

303532



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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormals Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M) - Hoechst (República Federal Alemana), por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA ESTABILIZACION DE POLIOLEFINAS".

- - - - -

Memoria descriptiva

5 Para la estabilización de plásticos contra su alteración acelerada motivada por oxígeno, en especial a altas temperaturas o en presencia de la luz, se conocen ya una serie de compuestos y clases de compuestos. Así, para mejorar la resistencia al envejecimiento de poliolefinas se emplean, por ejemplo, derivados fenólicos, aminas aromáticas, aminofenoles sustituidos o sulfuros orgánicos.

10 La actividad de algunos estabilizadores puede incrementarse muy sustancialmente por la adición simultánea de compuestos de otras clases de estabilizadores diferentes. Tales

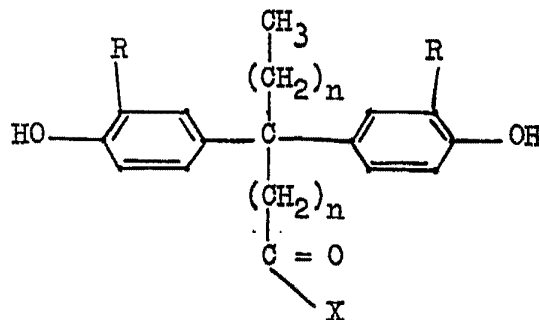


303532

sistemas "sinérgicos" se caracterizan porque su actividad rebasa por lo común ampliamente la suma de las actividades de los componentes estabilizadores individuales. Aunque en el transcurso del tiempo se han dado a conocer un gran número de mezclas sinérgicas, no puede predecirse de antemano si determinadas mezclas de estabilizadores mostrarán acción sinérgica.

Por la Memoria de la Patente francesa No. 1.306.942 se sabe que los ésteres de ácidos bisfenolalcanoicos son antioxidantes muy activos para las poliolefinas y que sobrepasan notablemente en su acción a la mayoría de los estabilizadores fenólicos. Estos compuestos, no obstante, tienen el inconveniente de que, a altas temperaturas, sobre todo en presencia de oxígeno, tienden a producir cambios de color. Por consiguiente, al agregárselos a mezclas de color claro sólo han podido emplearse hasta ahora a concentraciones sólo relativamente pequeñas.

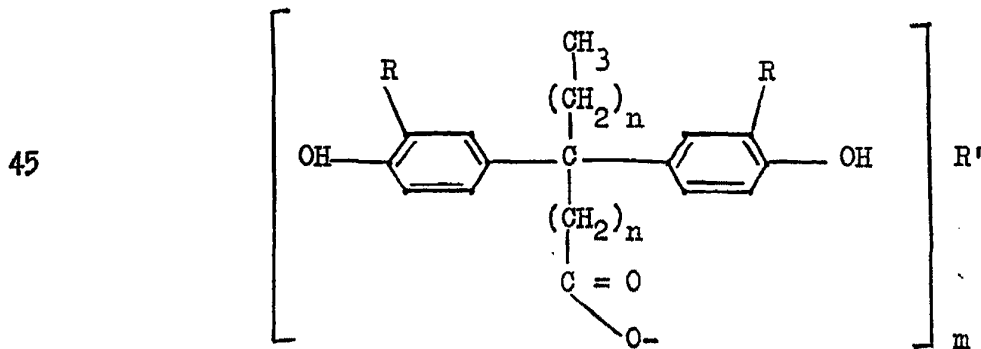
El objeto del invento es un procedimiento para la estabilización de poliolefinas contra la oxidación, que se caracteriza porque a las poliolefinas, en calidad de estabilizador, se les añade 0,05 a 5% en peso, referido a la poliolefina, de una mezcla de dos componentes a y b en la relación 1:5 a 2:1, siendo a un compuesto de la fórmula general 1





303532

o de la fórmula general 2

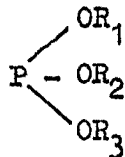


50 donde R representa hidrógeno o un resto hidrocarburo alifático con 1 a 18 átomos de carbono o halógeno y n es un número de 1 a 8 o puede ser cero y X es un grupo alcoxi con 1 a 18 átomos de carbono o un grupo amino cuyos átomos de hidrógeno pueden estar también total o parcialmente sustituidos, y

55 siendo R' en la fórmula 2 un resto hidrocarburo de cadena recta o ramificada con hasta 18 átomos de carbono que, eventualmente, puede contener todavía uno o más grupos OH libres y m es un número entero de 2 a 6, y

b es un fosfito orgánico de la fórmula general

60



65

donde R₁, R₂ y R₃ representan restos alifáticos independientes entre sí con 8 a 18 átomos de C, restos aromáticos, restos arilalcohólicos o restos alcohilarfílicos, eventualmente en mezcla con otros estabilizadores usuales para las poliolefinas.

