



301847

PATENTE DE INVENCION.

SC 2357/2501.

Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento de estabilización de polímeros de olefinas".

Solicitante: RHONE-POULENC S.A., entidad francesa, residente en 22 Avenue Montaigne, PARIS, Francia.

Este invento se refiere a un procedimiento de estabilización de polímeros de olefinas, a nuevas composiciones de poliolefinas que presentan una resistencia perfeccionada a la acción del oxígeno, así como a los nuevos compuestos que entran en dichas composiciones.

5.



301847-9 JUL 1964

- Es sabido que para las poliolefinas cuyas condiciones de trabajo en estado fundido precisan temperaturas elevadas que pueden llegar a 350° y ello durante un tiempo bastante prolongado, el problema de la estabilización
5. contra la oxidación térmica, es primordial. Se sabe también que este problema es más importante todavía cuando se trata de poliolefinas que contienen en su molécula átomos de carbono terciarios, tales como los polímeros y copolímeros del propileno, del buteno-1, de los pentenos, de los metilpentenos, etc. ya que la presencia de estos átomos de carbono terciarios los hace mucho más sensibles a la degradación por el oxígeno, que los polietilenos lineales. En este caso, es preciso utilizar agentes antioxidantes de actividad especialmente elevada. Además, estos agentes, para tener una acción duradera, han de permanecer en estrecho contacto, permanentemente, con el polímero, durante el almacenaje primero, en el curso de su conformación luego, y finalmente en los objetos moldeados; es sabido que,
10. para algunos accesorios de las materias plásticas, se produce en el tiempo, una migración de estos accesorios hacia la superficie del polímero, lo cual perjudica a veces considerablemente la obtención del resultado buscado.
- 15.
- 20.

- Para medir la actividad de los agentes antioxidantes en los polímeros, se han preconizado distintos métodos.
25. En el caso particular de las poliolefinas, el que se describe por Hawkins y otros en el J. Appl. Polym. Sci. 1, n°. 1, pag 37-42 (1959), permite seleccionar los agentes antioxidantes que tienen una acción especialmente eficaz; consiste en determinar la duración de resistencia de un polímero estabilizado, expuesto a una atmósfera de oxígeno en
- 30.

- un recinto calentado a 140 °. Se comprueba que al principio de esta exposición del polímero al oxígeno, la absorción de este último es primeramente nula o muy débil y luego aumenta brusca y rápidamente; el periodo durante el cual la absorción de oxígeno es nula o débil, llamado "período de inducción de la absorción de oxígeno", mide la actividad del antioxidante. Para este estudio, la adición del antioxidante al polímero, puede hacerse por mezcla en seco o, mejor, por impregnación del polímero con una solución o una dispersión del antioxidante, evaporándose inmediatamente el disolvente.
- 5.
- 10.

- Para poner el polímero en forma, puede moldearse directamente el polvo así estabilizado, utilizando una prensa de compresión; con objeto de asegurar una mejor homogeneidad, puede también extruirse el polvo estabilizado antes de moldearlo con la prensa. En este último caso, el polímero estabilizado se somete a condiciones de trabajo más rigurosas que precisan temperaturas de 200° y superiores, que son las de las condiciones de trabajo más corrientes.
- 15.
- 20.

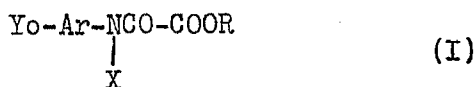
- Ocioso es decir que, en este último caso, las condiciones de conformación del polvo precisan un estabilizador más activo que en el primer caso,- dado que, ya antes del ensayo de medición de la resistencia a la oxidación, el polímero se ha expuesto al aire a temperaturas elevadas.
- 25.

