
- 2,6-dicloronaftaleno-1,4,5,8,-tetracarboxilato de te-
25 tra-4-(1-metil-1-etilpentilfenilo_7

Los esteres naftoicos empleados en este in-
 vento pueden prepararse haciendo reaccionar un haluro de
 un ácido naftaleno-monocarboxílico o policarboxílico con
 un fenol sustituido adecuado, tal como un para-alcoholife-
 30 nol o un meta-alcoxifenol).

289006



Son ejemplos específicos de fenoles sustituidos que pueden emplearse en la preparación de dichos ésteres: p-cresol, 4-t-butilfenol, 4-t-amilfenol, 4-(1,1,3,3,-tetrametilbutil)fenol, 4-(1-etil-1-metilpentil)fenol, 4-alfa-cumilfenol, 3-metoxifenol, 3-butoxifenol, 3-octadecoxifenol, 3-fenoxifenol, etc. Otros fenoles sustituidos que se emplean son los producidos por la reacción de fenol con un haluro de alcohol terciario o con una mezcla de dichos haluros de alcohol. También se hace reaccionar fenol con olefinas de cadena ramificada o mezclas de las mismas para obtener los fenoles sustituidos. Las olefinas que se emplean son aquellas en que hay por lo menos una cadena ramificada en uno de los átomos de carbono de un doble enlace, como sucede en el caso del isobutileno y del diisobutileno. En general no tiene gran importancia la posición de la insaturación, pudiendo emplearse alfa-olefinas así como olefinas en las que el doble enlace está muy alejado de los átomos de carbono terminales.

Los polímeros de propileno que tienen un número total de átomos de carbono de 6 a 24, y los polímeros de butileno que tienen un número total de átomos de carbono de 8 a 24, son, en general, convenientes para la preparación de los alcoholfenoles que son útiles en la preparación de los compuestos de este invento. Por ejemplo, pueden emplearse dímero de propileno, trímero de propileno, tetramero de propileno, pentámero de propileno, hexámero de propileno, octámero de propileno, dímero de isobutileno, trímero de butileno, tetramero de butileno, pentámero de butileno, etc. Los alcoholfeno-

289006



les que derivan de polímeros de propileno que tienen de 6 a 24 átomos de carbono son una clase preferida de alcoholifenoles para empleo en la preparación de los compuestos de este invento. Los polímeros de propileno que se emplean en la preparación de estos alcoholifenoles se encuentran en el comercio y, en general hierven entre 115^o y 350^oC. Dichos alcoholifenoles, así como los otros alcoholifenoles de que aquí se trata, pueden prepararse por métodos bien conocidos para los expertos en esta técnica. Uno de los métodos de preparación de los alcoholifenoles a partir de polímeros de propileno está descrito en la patente americana 2.865.966. La clase de alcoholifenoles en cuestión se prepara preferiblemente por los métodos descritos en la solicitud de patente americana nº 21.872, depositada el 13 de Abril, 1960; en la solicitud de patente americana nº 44.439, depositada el 21 de Julio, de 1960; y en la solicitud de patente americana nº 44.464, depositada el 21 de Julio de 1960.

Los términos tales como "trímero de propileno" y "tetramero de propileno", tal como aquí se emplean, debe sobreentenderse que se refieren a los hidrocarburos presentes en el producto resultante de la polimerización de propileno. Una reacción de polimerización de este tipo no transcurre de un modo tan uniforme o exacto como para dar únicamente múltiples triples o cúadruples exactos del propileno cargado; por lo tanto, debe entenderse que estos términos aluden a la descripción de los hidrocarburos presentes en el producto polímero y que hierven respectivamente entre los límites de ebullición de las olefinas de C₉ y C₁₂, cuyos límites abarcan los puntos

282006



donde: a es un entero de 0 a 2;

X se selecciona del grupo constituido por cloro, alcoholo de 1 a 4 átomos de carbono, y alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono;

5 Z se selecciona del grupo constituido por alfa-cumilo y $\begin{matrix} R \\ | \\ C \\ | \\ R_2 \end{matrix} - R_1$ donde R, R₁ y R₂ son alcoholo de 1 a 21 átomos de carbono, y la suma de R + R₁ + R₂ llega hasta 23 átomos de carbono; y

10 n es un entero de 1 a 2, a condición de que, cuando n es 2, los grupos carboxilo estén sobre átomos de carbono no contiguos del núcleo naftalénico.

Son ejemplos típicos de este grupo preferido de ésteres de ácido naftoico:

- 2-naftoato de 4-t-butilfenilo,
- 15 1-naftoato de 4-(1,1,3,3,-tetrametilbutil)fenilo,
- x-cloro-1-naftoato de 4-alfa-cumilfenilo,
- naftaleno-1,5-dicarboxilato de bis- \int 4-(1-etil-1-metilpentil) fenilo \int ,
- 1-metilnaftaleno-2,5-dicarboxilato de bis-(4-t-butil
- 20 fenilo), y

los monoésteres y diésteres de ácidos naftoicos en que los grupos 4-alcoholifenilo proceden del producto de reacción de un fenol y los polímeros de propileno y butileno de cadena ramificada indicados arriba. Como se comprenderá fácilmente, los alcoholifenoles preparados a partir de tales polímeros serán predominantemente aquellos en que el grupo alcoholo está unido al núcleo a través de un átomo de carbono terciario.

30 Como se ha explicado anteriormente, los materiales polímeros que se han modificado por los ésteres

289006



de ácido naftoico son polímeros naturales y sintéticos, lineales y reticulados, que están expuestos a alteración por luz ultravioleta. Estos materiales polímeros que son objeto de este invento se describen detalladamente en la patente española nº 273.315.

A continuación se describe detalladamente la preparación de varios ésteres de ácido naftoico de este invento a manera de ejemplo. Se sobreentenderá que tales ejemplos específicos son sólo ilustrativos y no deben considerarse limitativos del invento en modo alguno.

EJEMPLO I

Este ejemplo describe la preparación de l-naftoato de 4-nonilfenilo a partir de un C₉-alcoholfenol, con límites de destilación (5 mm.Hg):

Primera gota	288°C.
5 - 95%	288-313°C.
final	316°C. cuyo susti-

tuyente alcohol deriva de trimero de propileno (límites de ebullición 121-138°C.).

Una mezcla conteniendo 19,06 gramos (0,1 mol) de cloruro de l-naftoilo, 22,04 gramos (0,1 mol) de dicho C₉-alcoholfenol, y 50 ml. de benceno se coloca en un matraz adecuado. Se agita la mezcla, y se añaden poco a poco 0,15 mol de trietilamina. La mezcla resultante se calienta y se mantiene a reflujo durante una hora, aproximadamente. Luego se lava la mezcla de reacción una vez con una solución acuosa diluida de HCl, y con agua destilada, hasta que un ensayo indica que dicha mezcla es neutra. Se separan por destilación el agua y el benceno, y se filtra el producto. Se obtiene un rendimiento de 95%



de 1-naftoato de 4-nonilfenilò.

EJEMPLO II

5 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo I, se emplea cloruro de 2-naftoilo como reaccionante haluro. Se obtiene un rendimiento de 96,5% de 2-naftoato de 4-nonilfenilo, $n_D^{25} = 1,5428$

EJEMPLO III

10 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo I, se emplea como fenol reaccionante el derivado de pentámero de propileno (límites de ebullición 260-265°C.). Se obtiene un rendimiento de 95% de 1-naftoato de 4-pentadecilfenilo.

