

24 JUN 1965

31 2944



P- 29.326

Case 1069

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 14 de mayo de 1965, con el número 312.944

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 30 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de América, por: "UN METODO DE MEJORAR LAS PROPIEDADES DE RESISTENCIA A LA INTEMPERIE DE UN SUBSTRATO ORGANICO SOLIDO"

5

La presente invención se refiere a un método de mejorar las propiedades de resistencia a la intemperie de sustratos orgánicos sólidos, que experimentan deterioro al ser expuestos a la intemperie, y especialmente al ser expuestos a la luz ultravioleta.

10

La presente invención es particularmente aplicable a su uso en polímeros termoplásticos, que normalmente experimentan deterioro al ser expuestos a la luz solar. En sus primeras etapas, este deterioro se caracteriza por la rotura de la cadena polimérica y formación de grupos



carbonilo. A medida que continúa el deterioro, el plástico se agrieta y pierde resistencia a la tracción, hasta el punto de que falla mecánicamente. Por ejemplo, los aislamientos eléctricos preparados con plástico se harán frágiles, y experimentarán un aumento del factor de potencia y una pérdida de resistencia eléctrica cuando se usan en sitios expuestos. Además del fallo mecánico, muchos plásticos experimentan descoloración al ser expuestos a la luz ultravioleta.

Según esto, la presente invención proporciona un método de mejorar las propiedades de resistencia a la intemperie de un sustrato orgánico sólido, el cual método comprende incorporar en el mismo un aditivo que comprende un borato de una alcanolamina, seleccionada del grupo que consta de N,N-di-sec-alcoholalcanolamina y N,N-di-cicloalcoholalcanolamina.

En una realización especialmente preferida de la presente invención, se mejoran las propiedades de resistencia a la intemperie de una poliolefina sólida, incorporando en la misma un borato de N,N-diciclohexiletanolamina.

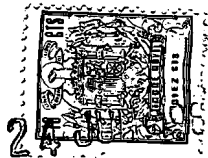
En otra realización muy preferida de la presente invención, se mejoran las propiedades de resistencia a la intemperie de una poliolefina sólida, incorporando en la misma un borato de N,N-di-sec-octiletanolamina. En general, el grupo sec-alcoholo de la N,N-di-sec-alcoholalcanolamina contiene preferiblemente de 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono, aunque, cuando se desee, cada grupo alcoholo puede contener hasta aproximadamente 40 átomos de carbono. Así, entre las alcanolaminas ilustrativas de esta realización se incluyen la N,N-di-isopropiletanolamina, N,N-di-sec-



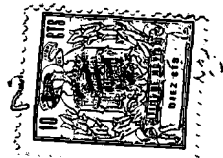
butiletanolamina, y los miembros correspondientes de la serie, hasta e incluyendo la N,N-di-sec-eicosiletanolamina. También son muy adecuados los miembros de la serie de compuestos correspondientes en los que la unidad de etanolamina se reemplaza por propanolamina o butanolamina y, cuando se desee, por pentanolamina, hexanolamina, heptanolamina u octanolamina.

En general, se prefiere que los grupos alcóhilo sean iguales. Sin embargo, los grupos alcohilo pueden ser diferentes cuando se desee, pero ambos deben ser de configuración secundaria, tal como se ilustra, por ejemplo, por los compuestos N-isopropil-N-sec-butil-etanolamina, N-sec-butil-N-sec-hexil-etanolamina y N-sec-hexil-N-sec-octil-etanolamina. De nuevo en este caso, se entiende que la unidad de etanolamina se puede reemplazar por un grupo alcanolamino que contenga hasta 8 átomos de carbono, y preferiblemente hasta 4 átomos de carbono. Aunque se prefiere que los sustituyentes sean grupos alcohilo, se entiende que los sustituyentes pueden ser grupos alquenilo, pero no necesariamente con resultados equivalentes.

Cuando el aditivo comprende un borato de una N,N-dicicloalcohol-alcanolamina, entre otros compuestos específicos preferidos se incluyen la N,N-diciclobutiletanolamina, N,N-diciclopentiletanolamina, N,N-dicicloheptil-etanolamina, N,N-diciclooctiletanolamina, N,N-diciclononil-etanolamina, N,N-diciclododeciletanolamina, y similares, y análogamente los compuestos sustituidos en los que la unidad de etanolamina se reemplaza por un grupo alcanolamino que contenga de 3 a aproximadamente 8 átomos de carbono.



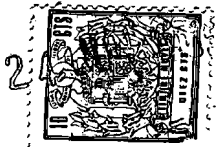
Los boratos que se usan en la presente invención se obtienen por borilación de la N,N-di-sec-alcoholalcanolamina y N,N-dicicloalcoholalcanolamina correspondientes, que se pueden obtener de cualquier fuente adecuada. Se dispone en el mercado de algunas de estas alcanolaminas con determinados sustituyentes, o se pueden preparar de cualquier forma adecuada. En uno de los métodos, la alcanolamina se somete a alcoholación reductora, con una alcoholcetona o cicloalcoholcetona. Por ejemplo, la N,N-dioctiletanolamina se prepara por alcoholación reductora de etanolamina con metilheptilcetona, etilpentilcetona o propilbutilcetona. Análogamente, la N,N-diciclohexiletanolamina se prepara por alcoholación reductora de etanolamina con ciclohexanona. Se entiende que la cetona se seleccionará según la etanolamina N,N-disustituída concreta que se desee. La alcoholación reductora se efectúa en presencia de hidrógeno y un catalizador adecuado para alcoholación reductora. Se emplea cualquier catalizador adecuado para alcoholación reductora, incluyendo aquellos que contienen níquel, platino, paladio o similares, preferiblemente en unión de un soporte adecuado. Un catalizador particularmente preferido consta de una mezcla de aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 2% en peso de platino con alúmina, que puede contener, o no, de aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 1% en peso de fluor y/o cloro. Otro catalizador adecuado consta de una mezcla íntima de óxido de cobre, óxido de cromo y óxido de bario. Cuando se usa el catalizador de platino, la temperatura estará generalmente comprendida entre aproximadamente 93 y aproximadamente 260°C, con una presión de hidrógeno comprendida entre aproximadamente 6,8 y aproximadamen-



te 204 atmósferas o más.