- Se ha propuesto con anterioridad el estabilizar el polietileno con los esteres tiopropiónicos y alcoholes superiores (Patente Francesa 956,489 del 2 de Diciembre de 1947), pero estos esteres no aseguran al po-
- 30.



lipropileno y a las demás poliolefinas, una protección suficiente y se han tenido que utilizar estos esterres en mezcla con otros agentes antioxidantes conocidos (negro de carbón, di- y polifenoles, tiodifenoles, etc.), estas mezclas acusan una acción estabilizadora muy superior a la de cada uno de los componentes.

Se ha comprobado ya que pueden estabilizarse las poliolefinas contra la degradación por oxidación térmica, cuando se les agrega de 0,01 a 3% de su peso de un diester de alcohol graso de cadena larga del ácido tiodipropiónico y de 0,01 a 3% de un ester de un ácido oxámico que se ajuste a la fórmula general



en la que Ar representa un radical arileno de uno o varios ciclos, eventualmente substituido por uno a varios radicales hidrocarburos y que contiene el radical YO- en cualquier posición en el ciclo;

R representa un radical alcoilo;
X representa un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarburo alifático, cicloalifático o aromático eventualmente substituido;

Y representa un átomo de hidrógeno o un radical acilo, a su vez eventualmente substituido o que contiene otros grupos funcionales, por ejemplo tal como un radical -CO-D-COOR' en el que D representa una conexión o un radical hidrocarburo divalente y R' representa un radical alcohilo, tal como un radical





en el que D, R, X, y Ar tienen los significados antes indicados.

Las composiciones así obtenidas proporcionan todas excelentes resultados cuando se determina su estabilidad

5. por la medida del período de inducción de absorción de oxígeno, de acuerdo con el ensayo antes descrito. Se observa, sin embargo, que si los esteres oxámicos de alcoholes inferiores en mezclas proporcionan una estabilidad suficiente para determinados empleos de poliolefinas, en los que
10. el polímero no está sometido a temperaturas demasiado elevadas (utilización de la poliolefinas en solución o dispersión por ejemplo), los esteres oxámicos de alcoholes grasos de cadena larga, son muchos más eficaces; y si se determina esta estabilidad para las composiciones a las que
15. se somete a un tratamiento suplementario de expulsión a 200-250°, solo son eficaces las mezclas que contienen un oxamato de un alcohol graso, para el cual R sea igual o superior a 6.

20. Se conocen ya algunos derivados que responden a la fórmula general (I), en la que Y representa un átomo de hidrógeno; N-(hidroxi-4 fenil) oxamato de etilo (Piu-tti, Ber. 31, 331 (1898)), N-(hidroxi-3 fenil) oxamato de etilo (Meyer, Ber. 32,- 2117 (1899)), N-(hidroxi-1 naftil-3) oxamato de etilo (Meyer, Ber. 44, 1963 (1911)). Pero
25. no se conocen hidroxi-ariloxamatos de alcoholes superiores, especialmente aquellos para los cuales el radical alcoholilo contiene más de 6 átomos de carbono, y que son especialmente activos en las mezclas estabilizadas de acuerdo con este invento. Estos esteres de- alcoholes superiores pueden
30. prepararse por distintos métodos conocidos, por ejemplo



- por transesterificación de los N-hidroxiariloxamatos de alcoholes inferiores con un alcohol alifático superior, o por reacción de un aminofenol con oxalatos mixtos de alcoholes superiores y de alcoholes inferiores como el alcohol metílico o etílico. En el primer caso, la transesterificación se realiza en presencia de un catalizador tal como el ácido sulfúrico o el ácido p. tolueno sulfónico; se obtiene mejores rendimientos cuando se opera en presencia de un exceso molar de alcohol superior, a fin de reducir la proporción de las N,N-bis (hidroxiaril) oxamidas que se forman como productos secundarios; en el segundo caso, la amidación se realiza por simple calentamiento de - cantidades equimoleculares del aminofeno y del ester oxálico mixto. En los dos casos, los rendimientos se mejoran eliminando el alcohol inferior liberado, a medida que se forma. Estos dos métodos de preparación no son desde luego limitativos y puede aplicarse cualquier otro procedimiento conocido de preparación de amidas o de oxamidas, por ejemplo el que consiste en hacer reaccionar un aminofenol con un cloruro de alcoxilato ClCOCOOR , teniendo R el significado indicado.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Los productos que responden a la fórmula general (I) en la que Y representa un sustituyente distinto que el hidrógeno pueden ser preparados a partir de los ésteres N. hidroxiariloxámicos según los métodos conocidos, en particular por acción sobre los esteres oxámicos monosustituidos, de los cloruros de ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos (tales como el cloruro de oxalio o cloruros de alcoiloxalilo). Pueden también prepararse por reacción de los cloruros o de los ésteres de alcoiloxalilo, con hidroxiarilaminas N-monosustituidas.