Se ha visto sorprendentemente que, por la adición de fosfitos (componente b) no sólo se disminuye la tendencia de los



303532

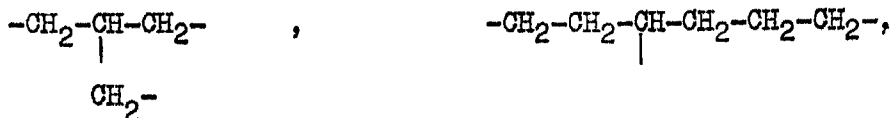
70 fenolalcanoatos (componente a) a decolorarse a elevadas tempe-
raturas sino que, al propio tiempo, la acción estabilizadora
de la mezcla es esencialmente superior que la de los fenolalca-
noatos solos aun cuando los fosfitos, por sí solos, no muestran
75 actividad estabilizadora alguna en las poliolefinas. Se tra-
ta, por tanto, de una acción sinérgica de la mezcla. Tal
sinérgismo no aparece, por ejemplo, entre fosfitos y 2,2-
isopropiliden-bis-p- nonilfenol ya que, como muestran los
ejemplos comparativos que luego indicamos, al emplear 2,2-iso-
propiliden-bis-p-nonilfenol como antioxidante con adición de
80 fosfitos se logra solamente una prolongación insignificante
del tiempo de fragilidad a 140°C (véase la Tabla).

En las fórmulas 1 y 2 indicadas para el componente a, el
resto alifático R puede ser, por ejemplo, grupos metilo, etilo,
propilo, butilo terciario, isooctilo, isononilo, n- o iso-dode-
85 cilo o n-octadecilo. Como halógenos citaremos preferentemente
cloro y bromo. Como alcoholes con los cuales pueden esterifi-
carse ácidos carboxílicos correspondientes a la fórmula 1, se
citan, por ejemplo: alcoholes metílico, etílico, propílico, bu-
tílico, butílico terciario, amílico, octílico, nonílico, dode-
90 cílico y octadecílico. X puede, por tanto, ser un grupo alcoxi
como, por ejemplo, los grupos metoxi, etoxi, propoxi, butoxi,
butoxi terciario, octoxi, dodeciloxi u octadeciloxi y también
puede ser un grupo amino cuyos átomos de hidrógeno pueden es-
tar también parcial o totalmente sustituidos, por ejemplo, por
95 restos metilo, etilo, propilo, butilo, dodecilo u octadecilo.
R' en la fórmula 2 representa preferiblemente un resto de hidro-
carburo disustituido, por ejemplo, los restos metileno, etile-
no, propileno, butileno, pentileno, hexileno, heptileno, octi-
lino, nonileno, decileno, undecileno, dodecileno, tetradecile-
100 no, hexadecileno u octadecileno y también puede significar un

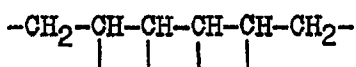
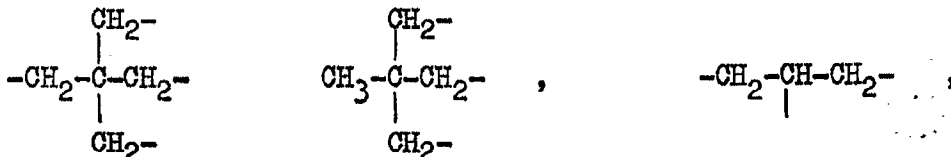
303532



resto hidrocarburo de sustitución múltiple con la estructura siguiente:



105



110

A este respecto, las valencias libres en los restos últimamente citados pueden estar ocupadas parcialmente por grupos OH libres. Se obtienen compuestos de esta clase si los ácidos basados en la fórmula 1 (X = OH) se esterifican con alcoholes polivalentes, por ejemplo, con glicol, glicerina, 1,4-butanodiol, 1,2,3-butanotriol, trimetilolpropano, hexanotriol, pentaeritrita, hexita, etc. Los ésteres producidos que, corresponden a la fórmula general 2, pueden contener todavía parcialmente grupos OH libres procedentes de los alcoholes polivalentes empleados para la esterificación puesto que, en parte, la esterificación no tiene lugar en todos los grupos hidroxilo.