15 Se repite el procedimiento descrito en el Ejemplo I con los fenoles y haluros de naftoilo que se indican más adelante. Las proporciones molares son las mismas indicadas anteriormente, y los ésteres de ácido naftoico se obtienen con rendimientos de 95-98%, aproximadamente.

20

EJEMPLO IV

FENOL: C_{13} -alcoholifenol derivado de una mezcla polímera de propileno (límites de ebullición 200-260°C.) conteniendo un promedio de 13 átomos de carbono.

25 HALURO: cloruro de 1-naftoilo.

ESTER: 1-naftoato de 4-tridecilfenilo.

EJEMPLO V

30 FENOL: C_{18} -alcoholifenol derivado de hexámero de propileno (límites de ebullición 260-290°C.)

289006



HALURO: cloruro de 2-naftoilo

ESTER: 2-naftoato de 4-octadecilfenilo

EJEMPLO VI

5 FENOL: C_{21} -alcoholifenol derivado de una mezcla polímera de propileno (límites de ebullición 295-325°C.), conteniendo un promedio de 21 átomos de carbono y constituida principalmente por hexámero de propileno y octámero de propileno.

10 HALURO: cloruro de 1-naftoilo.

ESTER: 1-naftoato de 4-heneicosilfenilo.

EJEMPLO VII

15 Una mezcla constituida por 25,3 gramos (0,1 mol) de cloruro de 2,7-naftaleno-dicarbonilo, 41,26 gramos (0,2 moles) de 4-(1,1,3,3,-tetrametilbutil)fenol, y 50 ml. de benceno se carga en un matraz adecuado. Esta mezcla se agita, y se añaden lentamente 0,3 moles de trietilamina. La mezcla resultante se calienta a reflujo y se
20 mantiene así durante una hora, aproximadamente. Luego se lava la mezcla de reacción una vez con una solución acuosa diluida de HCl, y con agua destilada, hasta que una prueba indica que la mezcla es neutra. Se separan por destilación el agua y el benceno, y el producto se recristaliza de una solución en cloroformo-metanol. Se obtiene
25 un rendimiento de 82% de naftaleno-2,7-dicarboxilato de bis-[4-(1,1,3,3,-tetrametilbutil)fenilo], p.f. 208-212°C.

EJEMPLO VIII

30

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo VII.



18

se emplea cloruro de 1,4-naftalenodicarbonilo como reac-
cionante haluro. Se obtiene un rendimiento de 79% de
naftaleno-1,4-dicarboxilato de bis- \int 4-(1,1,3,3,-tetra-
metilbutil)fenilo \int , p.f. 131,5-133°C.

5

Se repite el procedimiento descrito en el
Ejemplo VII con los fenoles y los dihaluros que se indi-
can más adelante. Las proporciones molares son las an-
teriormente señaladas, y los ésteres de ácido naftoico
se obtienen con rendimientos de 75-85%,

10

EJEMPLO IX

FENOL: 3-etoxifenol

HALURO: cloruro de 1,3-naftalenodicarbonilo

ESTER: naftaleno-1,3-dicarboxilato de bis-(3-etoxifenilo).

15

EJEMPLO X

FENOL: 4-(etil-1-metilpentil)fenol

HALURO: cloruro de 1,5-naftalenodicarbonilo

ESTER: naftaleno-1,5-dicarboxilato de bis- \int 4-(1-etil-
1-metilpentil)fenilo \int

20

EJEMPLO XI

FENOL: 3-dodeciloxifenol

HALURO: cloruro de 6-cloro-1,4-naftalenodicarbonilo

25

ESTER: 6-cloronaftaleno-1,4-dicarboxilato de bis-
(3-dodeciloxifenilo)

EJEMPLO XII

FENOL: 4-t-butilfenol

HALURO: cloruro de 1-metil-2,5-naftalenodicarbonilo

30

ESTER: 1-metilnaftaleno-2,5-dicarboxilato de bis-
(4-t-butilfenilo).

289006



EJEMPLO XIII

FENOL: 4-alfa-cumilfenol

HALURO: cloruro de 1,7-naftalenodicarbonilo

ESTER: naftaleno-1,7-dicarboxilato de bis-(4-alfa-cumilfenilo).

5 Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo VII con los fenoles y los trihaluros o tetrahaluros que se indican más adelante. Se observará fácilmente que la relación molar de fenol a haluro será de 3:1 o 4:1, según sea el número de grupos de haluro de áci
10 do sobre el núcleo naftalénico.

EJEMPLO XIV

FENOL: 4-t-butilfenol

HALURO: cloruro de 1,3,6-naftalenotricarbonilo.

15 ESTER: naftaleno-1,3,6,-tricarboxilato de tris-(4-t-butilfenilo)

EJEMPLO XV

FENOL: 4-t-amilfenol

20 HALURO: cloruro de 1,3,8-naftalenotricarbonilo

ESTER: naftaleno-1,3,8-tricarboxilato de tris-(4-t-amilfenilo)

EJEMPLO XVI

25 FENOL: 3-metoxifenol

HALURO: cloruro de 1,2,4,5,naftalenotetracarbonilo

ESTER: naftaleno-1,2,4,5-tetracarboxilato de tetra-(3-metoxifenilo)

EJEMPLO XVII

30 FENOL: 4-(1,1-dimetilbutil) fenol

289006



HALURO: cloruro de 2-cloro-1,4,5,8-naftalenotetracarboxilato

ESTER: 2-cloronaftaleno-1,4,5,8-tetracarboxilato de
tetra-[4-(1,1-dimetilbutil)fenilo]

EJEMPLO XVIII

5 Una mezcla conteniendo 19,06 gramos (0,1 mol) de cloruro de 1-naftoilo, 15,02 gramos (0,1 mol) de 4-t-butilfenol, y 50 ml. de benceno, se coloca en un matraz adecuado. La mezcla se agita, y se añaden lentamente 0,15 mol de trietilamina. Se calienta la mezcla resultante a reflujo y se mantiene así durante una hora, aproximadamente. Se lava luego la mezcla de reacción con una solución acuosa diluida de HCl, y con agua destilada, hasta que una prueba indica que dicha mezcla es neutra. Se separan por destilación el agua y el benceno y el producto se recristaliza de una solución benceno-metanol. Se obtiene un rendimiento de 80% de 1-naftoato de 4-t-butilfenilo, p.f. 104°C.

EJEMPLO XIX

20 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo XVIII, se emplea cloruro de 2-naftoilo como reaccionante haluro. El producto se recristaliza de metanol, obteniéndose 2-naftoato de 4-t-butilfenilo, p.f. 124°C.- 125°C.

EJEMPLO XX

25 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo XVIII, se emplean como reaccionantes cloruro de x,x'-di-t-butil-x''-naftoilo y 3-fenoxifenol. Se obtiene x,x'-di-t-butil-x''-naftoato de 3-fenoxifenilo en forma de producto resinoso.

289006



EJEMPLO XXI

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo XVIII se emplean como reaccionantes cloruro de x, x'-di-t-butil-x''-naftoilo y 4-fenilfenol. El producto se recristaliza de una solución de cloroformo-metanol, obteniéndose se un rendimiento de 78% de x, x'-di-t-butil-x''-naftoato de 4-fenilfenilo, p.f. 176-179°C.