25.

30.



5. Los esteres oxámicos de fórmula (I) son productos sólidos, solubles en los hidrocarburos alifáticos, ciclo-alifáticos, aromáticos y en disolventes tales como la cetonas (acetona, metiletil-cetona), el metano, el etanol, el tetrahidrofurano, etc.

10. Su solubilidad en determinados disolventes volátiles que no son no solventes ni agentes de inflación de las poliolefinas, se utiliza ventajosamente en la preparación de composiciones estabilizadas por el método de impregnación, eliminándose el disolvente a continuación por cualquier procedimiento conocido. Esta incorporación puede realizarse también por mezcla del polímero y de los agentes estabilizadores, de acuerdo con los procedimientos mecánicos conocidos (en mezcladores de cilindros o de bolas, -
15. por ejemplo).

20. Para tener una acción estabilizadora eficaz, puede añadirse al polímero de 0,01 a 3% de su peso del ester oxámico y de 0,01 a 3% de su peso del ester tiodipropiónico; la relación de estos componentes entre si, varía según las condiciones en las que los polímeros se tratarán y utilizarán a continuación.

25. Los ejemplos siguientes, no limitativos, aclaran la preparación de esteres de ácidos N-hidroxiariloxámicos, así como su empleo, en mezcla con diesteres de alcoholes grasos superiores del ácido tiodipropiónico, para la estabilización de las poliolefinas contra la degradación por oxidación térmica.

EJEMPLO I.