115

120

Los compuestos de tipo éster correspondientes a la fórmula 2 y preparados de este modo, con elevado peso molecular, poseen una volatilidad menor que los compuestos correspondientes a la fórmula 1, de menor peso molecular y son más compatibles con las poliolefinas a estabilizar.

125

Como ésteres de ácidos bisfenolalcanoicos especialmente preferidos que entran en consideración como componente de la mezcla estabilizadora a emplear de acuerdo con el invento, citaremos los siguientes a modo de ejemplo, que corresponden a la



130 fórmula 1 indicada:

Ester dodecílico y octadecílico del ácido 3,3-bis-(4-hidroxi-fenil)-butanoico.

ester dodecílico y octadecílico del ácido 3,3-bis-(4-hidroxi-3-metilfenil)-butanoico.

135 ester dodecílico y octadecílico del ácido 4,4-bis-(4-hidroxi-fenil)-pentanoico.

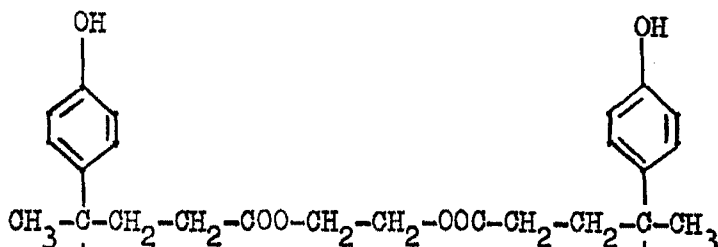
ester dodecílico del ácido 3,3-bis-(4-hidroxi-3-clorofenil)-butanoico.

ester octadecílico del ácido 4,4-bis-(4-hidroxi-3-bromofenil)-pentanoico.

140

Como compuestos correspondientes a la fórmula 2 que pueden emplearse como componente a de las mezclas de estabilizadores de acuerdo con el invento, citaremos a modo de ejemplos compuestos de las siguientes estructuras:

145

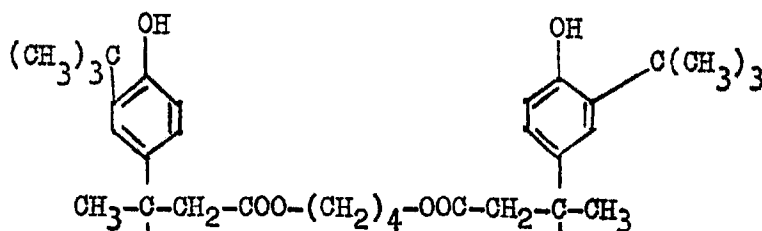


150



△Ester de glicol y ácido 4,4-bis-(4-hidroxifenil)-pentanoico

155



160





31

[Ester de ácido 3,3-bis-(4-hidroxi-3-butyl terc.-fenil)-buta
noico y 1,4-butanodiol]

165 La preparación de los compuestos de la fórmula 1 o de los
ácidos carboxílicos libres correspondientes a estos compues-
tos puede realizarse de manera conocida por condensación de
fenol u o-alcoholfenoles con ácidos cetocarboxílicos o sus este-
res en presencia de catalizadores ácidos. Como fenoles que
pueden emplearse a manera de ejemplo como productos de partida,
citaremos:

170 o-cresol, 2-etil-, 2-fenil-, 2-isopropil-, 2-butilo terc-,
2-isooctil-, 2-isononil-, 2-isododecil-, 2-n-dodecil-, 2-isoocta
decil-, y 2-n-octadecilfenoles. Como ácidos cetocarboxílicos
entran en consideración, por ejemplo, los siguientes que, even-
tualmente, pueden transformarse con fenoles en la forma de sus
175 ésteres: ácido pirúvico, ácido butanon-(3)-oico, ácido pentanon-
(4)-oico, ácido hexanon-(5)-oico, (ester) de ácido acetoacético.