EJEMPLO XXII

Siguiendo el procedimiento del ejemplo VII, se emplean 0,1 mol del fenol, utilizándose como reactivo haluro el cloruro de 1-naftoilo. Se obtiene un rendimiento de 80% de 1-naftoato de 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenilo, p.f. 112-118°C., (pólimórfico)

Se siguen los procedimientos detallados arriba empleando los fenoles y los haluros que se indican más adelante. Las relaciones molares de los reaccionantes dependerán del número de grupos de haluro ácido sobre el núcleo naftalénico, obteniéndose los productos éster con buen rendimiento.

EJEMPLO XXIII

- FENOL: 3-t-butoxifenol
- HALURO: cloruro de 1,6-dibromo-2-naftoilo
- ESTER: 1,6-dibromo-2-naftoato de 3-t-butoxifenilo

EJEMPLO XXIV

- FENOL: C₉-alcoholfenol (como en el Ejemplo I)
- HALURO: Cloruro de 1,4,5-naftalenotricarbonilo
- ESTER: naftaleno-1,4,5-tricarboxilato de tris-(4-nonilfenilo)

289006



EJEMPLO XXV

FENOL: 4-alfa-cumilfenol

HALURO: cloruro de 6-isopropil-4-metil-1-naftoilo

ESTER: 6-isopropil-4-metil-1-naftoato de 4-alfa-cumilfenilo

5

EJEMPLO XXVI

FENOL: 4-t-butilfenol

HALURO: cloruro de 4-dodecil-2-naftoilo

ESTER: 4-dodecil-2-naftoato de 4-t-butilfenilo

10

EJEMPLO XXVII

FENOL: C₁₅-alcoholifenol (como en el Ejemplo III)

HALURO: cloruro de 4,8-dicloro-1,5-naftalenodicarbonilo

ESTER: 4,8-dicloronaftaleno-1,5-dicarboxilato de bis-(4-pentadecilfenilo)

15

EJEMPLO XXVIII

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo

XXII, se emplea como reaccionante haluro el cloruro de 2-naftoilo. El producto se recristaliza de una solución en acetona-metanol, obteniéndose 2-naftoato de 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenilo, p.f. 102-104°C.

20

EJEMPLO XXIX

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo

XXII, los reaccionantes empleados son cloruro de 1-metil-x-naftoilo y 3-n-octadeciloxifenol. El producto se recristaliza de una solución en benceno-metanol, obteniéndose 1-metil-x-naftoato de 3-n-octadecilosifenilo,

25

30

2 2 9 0 0 6



p. f. 72,5-73,5°C.

EJEMPLO XXX

5 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo XXII, los reaccionantes empleados son cloruro de x-cloro-1-naftoilo y 4-alfa-cumilfenilo. El producto se recristaliza de acetona, obteniéndose x-cloro-1-naftoato de 4-alfa-cumilfenilo, p. f. 113-114°C.

EJEMPLO XXXI

10 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo I, se emplea 4-n-butilfenol en lugar del C₉-alcoholfenol. Se obtiene un rendimiento de 95% de 1-naftoato de 4-n-butilfenilo, $n_D^{25} = 1,5945$.

EJEMPLO XXXII

15 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo XVIII, se emplea p-cresol en lugar del 4-t-butilfenol. El producto se recristaliza de una solución en éter-metanol, obteniéndose 1-naftoato de 4-tolilo, p. f. 61,5-62,5°C.

20 Para evaluar la eficacia estabilizante frente a la luz de los ésteres de ácido naftoico de este invento, se emplean los siguientes métodos de ensayo empíricos:

25 1.- Contenido de carbonilo: Se determina el contenido de carbonilo de la composición después de exposición midiendo la absorción infrarroja en la región de 5,82 milimicrones y se expresa como moles x 10⁴ por litro. Pueden consultarse las dos publicaciones siguientes sobre la determinación de contenido de carbonilo por

30

289006



mediciones infrarrojas: Rugg, Smith y Bacon, J. Polymer Sci. 13, 535 (1954); Cross, Richards y Willis, Discussions Faraday Soc. nº 9, 235 (1950).

5 2.- Formación de grupo vinílico: Se hacen mediciones espectrográficas infrarrojas antes y después de exposición empleando la técnica de línea base en la región de 11,0 micrones y los coeficientes de extinción de J.A. Anderson y W.D. Sugfried, Anal. Chem, 20, 998 (1948). La cantidad de vinilo (C=C) formada durante la
10 exposición, se expresa en moles x 10^4 por litro.

3.- Ensayo de flexión a 180°C.- Se doblaron las muestras registrando la cantidad de agrietamiento, etc.

15 Los procedimientos siguientes, en los que todas las partes y porcentajes son en peso mientras no se especifique otra cosa, ilustran de modo más completo la naturaleza del invento.

PROCEDIMIENTO I

20 Se preparan composiciones de ensayo incorporando el aditivo en polietileno (peso molecular 20.000) sobre un molino de rodillos calentado. Después se moldea por compresión el polietileno en forma de láminas de un
25 espesor de 0,15 mm. aproximadamente. Las muestras de película conteniendo los diversos aditivos que se indican a continuación, y películas de control sin contener aditivos, se exponen a radiación ultravioleta, una mayor parte de la cual es debida a las líneas de mercurio 3.130 y 3.657 Å (lámpara G.E. H3FE). Las películas se exponen
30 a una distancia de 12,7 cm. de una fuente luminosa que



tiene una emisión ultravioleta total de unos 10 vatios durante un período de 200 ó 210 horas, aproximadamente. Se dan los resultados obtenidos para varios ésteres de ácido naftoico de este invento en la TABLA A. Los aditivos empleados son:

- (A) 1-naftoato de 4-t-butilfenilo
- (B) 1-naftoato de 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenilo
- (C) 2-naftoato de 4-t-butilfenilo
- (D) 2-naftoato de 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenilo
- (E) 2-naftoato de 4-nonilfenilo (Véase Ejemplo II)
- (F) 1-metil-x-naftoato de 3-n-octadeciloxifenilo (véase Ejemplo XXIX)
- (G) naftaleno-1,4-dicarboxilato de bis-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenilo

T A B L A A

Compo- sición na	Adi- tivo	Horas	Conc. %	Conteni- do de car- bonilo	Forma- ción de vinilo	Respuesta al ensayo de fle- xión	
20	1-1	Nin- guno	200	--	340	345	Mala
	1-2	(A)	200	1.0	227	0	Buena
	1-3	(B)	200	1.0	174	0	Buena
	1-4	(C)	200	1.0	240	0	Buena
	1-5	(D)	200	1.0	164	40	Buena
	1-6	(E)	200	1.0	240	0	Buena
25	1-7	Nin- guno	210	--	280	207	Mala
	1-8	F	210	1.0	391	0	Buena
	1-9	(G)	210	1.0	71	0	Buena

Se consiguen resultados análogos a los obtenidos con la composición empleando, en cantidad práctica-

289006



mente igual, los compuestos siguientes, en lugar del éster de ácido naftoico de dicha composición:

x,x'-di-t-butyl-x"-naftoato de 3-fenoxifenilo (véase Ejemplo XX)

- 5 1-naftoato de p-tolilo,
- 1-naftoato de 4-n-butilfenilo,
- 6-cloronaftaleno-1,3-dicarboxilato de bis-(4-etilfenilo),
- naftaleno-1,4-dicarboxilato de bis-(3-metoxifenilo).
- 10 naftaleno-1,2,5-tricarboxilato de tris-(4-isomilfenilo),
- Naftaleno-1,4,5,8-tetracarboxilato de tetra-(3-n-propoxifenilo).