30. En un balón de 3 bocas, de 250 cc, provisto de agitación mecánica y de aparato de destilación, se han



- cargado 62,7 g (0,3 mol) de N-(hidroxi-4 fenil) oxamato de etilo, preparado de acuerdo con el procedimiento descrito por Piutti y Piccoly, Chem. Ber. 31, 330-6 (1898), 62 g (0,334 mol) de n.dodecanol-1 y 1,5 g de ácido p. tolueno-sulfónico. Se calienta bajo agitación a temperatura suficiente para eliminar el etanol a medida que se forma. Al terminarse la reacción, se enfría y recoge el contenido del balón en 75 cc de acetona, se escurre el insoluble y se le lava sobre filtro, ocho veces con 50 cc de acetona. Se reúnen las fracciones acetónicas y se elimina la acetona por evaporación en vacío. El residuo se recoge en 300 cc de éter de petróleo, en el que el dodecanol no transformado es soluble; se filtra y recristaliza la torta sucesivamente en 850 cc más 800 cc de etanol al 75 % y luego en 1,000 cc de ciclohexano. Después del secado, se obtienen 43,2 g de un producto sólido, blanco, de punto de fusión 103°, identificado, por análisis ponderal y espectrografía roja, como el N-(hidroxi-4 fenil) oxamato de dodecilo. Rendimiento, 41% con respecto al N-(hidroxi-4 fenil) oxamato de etilo empleado.
5. Se calienta bajo agitación a temperatura suficiente para eliminar el etanol a medida que se forma. Al terminarse la reacción, se enfría y recoge el contenido del balón en 75 cc de acetona, se escurre el insoluble y se le lava sobre filtro, ocho veces con 50 cc de acetona. Se reúnen las fracciones acetónicas y se elimina la acetona por evaporación en vacío. El residuo se recoge en 300 cc de éter de petróleo, en el que el dodecanol no transformado es soluble; se filtra y recristaliza la torta sucesivamente en 850 cc más 800 cc de etanol al 75 % y luego en 1,000 cc de ciclohexano. Después del secado, se obtienen 43,2 g de un producto sólido, blanco, de punto de fusión 103°, identificado, por análisis ponderal y espectrografía roja, como el N-(hidroxi-4 fenil) oxamato de dodecilo. Rendimiento, 41% con respecto al N-(hidroxi-4 fenil) oxamato de etilo empleado.
10. Se calienta bajo agitación a temperatura suficiente para eliminar el etanol a medida que se forma. Al terminarse la reacción, se enfría y recoge el contenido del balón en 75 cc de acetona, se escurre el insoluble y se le lava sobre filtro, ocho veces con 50 cc de acetona. Se reúnen las fracciones acetónicas y se elimina la acetona por evaporación en vacío. El residuo se recoge en 300 cc de éter de petróleo, en el que el dodecanol no transformado es soluble; se filtra y recristaliza la torta sucesivamente en 850 cc más 800 cc de etanol al 75 % y luego en 1,000 cc de ciclohexano. Después del secado, se obtienen 43,2 g de un producto sólido, blanco, de punto de fusión 103°, identificado, por análisis ponderal y espectrografía roja, como el N-(hidroxi-4 fenil) oxamato de dodecilo. Rendimiento, 41% con respecto al N-(hidroxi-4 fenil) oxamato de etilo empleado.
15. Después del secado, se obtienen 43,2 g de un producto sólido, blanco, de punto de fusión 103°, identificado, por análisis ponderal y espectrografía roja, como el N-(hidroxi-4 fenil) oxamato de dodecilo. Rendimiento, 41% con respecto al N-(hidroxi-4 fenil) oxamato de etilo empleado.
20. do.

EJEMPLO 2.

- Procediendo como en el Ejemplo anterior, se hacen reaccionar 20,9 g (0,1 mol) de N-(hidroxi-4 fenil) oxanato de etilo con 16,1 g (0,124 mol) de n.octanol-1 en presencia de 0,5 g de ácido p. tolueno sulfónico. Se calienta durante 150 minutos hasta 210°; de la masa de reacción tratada como anteriormente, se retiran finalmente 6,6 g de un producto de punto de fusión 96°, identificado por análisis ponderal y espectrografía infra-roja, como N-(hidroxi-4 fenil) oxamato de octilo. Rendimiento 22,5 %.
25. Se calienta durante 150 minutos hasta 210°; de la masa de reacción tratada como anteriormente, se retiran finalmente 6,6 g de un producto de punto de fusión 96°, identificado por análisis ponderal y espectrografía infra-roja, como N-(hidroxi-4 fenil) oxamato de octilo. Rendimiento 22,5 %.
30. do.

EJEMPLO 3.

301847



5. Procediendo como anteriormente, por transesterificación del N- (hidroxi- 4 fenil) - oxamato de etilo con el n. hexanol- 1, se ha preparado el N- (hidroxi-4 fenil) oxamato de hexilo que, purificado por recristalización en el benceno y secado, tiene un punto de fusión de 150°.

EJEMPLO 4.

10. En un matraz de tres bocas, de 250 cc, provisto de un sistema de agitación y de un refrigerante ascendente, se introducen 18,5 g de oxalato mixto de etilo y de n.octadecilo, preparado por el procedimiento descrito por Bader y otros en J. Am. Chem. Soc. 74, 3.992-4 (1,952) y 5,45 g de p. aminofenol; se calienta a 160-180° durante 2 horas, se deja enfriar y luego se trata la masa de reacción con 50 cc de acetona y se separa por filtración el producto insoluble. Se concentra el filtrado por evaporación, se trata el residuo con 100 cc de éter de petróleo y se recoge la parte insoluble en un filtro; por recristalización de esta parte insoluble en 250 cc de etanol al 80% y secado ulterior en 15. 20. estufa, se obtienen 3,75 g de un producto que funde a 115° identificado por análisis ponderal y espectrografía infrarroja, como el N-(hidroxi- 4 fenil) oxamato de octadecilo. Rendimiento, 17%.