180 Fosfitos apropiados que pueden utilizarse como componente
son, por ejemplo: fosfito de trifenilo, fosfito de trioctilo,
fosfito de octil-difenilo, fosfito de tri-(nonil-fenilo), fosfi
to de tridodecilo.

Como poliolefinas a estabilizar de acuerdo con el invento
entran en consideración especialmente aquellas que contienen
átomos de carbono terciarios. De preferencia, como tales poliole
finas, han de citarse las que ya por la clase del monómero con-
185 tienen por naturaleza cadenas laterales y, con ello, átomos de
carbono terciarios, por ejemplo, polipropileno y polibutileno.
Además de éstas pueden estabilizarse naturalmente de acuerdo
con el invento también polietileno de alta presión y polietileno
de baja presión que, a consecuencia de reacciones secundarias,



190 contienen más o menos cadenas laterales. El polipropileno a es-
tabilizar preferiblemente de acuerdo con el procedimiento del
invento, como también el polietileno de baja presión, se produ-
ce, por ejemplo, con los catalizadores de polimerización de ba-
ja presión de Ziegler que están descritos, entre otros lugares,
195 en la obra "Polyethylene", de Raff-Allison, pág. 72-81.

Las combinaciones estabilizadoras descubiertas actúan
muy bien especialmente a temperaturas poco por debajo del
punto de fusión de los cristalitos del polímero a estabili-
zar. Las poliolefinas estabilizadas de acuerdo con el inven-
to, por tanto, son especialmente apropiadas para la fabrica-
ción de piezas moldeadas que, en su uso, serán expuestas a
200 temperaturas altas. Además, la estabilidad de las poliolefi-
nas estabilizadas de acuerdo con el invento es muy buena al
trabajarlas.

205 La incorporación de los estabilizadores en las poliole-
finas puede hacerse conjunta o sucesivamente y lo mejor es
realizarla a través de una mezcla de mucho estabilizador y po-
ca poliolefina. Para este fin, una solución concentrada de los
estabilizadores en un disolvente de bajo punto de ebullición,
210 por ejemplo acetona o cloruro de metileno, se mezcla con una
pequeña cantidad del producto de polimerización pulverulento
a estabilizar, en tal relación que la mezcla, después de expul-
sar el disolvente por evaporación, contenga aproximadamente
30 a 40% en peso de agente de estabilización. Con esta forma
215 de trabajo se obtiene un polvo seco que puede incorporarse
del modo usual en el polimerizado a estabilizar con el fin de
obtener en la masa acabada la deseada concentración de agente
de estabilización. Como es natural, los estabilizadores pue-
den ser incorporados también en la marcha de la fabricación



220 o de la transformación ulterior de los productos de polimerización. Este método de trabajo tiene la ventaja especial de que el polimerizado queda protegido ya desde un principio, es decir, ya durante los procesos de fabricación y/o de transformación, contra la influencia de la luz y del oxígeno del aire, en especial a temperaturas elevadas. Las poliolefinas estabilizadas de acuerdo con el invento pueden trabajarse según los métodos de conformado conocidos, los procedimientos de prensado, colada por inyección y de extrusión.

Ejemplo.

230 100 g del polvo de polipropileno a estabilizar se mezclaron con soluciones al 5% de los estabilizadores indicados en la Tabla siguiente en tal relación cuantitativa que la concentración de estabilizadores, calculada sobre el polipropileno, ascendiera al quintuplo de la concentración indicada en la Tabla. Después de secar a 80°C en vacío, el polvo de polipropileno estabilizado se mezcló intensamente con 400 g de polvo de polipropileno sin estabilizar y la mezcla, a continuación se granuló a 200°C en un extrusor de laboratorio. El granulado de prueba fué entonces inyectado en una máquina automática de colada por inyección a 275°C para dar plaquitas de prueba de 1 mm.