Se consiguen resultados análogos a los obtenidos con las composiciones 1-2, 1-3 y 1-6 empleando los siguientes compuestos, en cantidad prácticamente igual, en lugar de los ésteres de ácido naftoico de dichas composiciones:

- 1-naftoato de 4-nonilfenilo (véase Ejemplo I),
- 2-naftoato de 4-octadecilfenilo (véase Ejemplo V),
- 20 x-cloro-1-naftoato de 4-alfa-cumilfenilo (véase Ejemplo XXX),
- Naftaleno-1,5-dicarboxilato de bis [4-(1-etil-1-metilpentil) fenilo],
- naftaleno-2,7-dicarboxilato de bis-(4-t-butilfenilo),

25

PROCEDIMIENTO 2

Una pieza de película delgada de caucho (caucho natural) se coloca en cloroformo durante una hora, se saca y se seca luego durante 2 horas a temperatura ambiente. Se corta esta pieza en dos piezas menores, una

30

289006



de las cuales se coloca en una solución clorofórmica con
teniendo 0,45% (peso/volumen) de 2-naftoato de 4-nonilfe
nilo (véase Ejemplo II) durante una hora y luego se seca
a temperatura ambiente. Las dos piezas se exponen duran
te 60 horas a una lámpara ultravioleta (General Electric
H3FE) a una distancia de 12,7 cm.

La película de caucho conteniendo el éster
de ácido naftoico puede estirarse en varias veces su lon
gitud sin rotura, mientras que la película que no contie
ne dicho éster se rompe cuando se la estira en 1,5 veces
su longitud.

Se obtienen análogos resultados cuando el
éster de ácido naftoico empleado arriba se reemplaza por
la misma cantidad de otros de los diversos ésteres del
Procedimiento I.

PROCEDIMIENTO 3

Una pieza de papel de filtro Watman (papel
de celulosa, puro, sin encolar) se corta en dos piezas.
Una pieza (hoja de control A) se introduce en solución
clorofórmica y luego se seca. La otra pieza se introduce en
una solución clorofórmica que contiene 0,45% (peso/volú
men) de 1-naftoato de 4-nonilfenilo (véase Ejemplo I) y
luego se seca (hoja estabilizada B). Estas hojas se ex
ponen durante un tiempo total de 60 horas a la acción de
una lámpara General Electric UA-2 a una distancia de 25,4
cm. Se ensaya a varios intervalos la resistencia a la
tracción (kg./cm².) de cada una de las hojas (es decir,
hoja de control A y hoja estabilizada B), resultando el
papel que contiene el aditivo con mayor resistencia a la

282006



tracción.

Se obtienen resultados análogos cuando el éster de ácido naftoico empleado en la hoja B se reemplaza por la misma cantidad de otros de los ésteres del Procedimiento 1, siendo la resistencia a la tracción de la hoja que contiene el éster mayor que la resistencia a la tracción de la hoja de control.

PROCEDIMIENTO 4

Se preparan películas de polietileno (peso molecular promedio aprox. 20.000) de diferentes espesores, conteniendo cantidades diversas de los siguientes compuestos:

(A) 1-naftoato de 4-t-butilfenilo,

(B) 2-naftoato de 4-nonilfenilo (véase Ejemplo II)

mezclando en seco cada uno de los compuestos en la cantidad deseada, extruyendo las mezclas dos veces y soplando las después a la forma de películas. Se prepara de la misma manera una película de control que no contenga éster. Las películas se exponen a luz solar directa en el estado de Florida montando las películas (sin respaldo en un ángulo de 45° con la horizontal) sobre bastidores mirando al sur. Se retiran periódicamente muestras de cada película y se determinan el contenido de carbonilo y la formación de grupos vinílico. Los resultados obtenidos se dan en la TABLA B a continuación:

289006



T A B L A B

Compo- sición nº	Adi- tivo	Conc. % en peso	Espesor de película	Exposición, 1,2 meses		Exposición, 2,5 meses		Exposición, 4,6 meses	
				Carbo- nilo	Vini- lo	Carbo nilo	Vini lo	Carbo nilo	Vini- lo
4-1	nin- guno	--	0,005 cm.	415	---	1110	375	---	---
4-2	nin- guno	--	0,012 cm.	362	148	930	234	2180	660
4-3	(A)	0.2	0,005 cm.	210	---	780	130	---	---
4-4	(A)	0.5	0,005 cm.	169	---	630	115	---	---
4-5	(A)	0.2	0,012 cm.	175	17	620	138	1840	388
4-6	(A)	0.5	0,012 cm.	116	20	398	60	1320	238

				Exposición, 1 mes	
				Carbonilo	Carbonilo
4-7	nin- guno	--	0,01 cm.	354	607
4-8	nin- guno	--	0,02 cm.	248	484
4-9	(B)	1,0	0,01 cm.	133	244
4-10	(B)	1,0	0,02 cm.	81	145
4-11	(B)	2,0	0,01 cm.	100	202
4-12	(B)	2,0	0,02 cm.	63	103
4-13	(B)	3,0	0,01 cm.	82	134
4-14	(B)	3,0	0,02 cm.	53	60

289006



PROCEDIMIENTO 5

Se mezclan 10 gramos de polipropileno en polvo (peso molecular determinado por viscosidad 220.000) con 0.4% de tiodipropionato de bis-laurilo, 0,3% de 4,4'-butilidenobis-(6-terc-butil-m-cresol) y un éster de ácido naftoico.

Los ésteres específicos son:

(A) 2-naftoato de 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenilo,

(B) 2-naftoato de 4-nonilfenilo (véase Ejemplo II)

10 La mezcla se trata en un molino de rodillos a 165-170°C. durante 2-3 minutos. Se forman películas a partir de piezas de las hojas laminadas (2,03 x 3,04 x 0,03 cm.) mediante calor y presión (11,3 kg.) entre dos placas de vidrio pulimentadas (tratadas con vapor de dimetildicloro-
15 xilano y lavadas con cloroformo y acetona) empleando separadores de alambre de cobre de espesor conveniente. Los "emparedados" se calientan bajo presión sobre un hornillo (220-230°C.) durante unos 5 minutos y 10 minutos para películas de 0,02 y 0,01 cm., respectivamente. Después
20 de enfriar al aire a temperatura ambiente, aproximadamente, se retiran las películas de las placas. De la misma manera, se preparan películas de control, que no contienen éster.