EJEMPLO 5.

25. En un aparato idéntico al del Ejemplo 1, se cargan 8,6 g de N- (hidroxi-3 metil-4 fenil) oxamato de etilo, 8 g de n.dodecanol- 1 y 0,2 g de ácido p. tolueno sulfónico y se calienta durante 130 minutos hasta 209°; el etanol se elimina a medida que se forma. Después de enfriamiento se trata la masa de reacción con 350 cc de metil-etil ce- 30.



5. tona, se eleva a la temperatura de reflujo, y luego se filtra en caliente. Por destilación en vacío, se concentra el filtrado y luego se recristaliza el residuo en 350 cc+ 90 cc de etanol al 90%, se escurre y se seca; así se obtienen 1,7 g de un producto sólido, blanco, de punto de fusión 180°, identificado por análisis ponderal y espectrografia infrarroja al N-(hidroxi-3 metil- 4 fenil) oxamato de dodecilo. Rendimiento, 12,5 %.

10. El N-(hidroxi-3 metil-4 fenil) oxamato de etilo, utilizado como producto de partida en este en-sayo, es un producto nuevo, sólido, de aspecto escamoso de punto de fusión 226°, insoluble en la acetona y el éter etílico; se ha preparado de acuerdo con el procedimiento de Piutti citado, por reacción del oxalato de etilo con la hidroxi-3 metil- 4 anilina.

15. EJEMPLO 6.

20. Procediendo como en el Ejemplo 4, por reacción de cantidades equimoleculares de hidroxi -3 metil-4 anilina y de oxalato mixto de etilo y de octadecilo, se ha preparado y aislado el N-(hidroxi-3 metil-4 fenil) oxamato de octadecilo, producto sólido, blanco de punto de fusión 177°.

EJEMPLO 7.

25. En un matraz de tres bocas, de 250 cc, provisto de agitación mecánica, de una ampolla de derrame y de un refrigerante ascendente, se cargan : 20,6 g (0,129 mol) de aminol-1 naftol-7 y 75 cc de diclorometano. La masa de reacción se mantiene a una temperatura de 20-25° y se vierten en 8 minutos, 23,6 g (0,173 mol) de cloruro de etoxalilo; se calienta inmediatamente a reflujo durante 255 minutos, se expulsa el disolvente por el vacío, se trata con 100 cc
30. de agua y se escurre. El producto escurrido se lava primero

- cinco veces con 50 cc de agua, se disuelve en 250 cc de acetona y la solución obtenida se trata con negro decolorante; se filtra la solución obtenida y se expulsa la acetona por evaporación. El producto residual se recristaliza en 300 cc + 150 cc de etanol al 50 %, se separa por filtración y se seca en vacío. Así se obtienen 8,7 g de un producto sólido de punto de fusión 147°, identificado por análisis ponderal y espectrografía infra-roja como el N-(hidroxi-7 naf-til) oxamato de etilo. Rendimiento, 26% con respecto al aminonaftol empleado.

EJEMPLO 8.

- En un matraz de tres bocas, de 250 cc, provisto de una ampolla de derrame, un refrigerante ascendente y un sistema de agitación, se introducen 6,35 g (0,05 mol) de cloruro de oxalilo, luego se vierte en 16 minutos, con agitación, una solución de 13,5 g (0,05 mol) de octadecanol-1 en 100 cc de tetracloruro de carbono, y esta solución se mantiene a una temperatura del orden de 35°. Se calienta inmediatamente bajo reflujo hasta que cesa todo desprendimiento de ácido clorídrico.