240 De cada placa colada por inyección se troquelaron varias probetas de 10 mm. de anchura y 100 mm. de longitud cada una y, para determinar la estabilidad frente al oxígeno, se suspendieron en una estufa de aire circulante a 140°C. Como medida de la estabilidad frente a la oxidación de las probetas se determinó su tiempo de fragilidad. Bajo "tiempo de fragilidad" ha de entenderse el tiempo en días después del cual las probetas guardadas a 140°C, al doblarlas en 180°, se rompen o muestran el



inicio de una disgregación pulverulenta.

250 La prueba de envejecimiento al calor en una estufa de secado de aire circulante, a causa de la constante circulación del aire y de la alimentación de aire nuevo, es sustancialmente más aguda que en una estufa secadora normal sin circulación de aire. Los tiempos de fragilidad hallados pueden desprenderse de la Tabla.

255 Para la determinación de los valores de color y de la estabilidad del color se inyectaron, a partir de los distintos granulados de prueba, en las condiciones antes indicadas, plaquitas de muestra de color de 2 1/2 mm. de grueso y se midieron sus valores de amarilleamiento en un colorímetro diferencial antes y después de guardarlas durante 7 días en una estufa secadora de circulación de aire a 140°C.

T A B L A

265		Conc. % en peso	Tiempo de fragili- dad a 140°C en días	Valores de amarillea- miento antes/después de 7 días de almacenaje a 140°C	
270	Estabilizador				
275	Ester dodecílico del ácido 3,3-bis-(4-hidroxi-3-metil-fenil)butanoico + fosfito de octil-difenilo	0,5 0,5	38	7,5	44
	Ester dodecílico del ácido 3,3-bis-(4-hidroxi-3-metil-fenil)-butanoico + fosfito de trifenilo	0,5 0,5	35	13,2	76
280	Ester dodecílico del ácido 3,3-bis-(4-hidroxi-3-metil-fenil)-butanoico + fosfito de tridodecilo	0,5 0,5	35	22,1	106

307522 31 Dic 1963



285	Ester dodecílico del ácido 4,4-bis-(4-hidroxifenil)-pentanoico + fosfito de octildifenilo ...	0,5 0,5	47	12,0	46
-----	---	------------	----	------	----

Valores comparativos con los estabilizadores individuales

290	Ester dodecílico del ácido 3,3-bis-(4-hidroxi-3-metil-fenil-butanoico	0,5	27	31,8	185
	Ester dodecílico del ácido 4,4-bis-(4-hidroxifenil)-pentanoico	0,5	35	36,5	167
295	Fosfito de octildifenilo	0,5	< 2	-	-
	Fosfito de trifenilo	0,5	< 2	-	-
	Fosfito de tridodecilo	0,5	< 2	-	-

300 Ensayos comparativos con 2,2-isopropiliden-bis-p-nonilfenol (producto de condensación de p-nonilfenol y acetona) solo y en combinación con un fosfito.

	2,2-isopropiliden-bis-p-nonilfenol	0,5	5 - 7	-	-
	2,2-isopropiliden-bis-p-nonilfenol + fosfito de octil-difenilo	0,5 0,5	8	-	-

305 De los valores recopilados en la Tabla puede verse bien la acción sinérgica de la combinación de estabilizadores descrita. El tiempo de fragilidad a 140°C es aumentado sustancialmente en comparación con los componentes individuales y los valores de amarilleamiento son mucho mejores que cuando se emplea el bis-fenolalcano solo. El 2,2-isopropiliden-bis-p-nonilfenol, por el contrario, no muestra este sinérgismo.

310

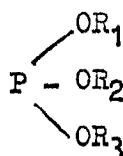
Esta solicitud corresponde a la presentada en Alemania el 30 de Agosto de 1.963 bajo el número F 40 633 IVc/39b, se acoge a los

303532 31



340 drógeno pueden también estar total o parcialmente sustituidos,
y representando R' en la fórmula 2 un resto hidrocarburo de
cadena recta o ramificada con hasta 18 átomos de carbono, que
eventualmente puede contener todavía uno o más grupos OH li-
bres, y siendo m un entero de 2 a 6, y consistiendo b en un
fosfito orgánico de la fórmula general

345



350 donde R₁, R₂ y R₃ representan restos alifáticos independientes
entre sí con 8 a 18 átomos de carbono, restos aromáticos, res-
tos de arilalcoholo o restos de alcoholarilo, eventualmente en
mezcla con otros estabilizadores usuales para poliolefinas.