25 Se exponen las películas a luz solar directa en el Estado de Florida montando las películas, (sin respaldo en un ángulo de 45° de la horizontal) sobre bastidores mirando al sur. Se retiran periódicamente muestras de cada película y se determina el contenido de carbonilo. Los resultados obtenidos se dan en la Tabla C:

289006



T A B L A C

Compo- sición Nº	Aditivo	Conc. % en peso	Espesor de película	Contenido de carbonilo			
				1 mes	2 meses	3 meses	
5 ^a	5-1	ninguno	--	0,01 cm.	111	940	5950
	5-2	ninguno	--	0,02 cm.	181	830	desaparece la película
	5-3	(A)	1.0	0,01 cm.	51	217	262
	5-4	(A)	2.0	0,01 cm.	32	93	157
	5-5	(A)	0.5	0,02 cm.	60	169	162
10	5-6	(A)	1.0	0,02 cm.	25	102	140
	5-7	(A)	2.0	0,02 cm.	16	66	70
	5-8	(B)	1.0	0,01 cm.	72	265	366
	5-9	(B)	2.0	0,01 cm.	22	103	210
	5-10	(B)	0.5	0,02 cm.	90	210	280
15	5-11	(B)	1.0	0,02 c.	89	135	197
	5-12	(B)	2.0	0,02 cm.	90	76	70

Se obtienen resultados análogos cuando se emplean cantidades iguales de otros ésteres en lugar del naf
toato arriba citado.

20

PROCEDIMIENTO 6



Se prepara una serie de muestras de películas, conteniendo cada muestra uno de los dos aditivos siguientes:

5 (A) 2-naftoato de 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenilo,

(B) 2-naftoato de 4-nonilfenilo (véase Ejemplo II)

Estos aditivos se incorporan en los polímeros, bien sea por adición a la solución antes de la colada, o bien, tratando el polímero y el aditivo sobre una placa caliente de acero inoxidable con una espátula. Las películas se preparan, bien sea colando la mezcla desde un disolvente apropiado, o bien prensando la mezcla de polímero y aditivo entre dos placas de vidrio a 190-240°C. El espesor de película varía según sea el método de preparación. Sin embargo, las diferencias de espesor entre películas conteniendo el aditivo y las correspondientes películas de control se mantienen por debajo de 10%.

Las películas se montan en soportes especiales y se exponen durante 150 horas a una fuente de luz ultravioleta (G.E., lámpara H3FE). Al final del período de exposición, se compara cada película conteniendo un aditivo con la correspondiente película de control para apreciar diferencias aproximadas en el grado de alteración. Se hacen comparaciones por:

- 1.- Aumento del carbonilo de degradación en la región de carbonilo infrarroja.
- 2.- Respuesta a la flexión a 180°
- 3.- Respuesta a la penetración por una aguja afilada.
- 4.- Observación visual del estado de la película

289006

(agrietamiento, etc.)



Los resultados se dan en la Tabla D. El grado de estabilización debida al aditivo se clasifica como sigue:

- 1.- Alguna señal evidente de estabilización.
- 2.- Evidencia definida de estabilización.
- 3.- Control deteriorado (agrietamiento, desintegración, etc. en el soporte), mientras que no sucede así con la película que contiene el aditivo.

289006



T. T. A. H. L. A. D.

Compo- sición	Nombre del polímero	Propiedades físicas del polímero	Metodo de preparación de la película	Espesor de la película (micrones)	Aditivo Compuesto Conc. %	Clasificación de estabilización
6-1	Nitrato de celulosa	Visc. (soluc. 10% en mezcla disol. de 75% acetato bu- tilico, 25% etanol) = 60 cps., cont. N ₂ = 12%	Colada de acetona	155	(B) 2.0	3
6-2	Cloruro de polivinilideno	P. esp. = 1,680 n _D ²⁵ = 1,615	Prensada entre dos placas de vidrio a 190-240°C.	135	(A) 2.0	1
6-3	Estireno-butadieno	P. esp. = 1,030, ind. yodo = 57,8 n _D ²⁵ = 1,5785	Prensada entre dos placas de vidrio a 190-240°C.	230	(B) 2.0	3
6-4	Estireno-acrilonitrilo	P. esp. = 1,075 HDTa 18,5 kg. /cm ² = 92a C.	Prensada entre dos placas de vidrio a 190-240°C.	173	(B) 2.0	2
6-5	Caucho clorado	67% cloro, P. esp. = 1,563 n _D ²⁵ = 1,554	Colada de benceno	50	(A) 1.5	3

289006



Se obtienen resultados análogos cuando se emplean cantidades iguales de los siguientes ésteres de ácido naftoico en lugar de los dos ésteres de este procedimiento:

- 5 1-naftoato de 4-t-butilfenilo,
- 1-naftoato de 4-pentadecilfenilo (véase Ejemplo III),
- 2-naftoato de 4-octadecilfenilo (véase Ejemplo V),
- 1-naftoato de 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenilo,
- 2-naftoato de 4-t-butilfenilo,
- 10 1-naftoato de 4-nonilfenilo (véase Ejemplo I),
- x-cloro-1-naftoato de 4-alfa-cumilfenilo (véase Ejemplo XXX).
- naftaleno-2,7-dicarboxilato de bis- 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenilo₇

15 En todos los casos, la película que contiene el aditivo presenta señales evidentes de estabilización cuando se compara con la película de control.

PROCEDIMIENTO 7

20 Este procedimiento demuestra el efecto estabilizador de los siguientes compuestos sobre polistireno:

- (A) 1-naftoato de 4-t-butilfenilo,
- (B) 2-naftoato de 4-octadecilfenilo (véase Ejemplo V),
- 25 (C) 1-naftoato de 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenilo,
- (D) 2-naftoato de 4-t-butilfenilo,
- (E) naftaleno-1,4-dicarboxilato de bis- [4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenilo]₇
- (F) naftaleno-1,7-dicarboxilato de bis-(4-alfa-cumilfenilo),
- 30

289006



- (G) 1-metil x-naftoato de 3-n-octadeciloxifenilo
(véase Ejemplo XXIX),
- (H) 1-naftoato de 4-tridecilfenilo (véase Ejemplo IV),
- (I) 2-naftoato de 4-nonilfenilo (véase Ejemplo II)
- 5 (J) 2-naftoato de 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenilo,
- (K) 1-naftoato de 4-(1,1-dimetilhexil)fenilo,
- (L) 2-naftoato de 3-n-butoxifenilo,
- (M) 1-metilnaftaleno-2,5-dicarboxilato de bis-(4-
-t-butilfenilo),
- 10 (N) x,x'-di-t-butil-x''-naftoato de 3-fenoxifenilo
(véase Ejemplo XX),
- (O) naftaleno-2,7-dicarboxilato de bis-(4-nonilfenilo)
- (P) 4,8-dicloronaftaleno-1,5-dicarboxilato de bis-
(3-octoxifenilo),
- 15 (Q) naftaleno-1,3,6-tricarboxilato de tris-(4-t-butil
fenilo),
- (R) naftaleno-1,4,5,8-tetracarboxilato de tetra-
(4-alfa-cumilfenilo).

20 Sobre soluciones al 10% de polistireno en
benceno, se añaden respectivamente cada uno de los com-
puestos anteriores en una cantidad calculada para que sea
2% en peso del contenido total de sólidos.

25 Las mezclas resultantes se secan al aire a
temperatura ambiente y luego se prensan entre dos placas
de vidrio a 190° C. hasta un espesor de unos 150 micro-
nes. Se preparan películas de control de una manera aná-
loga. Cada película se monta en un soporte y se expone a
la acción de una lámpara ultravioleta (G.E. H3FE) duran-
te un período de 200 horas. Al terminar este período, la
30 película de control se rompe cuando se pincha con una



18 SE

aguja afilada, mientras que las películas que contienen un aditivo de éster de ácido naftoico no se rompen al pincharlas con la aguja.