- Después del enfriamiento, se cargan rápidamente 9,25 g (0,05 mol) de hidroxi-4 di-fenilamina, se calienta con reflujo, se vierten 3,95 g (0,05 mol) de piridina y se continúa la calefacción con reflujo, durante 5 horas; a continuación se deja en reposo la masa de reacción, durante 16 horas, a la temperatura ambiente. Eliminando el tetracloruro de carbono por el vacío, se trata el residuo con 100 cc de agua, se escurre lo insoluble y se lava cinco veces con 100 cc de agua. Se seca y luego se lava con 250 cc de éter de petróleo.



1964

Por recristalización en 220 cc de una mezcla de etanol- agua, 80/20, se obtiene un sólido blanco que lavado de nuevo dos veces con 20 cc de la misma mezcla disolvente y luego secado, proporciona 17,7 g (rendimiento 69,5% del rendimiento teórico) de un producto que funde a 83°, identificado por análisis elemental y espectrografía infra-roja, como el N- (hidroxi-4 fenil) N-fenil-oxamato de octadecilo.

5.

EJEMPLO 9.

10.

En un matraz de tres litros provisto de un sistema de agitación, de una ampolla de derrame y de un refrigerante ascendente, se ponen en suspensión en 900cc de tetracloruro de carbono, 130 g (0,3 mol) de N-(hidroxi-4 fenil) oxamato de octadecilo, obtenido por transesterificación de p. hidroxifeniloxamato de etilo con el n-octadecanol. Se vierten en el matraz 45 g (0,33 mol) de cloruro de etoxalilo y luego 50 cc de tetracloruro de carbono; la masa se eleva a reflujo durante una hora.

15.

20.

Después del enfriamiento y de eliminar el tetracloruro de carbono mediante el vacío, se trata el residuo con 500 cc de agua, se escurre la parte insoluble y se la lava cinco veces con 100 cc de agua. Por recristalización del producto obtenido, secado, en 1.650 cc de etanol y lavado ulterior dos veces con 100 cc de etanol y secado, se obtienen 144,5 g (rendimiento 90%) de un sólido blanco que funde a 100°, identificado por análisis ponderal y espectrografía infra-roja, como el (etoxaliloxi-4 fenil) oxamato de octadecilo.

25.

EJEMPLO 10.

30.

En un aparato idéntico al del Ejemplo 8, se

3018



- introducen 10 g (0,0231 mol) de N-hidroxifeniloxamato de octadecilo, preparado como se indicó en el Ejemplo anterior, 2,5 g (0,0232 mol) de lutidina- 2,6 y 100 cc de tetracloruro de carbono. Se agita y luego se vierten lentamente 3,5 G (0,025 mol) de cloruro de etoximalonilo; duración de esta operación 53 minutos, siendo la temperatura de 25 a 28°. Se calienta inmediatamente a reflujo durante una hora y luego se expulsa, en vacío el tetracloruro de carbono. El residuo se recoge en 100 cc de agua; la parte insoluble se escurre sobre vidrio machacado, se lava tres veces con 250 cc de agua y luego se seca. A continuación se le recoge en 290 cc de etanol, se calienta con reflujo, se trata con negro de carbón y se filtra en caliente. El producto sólido obtenido por enfriamiento, se escurre nuevamente sobre vidrio machacado, se lava dos veces con 25 cc de etanol, se seca y luego se recristaliza en 210 cc de etanol. Después de separar el producto recristalizado, por filtración y secado en vacío, se obtiene 7,3 g (rendimiento 57,3 %) de un producto sólido blanco que funde a 82°, identificado por análisis ponderal y espectrografia infra-roja, como el N(p. etoximaloniloxifenil) oxamato de octadecilo.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 11.-

- En un aparato idéntico al de Ejemplo 8, se introducen 50 cc de tetracloruro de carbono y 13,7 g (0,0316 mol) de N-(hidroxi-4 fenil) oxamato de octadecilo, preparado como se indica en el Ejemplo 9; se agita, y luego se vierte, primero, una mezcla de 2 g (0,0158 mol) de cloruro de oxalilo y de 25 cc de tetracloruro de carbono (duración de esta operación, 8 minutos) y a continuación una solución de 3,4 g (0,0316 mol) de lutidina-2,6
- 25.
- 30.