2). Un procedimiento para la estabilización de poliolefinas se-
gún la reivindicación 1), caracterizado porque como estabiliza-
dor se emplea una mezcla de éster dodecílico del ácido 3,3-bis-
355 [4-hidroxi-3-metil-fenil]-butanoico con fosfito de octil-dife-
nilo.

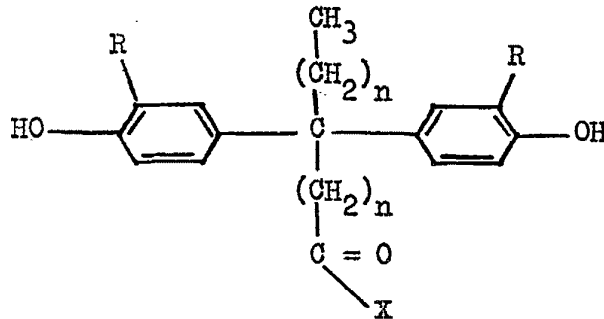
3). Un procedimiento para la estabilización de poliolefinas se-
gún la reivindicación 1), caracterizado porque como estabiliza-
dor se emplea una mezcla de éster dodecílico del ácido 4,4-bis-
360 [4-hidroxifenil]-pentanoico con fosfito de octil-difenilo.

4). Un procedimiento para la estabilización de poliolefinas
caracterizado por una mezcla de poliolefina estabilizada con-
tra la oxidación que contiene, además de la poliolefina, en
calidad de estabilizador, 0,05 a 5% en peso, referido a la po-
365 liolefina, de una mezcla de dos componentes a y b en la rela-
ción de 1:5 a 2:1, siendo a un compuesto de la fórmula gene-
ral 1

3030321

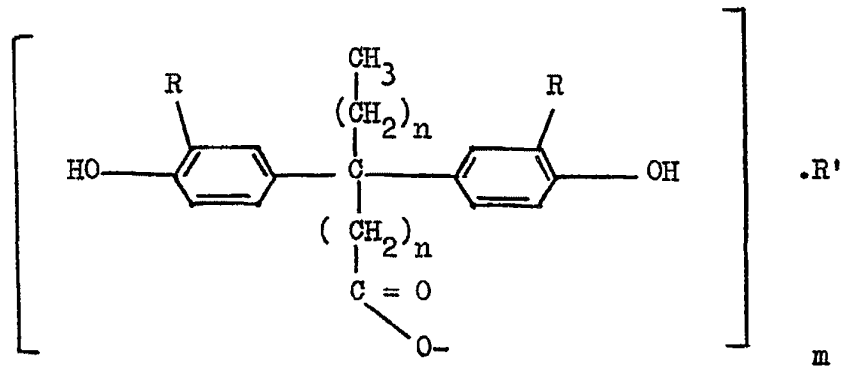


370



o de la fórmula general 2

375



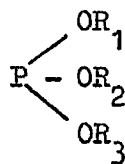
380

siendo R hidrógeno o un resto hidrocarburo alifático con 1 a 18 átomos de carbono o halógeno y n un número de 1 a 8 o puede ser cero y X un grupo alcoxi con 1 a 18 átomos de carbono o un grupo amino cuyos átomos de hidrógeno pueden también

385

estar total o parcialmente sustituidos y siendo R' en la fórmula 2 un resto hidrocarburo de cadena recta o ramificada con hasta 18 átomos de carbono que, eventualmente, puede contener todavía uno o más grupos OH libres, y siendo m un número entero de 2 a 6, y significando p un fosfito orgánico de la fórmula general

390



donde R₁, R₂ R₃ representan restos alifáticos independientes entre sí con 8 a 18 átomos de carbono, restos aromáticos, res

303532



395 tos de arilalcoholo o restos de alcoholarilo y, eventualmente, todavía otros estabilizadores usuales para poliolefinas.

5). UN PROCEDIMIENTO PARA LA ESTABILIZACION DE POLIOLEFINAS.

Esta Memoria consta de quince hojas foliadas y mecanografiadas por un sólo lado de sus caras.

Madrid, 27 de Agosto de 1964