5

PROCEDIMIENTO 8

10

15

20

Los compuestos (A), (B), (D)-(G), (I) y (J) del Procedimiento 7 se añaden respectivamente a una resina de formaldehído polímero de alto peso molecular (peso específico = 1,425; HDT a 18,54 kg./cm² = 100°C.; módulo de rigidez = 12.510 kg./cm².) tratando el compuesto y la resina sobre una placa caliente de acero inoxidable y prensando luego la mezcla resultante en forma de una película (espesor, aprox. 150 micrones) entre dos placas de vidrio a una temperatura de 190-240°C. Se preparan dos películas de control de una manera análoga. Se colocan las películas en soportes y se exponen a una distancia de 12,7 cm. de los rayos ultravioleta de una lámpara G.E.H3FE durante un tiempo total de 150 horas. Al final del período de ensayo, las películas de control se rompen cuando se someten al ensayo de flexión a 180°C, mientras que las películas que contienen el aditivo de este invento no se rompen.

25

30

PROCEDIMIENTO 9

En este procedimiento se describe el efecto estabilizador de los compuestos (A)-(D), (H), (I) y (M) del Procedimiento 7 sobre cloruro de polivinilo. Cada uno de estos estabilizadores se mezclan con una mezcla de cloruro de polivinilo (conteniendo 40 partes por 100 partes de resina de ftalato de di-(2-etilhexilo) y 0,5

289006



partes por 100 partes de resina de dilaurato de cadmio-
bario) en una cantidad suficiente para dar 2,7 partes
en peso de estabilizador basado en el contenido de clo-
ruro de polivinilo. Se prensa cada una de las mezclas,
5 a temperaturas de 190-240°C., formando una película de
un espesor de 150 micrones, aproximadamente, y se expo-
ne a la acción de una lámpara ultravioleta lo mismo que
en el Procedimiento 8. Se preparan películas de control
y se exponen de una manera análoga, a excepción de que,
10 naturalmente, no se añade ningún estabilizador. Después
de exposición, se examinan las películas a simple vista
en cuanto a su oscurecimiento. En todos los casos, las
películas conteniendo los ésteres de ácido naftoico acu-
san una alteración mucho menor que las películas de con-
15 trol.

PROCEDIMIENTO 10

Este procedimiento describe el efecto de es-
tabilización a la luz de los compuestos (D), (E), y (G)-
20 (J) del Procedimiento 7 en acetato de celulosa.

Se añade cada uno de dichos compuestos, res-
pectivamente, sobre una solución al 12% de acetato de ce-
lulosa en acetona, añadiéndose dichos compuestos en una
cantidad igual a 5% en peso de la celulosa presente en la
25 solución. Se cuegan películas de las soluciones resul-
tantes y se secan al aire para eliminar el disolvente.
Se preparan películas de control de una manera análoga.
Las películas (de un espesor de unos 150 micrones) que
contienen los compuestos, y las películas de control, se
30 exponen a luz ultravioleta lo mismo que en el Procedimien

289006



to 7, y se examinan a simple vista, una vez terminado el periodo de ensayo, para comprobar las señales de alteración. En todo caso, las películas de control acusan intensas señales evidentes de alteración, mientras que las películas estabilizadas que contienen los compuestos de este invento sólo se alteran ligeramente.

PROCEDIMIENTO 11

Sobre una solución al 10% de un copolímero de estireno: metacrilato de metilo en una relación molar 50:50, en benceno, se añade, respectivamente, uno de los compuestos (A)-(E), (I) y (O) del Procedimiento 7 en una cantidad que dará 3% en peso del compuesto basado sobre el peso del copolímero. Las mezclas resultantes, y una mezcla de control que no contiene ningún éster de ácido naftoico, se cuelean tomando la forma de películas (espesor aproximadamente de 200 micrones) y se secan al aire durante 24 horas. Después de exposición a una fuente de luz ultravioleta lo mismo que en el Procedimiento 7, durante un período de 300 horas, se examinan las películas que contienen los compuestos y la película de control para observar las diferencias aproximadas en la alteración pinchando las películas con una aguja afilada. En todos los casos, la película que contiene el éster de ácido naftoico no se agrieta, mientras que sucede lo contrario con la película de control.

PROCEDIMIENTO 12

Este procedimiento describe el ensayo de los compuestos (B)-(D), (F), (J) y (M) del Procedimiento 7 como estabilizadores frente a la luz para metacrilato

289006



de etilo polímero. Cada uno de dichos compuestos se aña
de a temperatura ambiente sobre una solución al 15% del
metacrilato polímero separada, en una cantidad que dará
2% en peso de estabilizador basado en el peso de polímer
5 ro presente. Se cuelan películas de las mezclas resul-
tantes y se secan al aire durante 24 horas. Se prepa-
ran de una manera análoga películas de control consti-
tuidas por polímero. Cada película tiene un espesor apro-
ximado de 50 micrones. Las películas se exponen lo mis-
10 mo que en el procedimiento 7, y luego se examinan las
diferencias aproximadas en la alteración entre las peli-
culas de control y las películas estabilizadas. La ob-
servación visual revela que las películas de control acu-
san una ligera evidencia de degradación, no sucediendo
15 así con las películas estabilizadas.

PROCEDIMIENTO 13

Este procedimiento describe el ensayo de
los compuestos (A), (C)-(F), (I) y (O) del Procedimiento
7 como estabilizadores frente a la luz para copolímeros
20 1: 1 molares de anhídrido maleico y éter vinilmetílico
o etileno. Cada compuesto se añade sobre soluciones al
15% separadas del copolímero etileno-anhídrido maleico en
acetona y sobre soluciones al 7% separadas del copolíme-
ro éter vinilmetílico-anhídrido maleico en dimetilforma-
25 mida. En todos los casos, la cantidad del compuesto em-
pleada es igual a 8% en peso del copolímero presente en
la solución. Las mezclas resultantes, y las mezclas de
control constituidas por los respectivos copolímeros y
sus disolventes, se cuelan en forma de películas, y se
30 evapora el disolvente de las películas a la temperatura

289006



de la lámpara térmica. Las películas (cada una de un es
pesor de unos 50 micrones) se exponen a luz ultraviole-
ta, lo mismo que en el Procedimiento 7, durante un periodo
de 300 horas. La observación visual de las películas
después del periodo de ensayo indica que las que contie-
nen los compuestos son más estables frente a los efectos
degradativos de la luz ultravioleta que las películas de
control.

PROCEDIMIENTO 14

Se preparan películas de 0,317 cm. aproxi-
madamente, a partir de un poliéster obtenido con anhídrido
ftálico, anhídrido maleico y propilenoglicol (en una
relación de 1:1:2,4) y 1-naftoato de 4-t-butilfenilo. Se
preparan también películas de control que no contienen
éster. Estas películas se exponen en un Fadeómetro At-
las, conteniendo un arco de carbono encerrado que produce
un espectro desde 279 $m\mu$ a 20.000 $m\mu$ durante varios periodo
dos de tiempo. Se mide la reflectancia relativa de las
películas después de exposición. Los resultados se dan
en la Tabla E.