301847



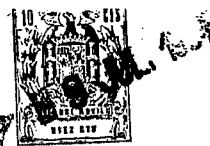
- en 35 cc de tetracloruro de carbono (duración de esta operación, 7 minutos); se calienta inmediatamente a reflujo durante 35 minutos y luego, después del enfriamiento, se expulsa por vacío el tetracloruro de carbono. El residuo se
5. trata a continuación con 100 cc de agua; la parte insoluble se escurre y se lava tres veces con 100 cc de agua y después de secada se recristaliza en 400 cc de dimetil-formamida. Después de lavados-sucesivos del producto obtenido, primero con 15 cc de dimetilformamida, y luego dos veces con 50 cc
10. de butano, despues de recristalización en 100 cc de clorobenceno y secado, se obtienen 7,5 g (rendimiento 50%) de un producto blanco sólido que funde a 160 °, identificado por análisis ponderal y espectrografia infra-roja como el oxalato de bis(octadeciloxalilo-amino-4 fenilo).

15. EJEMPLO 12.-

- Procediendo como en el Ejemplo anterior , y partiendo de 14,1 g (0,0316 mol) de N-(hidroxi-3 metil-4 fenil) oxamato de octadecilo (a su vez obtenido por transesterificación del hidroxi-3 metil-4 feniloxamato de etilo por el n-octadecanol) se han preparado 7,5 g (rendimiento 50%) de un producto sólido, blanco, que funde a 100° identificado por análisis ponderal y espectrografia infra-roja, como el oxalato de bis(octadeciloxioxalilamino-3 metil-4 fenilo).

25. EJEMPLO 13.-

- Por la medición del periodo de inducción de oxígeno según el método de Hawkins antes citado, se estudia la acción estabilizadora de las composiciones antioxidantes de este invento, sobre un polipropileno comercial al que se añade 0,3 % de su peso del ester oxámico,
- 30.



- y 0,3% de tiodipropionato de laurilo. En todos los casos se han preparado dos muestras de cada composición. La primera se obtiene partiendo de un polímero impregnado con una cantidad conveniente de una solución acetónica, u otra,
5. de la mezcla estabilizadora, solución que contiene 1% en peso de mezcla, expulsándose inmediatamente el disolvente por evaporación en vacío; la segunda se estabiliza de igual modo y luego se extruye a 200° y se corta en pequeños pedazos. Partiendo de estas mezclas, por moldeo a 200°, se preparan películas de 0,2 mm de espesor, en las que se cor-
10. tan probetas de ensayos de 50 x 5 mm. Los ensayos de resistencia a la oxidación se realizan en un recinto termo-regulado a 150°, en atmósfera de oxígeno molecular, de acuerdo con el proceso descrito por Hawkins. Para cada muestra se traza la curva indicadora de la cantidad de oxígeno absorbido por gramo de composición estabilizada, en función del tiempo en horas; la abscisa del punto correspondiente a un aumento rápido de la inclinación, mide el periodo de inducción de la absorción de oxígeno a 150°.
- 15.

- Los resultados de los distintos ensayos, se indican en la Tabla siguiente. Para cada producto estudiado
20. figuran los resultados encontrados en muestras de polímero que no se habían sometido a la operación de expulsión (I) y de polímero previamente extruido (II). Al final de la Tabla se han hecho figurar los resultados de ensayos comparativos con N,N'-bis(hidroxifenil) oxamidas, ya conocidas como agentes estabilizadores.
- 25.

- En esta Tabla puede observarse que las mezclas estabilizadoras que contienen esteres oxámicos, proporcionan todas al polipropileno una resistencia de muchos centenares de horas cuando se expone a la acción del oxígeno molecular, a 150°,- mientras que las bishidroxilarilo-
- 30.