T A B L A E

5

10

Aditivo (% basado en el peso de poliéster	Inicial	100 horas	300 horas	700 horas	1.000 horas	1.700 horas
Ninguno	89	67	56	45	39	31
Ninguno	90	68	60	48	44	35
0.5	89	83	82	76	74	65
1.0	89	84	82	77	76	67

15

Se preparan películas análogas conteniendo los compuestos (C), (D), (E), (I), (J) y (M) del Procedimiento 7. Todas estas películas presentan resultados análogos después de exposición.

PROCEDIMIENTO 15

20

25

30

Se prepara una serie de muestras partiendo de una formulación básica constituida por 95 partes de un copolímero preparado a partir de 85% de cloruro de vinilideno y 15% de cloruro de vinilo, y 5 partes de citrato de acetiltriethyl, como plastificante. Se añade sobre todas menos dos de las muestras preparadas, respectivamente una cantidad de los compuestos empleados en el Procedimiento 14, que es igual a 3% en peso del copolímero. Las dos muestras restantes se dejan como control para comparación. Cada muestra se prensa en forma de una lámina de un espesor de unos 100 micrones y se expone durante 300 horas a una luz ultravioleta como en el Procedimiento 7. Después de exposición, en todos los casos, la película que contie

289006



ne los compuestos de este invento acusa una alteración mucho menor que las películas de control.

PROCEDIMIENTO 16

5

Un polietileno altamente cristalino, de punto de fusión elevado, con una densidad de 0,950, se mezcla sobre rodillos calientes con 2% en peso de naftaleno-1,4-dicarboxilato de bis- 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil) fenilo 7. La composición se moldea por compresión en forma de películas de un espesor de 0,012 cm. y se corta en una muestra de dimensiones 6,35 x 1,27 cm. Se prepara de una muestra análoga una película de control. Estas películas se exponen en un "Weatherómetro" Atlas, que contiene 12 lámparas solares fluorescentes de 20 wáticos, y dos arcos de carbono, durante un periodo de 500 horas. El examen del contenido de carbonilo infrarrojo de cada una de las películas indica que la cantidad de carbonilo de degradación en la película estabilizada es mucho menor que la cantidad de carbonilo de degradación en la película no estabilizada.

10

15

20

Se obtienen resultados análogos cuando se reemplaza el dicarboxilato anterior por una cantidad equivalente de otros compuestos del Procedimiento 7;

25

Como es obvio por los procedimientos anteriores, los ésteres de ácido naftoico de que aquí se trata son estabilizadores valiosos para materiales polímeros de una manera general. La manera en que se incorporan o se aplican en los materiales polímeros dependerá de la naturaleza individual del polímero y de su forma física; pero, en general, es la que se suele emplear cuando se ponen

30

289000



en contacto los mismos polímeros en la misma forma física con los coadyuvantes utilizados en las técnicas antes de ahora utilizadas. Así, por ejemplo, cuando hay que emplear un polímero en revestimientos o en agentes de impregnación o para la producción de películas, se suelen introducir aditivos en las soluciones o dispersiones del polímero acabado, a menos que el polímero sea del tipo termoendurecible, en cuyo caso pueden mezclarse los aditivos con el prepolímero y un agente endurecedor o agente de enlace tridimensional antes del curado.

Cuando el polímero ha de emplearse para la preparación de fibras puede introducirse el estabilizador en el fundido de extrusión o en las soluciones de las que se forman las fibras; sin embargo, para muchas aplicaciones, se aplica frecuentemente un agente de tratamiento sobre los materiales fibrosos inmergiendo las fibras o los textiles obtenidos de las mismas en baños que contienen el agente. Cuando hay que moldear el polímero, suele incorporarse el estabilizador moliendo en un molino de gran corte con el polímero duro, acabado, antes de moldear a presión. Sin embargo, también en este caso, variará el momento en que se introduce el estabilizador según sea la naturaleza del polímero; por ejemplo, en el caso de polímeros que son tridimensionales o en el caso de polímeros termoendurecibles, es mejor introducir el estabilizador junto con el agente productor de enlace tridimensional o con el agente de endurecimiento antes de la operación de moldeo final. Cuando haya de emplearse el polímero en la producción de espumas endurecidas, se añade generalmente el estabilizador a la mezcla que se quie



re espumar; sin embargo, en el caso de la extrusión de chorro de espuma o de la extrusión de inyección neumatógena, puede añadirse el estabilizador justamente antes de la operación de extrusión. Así, pues, el momento en que se añaden los estabilizadores presentes o se aplican al polímero puede determinarse por las prácticas corrientes de las distintas técnicas específicas.

Las variaciones o modificaciones de los compuestos, y las cantidades de los mismos empleados en los procedimientos anteriores, pueden adaptarse a diferentes exigencias, siempre y cuando el compuesto pertenezca a la clase general de ésteres de ácido naftoico arriba definida. El mismo procedimiento, según se ilustra en los procedimientos anteriores, dará resultado satisfactorio para la producción de otros materiales, p.ej: empleando, en lugar de los ésteres de ácido naftoico específicos empleados en los procedimientos anteriores, otros ésteres específicos dentro del amplio alcance de la fórmula estructural dada al principio de esta descripción; o empleando polímeros vinílicos o derivados celulósicos diferentes de los empleados en los procedimientos, o polímeros del todo diferentes, p.ej. resinas alcohólicas, epoxipoliéster o de poliuretano.

La elección y la cantidad de los ésteres de ácido naftoico particulares que se emplee para estabilizar polímeros puede variar mucho según varios factores. Entre estos factores figuran la naturaleza del polímero particular, el espesor de la película o artículo de que se trate y las condiciones de servicio que se presenten. Así, por ejemplo, en la estabilización de caucho sintético y natural que haya de emplearse en la fabricación de neumáticos



que están normalmente sometidos a la acción de la luz solar, así como exposición a los elementos, conviene emplear concentraciones relativamente altas de los estabilizadores de este invento. Lo mismo puede decirse para las películas, tal como películas de polistileno, que se emplean en aplicaciones al exterior. Por otra parte, cuando el artículo manufacturado no está sometido a condiciones especialmente severas, tal como sucede en el caso de artículos moldeados que han de emplearse en interiores, pueden emplearse con resultado satisfactorio concentraciones relativamente bajas. Así, pues, la cantidad empleada es una cantidad estabilizante que puede determinarse teniendo en cuenta estos diferentes factores. En general, pueden emplearse concentraciones de los ésteres de ácido naftoico comprendidas entre, aproximadamente, 0,001% y, aproximadamente, 10% en peso del polímero. Preferiblemente, se emplean en las composiciones de este invento de 0,1%, aproximadamente, a 3%, en peso de dichos ésteres, basado en el peso del polímero.

La mayoría de las composiciones polímeras comprenden muchos ingredientes, tal como plastificantes, cargas, pigmentos y estabilizadores térmicos, y los compuestos de este invento pueden emplearse en unión con estos tales otros ingredientes sin ningún efecto desfavorable. Análogamente, los ésteres de ácido naftoico de este invento pueden emplearse con otros estabilizadores frente a la luz conocidos. Los ingredientes pueden intermezclarse por molienda, mezclado, extrusión o por cualquier otro de los métodos usuales que son bien conocidos de los expertos en esta técnica.

Los materiales polímeros modificados de este

289006



invento pueden moldearse, extruirse, calandrarse, esparcirse o rociarse. Entre las aplicaciones típicas para tales materiales están: objetos moldeados, colados o extruidos, láminas continuas, tubos, fibras, películas, revestimientos de alambres, revestimientos de textiles, laminados, pinturas, barnices y esmaltes, agentes de preservación de la madera, adhesivos, y compuestos de cal. atear.

Pueden incorporarse cantidades crecientes de los ésteres de ácido naftoico (es decir, por encima de la cantidad que es por sí misma compatible con el polímero) en los alquenos polímeros sólidos, tal como polietileno, polipropileno, y poliisobutileno, empleando hasta 10% en peso del polímero de sílice finamente dividida. En general, la cantidad de sílice empleada está comprendida entre una y dos veces la cantidad del éster de ácido naftoico que hay que incorporar en el polímero. Preferiblemente, se mezclan por separado la sílice y el éster antes de la incorporación en el polímero.

Aunque este invento se ha descrito con respecto a ciertas realizaciones, no se limita por ello, debiendo sobreentenderse que pueden hacerse variaciones y modificaciones del mismo sin apartarse del espíritu ni del alcance de este invento.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en E.U.A. el 15 de Junio de 1962, bajo el número 202.679, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

289006



- N O T A -

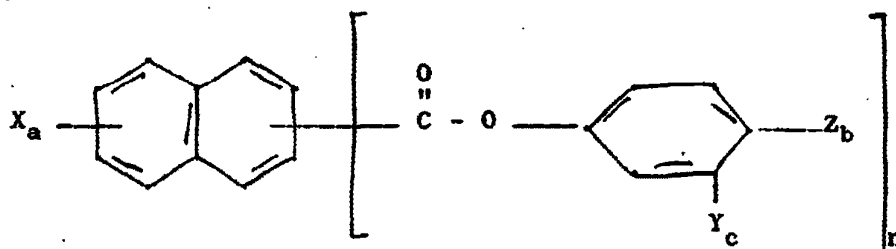
5

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

10

1.- Procedimiento para la preparación de polímeros estabilizados seleccionados de la clase consistente en polímeros lineales y reticulados, naturales y sintéticos, caracterizados por incorporar al polímero un compuesto coadyuvante de estabilización con la fórmula

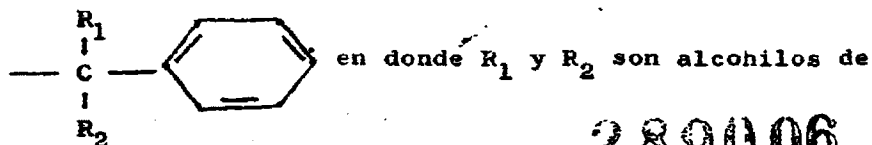
15



20

en donde: "a" es un número entero de 0 a 2; "X" está seleccionado del grupo que consta de cloro, bromo, alcohol de 1 a 18 átomos de carbono y alcoxi de 1 a 18 átomos de carbono; "n" es un número entero de 1 a 4; "b" y "c" son números enteros distintos seleccionados entre 0 y 1; "Y" está seleccionado del grupo que consta de alcoxi de 1 a 18 átomos de carbono y fenoxi; y "Z" está seleccionado del grupo que consta de alcohol de 1 a 24 átomos de carbono, fenilo y

25



30

1 a 4 átomos de carbono.

289006



185

2.- El procedimiento del punto 1 caracterizado por que el polímero usado es celulósico.

3.- El procedimiento del punto 1 caracterizado por que el polímero empleado es un polímero de vinilo o un polímero de haluro de vinilo, tal como policloruro de vinilo, o un polímero de hidrocarburo vinilaromático, tal como poliestireno.

4.- El procedimiento del punto 1 caracterizado por que el polímero empleado es nitrato de celulosa o poliformaldehido.

5.- El procedimiento del punto 1 caracterizado por que el polímero empleado es un polímero de carboxilato de vinilo, tal como poli-acetato de vinilo.

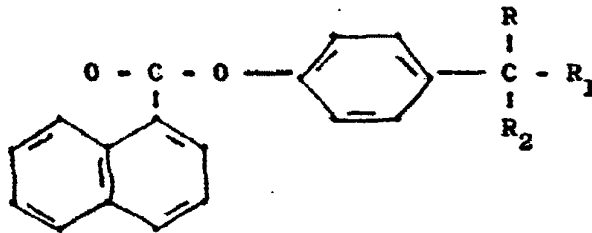
6.- El procedimiento del punto 1 caracterizado porque el polímero empleado es un ester celulósico, un poli(acetal de vinilo), una poliamida, un poliéster o un caucho clorado.

7.- El procedimiento de acuerdo con el punto 1 caracterizado por la incorporación a un polímero lineal sintético de un compuesto coadyuvante de estabilización con la fórmula expuesta en el punto 1, en la que: "b" es 1 y "c" es 0; "X" está seleccionado del grupo que consta de cloro, alcohol de 1 a 4 átomos de carbono y alcoxido de 1 a 4 átomos de carbono; "Z" está seleccionado del grupo que consta de α -cumilo y $\begin{matrix} R \\ | \\ -C-R_1 \\ | \\ R_2 \end{matrix}$, en donde R, R₁ y R₂ son alcoholes de 1 a 21 átomos de carbono y la suma de R + R₁ + R₂ es de hasta 23 átomos de carbono; y "n" es 1 ó 2, con tal de que cuando "n" es 2, los grupos carboxilo estén en átomos de carbono no adyacentes del núcleo naftaleno.



8.- El procedimiento de acuerdo con el punto 1 caracterizado por incorporar a un polímero lineal sintético un compuesto coadyuvante de estabilización con la estructura

5



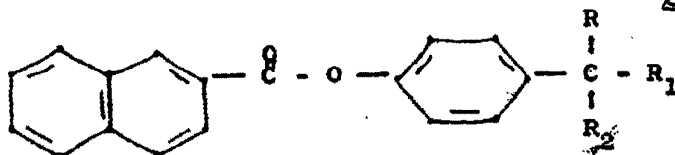
10 en donde R, R₁ y R₂ son alcoholos de 1 a 21 átomos de carbono y la suma de R + R₁ + R₂ es de hasta 23 átomos de carbono.

9.- El procedimiento del punto 8 caracterizado por que el compuesto coadyuvante usado es 1-naftoato de 4-nonilfenilo, 1-naftoato de 4-t-butilfenilo ó 1-naftoato de 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenilo.

10.- El procedimiento del punto 8 caracterizado por que el compuesto coadyuvante usado es 2-naftoato de 4-nonilfenilo, 2-naftoato de 4-t-butilfenilo ó 2-naftoato de 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenilo.

11.- El procedimiento de acuerdo con el punto 1 caracterizado por incorporar a un polímero lineal sintético un compuesto coadyuvante de estabilización con la estructura

25



289006

30 en donde R, R₁ y R₂ son alcoholos de 1 a 20 átomos de carbono y la suma de R + R₁ + R₂ es de hasta 23 átomos de carbono



bono.

12.- El procedimiento de los puntos 1,7, 8,9,10 u 11 caracterizado por que el polímero empleado es un polialcoholeno tal como polietileno o polipropileno.

5

13.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIMEROS ESTABILIZADOS.

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

10 Esta Memoria consta de cuarenta y siete hojas escritas por una sola de sus caras.

Madrid, 18 SEP. 1963

P. A.

Alberto de Eizaburu
for Eizaburu

289006

E.F.G.-