5.

xamidas conocidas anteriormente, solo le conceden una estabilidad muy limitada en el tiempo (60 horas como máximo). Además, unicamente las mezclas estabilizadoras que contienen oxamatos de alcohilos superiores, tienen una acción eficaz cuando las composiciones estabilizadas se han trabajado previamente a 200° antes de su moldeo; los oxamatos de alcoholes inferiores, tienen una acción que, sin ser nula es inferior, y las bishidroxilariloxamidas, no tienen efecto alguno.

101847



N° de en- sayo	Derivado oxámico	Periodo de inducción (horas)			
		sin		con	
		tiodipropionato de laurilo			
		I	II	I	II
testigo	0			0	
1	N-(hidroxi-4 fenil) oxamato de- dodecilo	2	2	410	150
2	id id de octadecilo	4	4	380	260
3	id id de hexadecilo	2		250	
4	id id de etilo	1	0	180	≈ 10
5	id id de octilo	2½		170	≈ 100
6	N-(hidroxi-3 metil-4 fenil) oxama- to de octadecilo	17		350	≈ 300
7	id id de dodecilo	2½		265	≈ 250
8	N-(hidroxi-7 naftil) oxamato de etilo	7		100	40
9	N-(hidroxi-4 fenil) N-fenil-oxa- mato de octadecilo	1		240	380
10	N(p. etoximaloniloxifenil) oxamato de octadecilo	1		580	65
11	(etoxaliloxi-4 fenil) oxamato de octadecilo	1		500	240
12	oxalato de bis(octadeciloxioxa- lilamino-4 fenilo)	2½		730	420
13	oxalato de bis(octadeciloxioxa- lilamino-3 metil-4 fenilo)	1		935	390
14	N,N'-bis (hidroxi-3 fenil) oxamida	½	0	25	0
15	id -4 id	0	0	5	0
16	id -2 id	0	0	60	0



N O T A .

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la practica, debe hacerse constar que el procedimiento anteriormente indicado es susceptible de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren sus principios fundamentales. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Francia n° con fecha de de de , acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los convenios internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España, para "Procedimiento de estabilización de polímeros de olefinas"; caracterizándose por lo siguiente:

1.- "Procedimiento de estabilización de polímeros de olefinas" que tienen de 2 a 10 átomos de carbono, caracterizados porque se añaden a estos polímeros, por medios conocidos, 0,01 a 3% de un diester del ácido tiodi-propiónico y de un alcohol graso de cadena larga, y de 0,01 a 3% de un ester de ácido oxámico de fórmula general



X

en la que

Ar representa un radical arileno de uno o varios ciclos, eventualmente substituidos por uno o varios radicales hidrocarbureados y con el radical YO- en posición cualquiera en el ciclo;

R representa un radical alcohilo;

X representa un átomo de hidrógeno, o un radical hidro-

301847



carburado alifático, cicloalifático o aromático, - eventual-
mente substituido;

5. Y representa un átomo de hidrógeno o un radical
acilo a su vez eventualmente substituido o que contiene -
otros grupos funcionales, por ejemplo tal como un radical
-CO-D-COOR', en el que D representa una conexión o un radi-
cal hidrocarburado divalente y R' representa un radical al-
cohilo, o bién un radical



en el que D, X, R y Ar, tienen las significaciones indica-
das.

15. 2.- Procedimiento según l caracterizado porque el
polímero es un homopolímero o un copolímero del propileno
o de sus homólogos superiores, y el ester tiodipropiónico
es el tiodipropionato de laurilo.

20 3.- Procedimiento de estabilización de polímeros
de olefinas; tal y como queda sustancialmente descrito en
la presente memoria.

Esta memoria consta de diecinueve hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid,

9 JUL 1964

RHONE - POULENC S.A.

~~GOMEZ ACEBO Y MODEI~~