Aunque la N,N-di-sec-alcoholalcanolamina y la N,N-dicicloalcoholalcanolamina se pueden preparar por alcoholación reductora de la alcanolamina correspondiente, como se ha expuesto antes, en otro método preferido, la N,N-di-sec-alcoholamina o N,N,-dicicloalcoholamina correspondiente se somete a oxialcoholenación, por reacción con 1 mol de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno u otro óxido de alcoholeno deseado. Esta reacción se efectúa fácilmente cargando la amina N,N-disustituída en una zona de reacción, y haciendo pasar el óxido de alcoholeno en contacto con la amina. Se emplean preferiblemente proporciones molares al menos iguales de óxido de alcoholeno y de amina, aunque se puede usar un exceso de uno de ellos para asegurar que la reacción sea completa. La reacción tiene lugar fácilmente a una temperatura baja, que puede estar comprendida entre la temperatura ambiente y 150°C, en ausencia de catalizador.

Es un requisito esencial de la presente invención que la alcanolamina sea una alcanolamina N,N-disustituída, y que estos sustituyentes sean alcoholos secundarios, o equivalentes a alcoholos secundarios. Se observará que el sustituyente ciclohexilo se corresponde con un sustituyente sec-alcoholo en cuanto que los átomos de carbono unidos al nitrógeno están unidos, ellos mismos, a otros dos átomos de carbono. En otra realización, la alcanolamina sustituída en concreto puede contener un grupo sec-alcoholo y un grupo cicloalcoholo, tal como, por ejemplo, en compuestos como la N-isopropil-N-ciclohexil-etanolamina, N-sec-butil-N-ciclohexil-etanolamina, N-sec-pentil-N-ciclohexil-etanolamina,



N-sec-heptil-N-ciclohexil-etanolamina, N-sec-octil-N-ciclohexil-etanolamina, o similares, y compuestos correspondientes en los que la unidad etanolamino se reemplaza por una unidad alcanolamino de 3 a aproximadamente 8 átomos de carbono.

5

El borato de la alcanolamina sustituida, se prepara de cualquier forma adecuada, y mediante cualquier agente de borilación adecuado. El ácido bórico es un agente de borilación preferido; entre otros, se incluyen los boratos de trialcohilo, en los que los grupos alcoholo contienen preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono cada uno. Cuando se usa este último tipo de agente de borilación, la reacción se efectúa por transesterificación y, por tanto, no hay ninguna ventaja en el uso de boratos de trialcohilo que contengan más de 4 átomos de carbono en cada grupo alcoholo, aunque los boratos de trialcohilo de puntos de ebullición superiores se pueden usar cuando sean satisfactorios y cuando de esta forma se obtengan ventajas. Entre aún otros agentes de borilación se incluyen el ácido alcoholbórico, ácido dialcoholbórico, óxido bórico, complejos de ácido bórico, ácido cicloalcoholbórico, ácido dicalcoholbórico, ácido arilbórico, ácido diarilbórico, o productos de sustitución de los mismos con grupos alcoxi, alcoholo y/o halo.

10

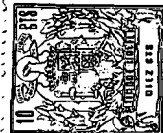
15

20

25

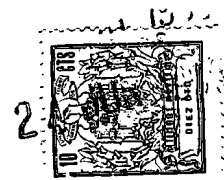
La reacción entre el agente de borilación y la alcanolamina se efectúa de cualquier forma adecuada. Los ortoboratos se forman calentando y agitando los reaccionantes a una temperatura de hasta aproximadamente 100°C y, por tanto, dentro del intervalo de aproximadamente 60 a aproximadamente 100°C cuando se usa ácido bórico. Los metaboratos

30



se forman a temperaturas mayores de 100°C y, por tanto, pueden estar comprendidas entre aproximadamente 100 y aproximadamente 200°C, o más. La temperatura mayor, comprendida entre aproximadamente 100 y aproximadamente 200°C, se usa cuando se emplean boratos de trialcohilo para efectuar la reacción de transesterificación. En uno de los métodos, las reaccionantes se tratan a reflujo en presencia de un disolvente adecuado. Los disolventes que se pueden usar ventajosamente comprenden los hidrocarburos aromáticos, incluyendo benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, cumeno o similares, o mezclas de los mismos. También se pueden usar el n-hexano, n-heptano, n-octano, n-decano, n-dodecano e hidrocarburos clorados. En realidad, se puede usar cualquier disolvente que forme azeotropos con el agua, y que no sea reactivo con el ácido bórico o la alcanolamina. El uso de disolvente se prefiere particularmente cuando se usa ácido bórico como agente de borilación. Cuando se usa un borato de trialcohilo como agente de borilación se puede prescindir del disolvente. Aunque normalmente no se necesita catalizador, se puede usar un catalizador cuando se use el borato de trialcohilo. Entre los catalizadores adecuados se incluyen el sulfato ácido de sodio, sulfato ácido de potasio, óxido de estaño, derivados de polialcohol-titanio, derivados de alcoxi-titanio, trialcohol- y trialcoxi-aluminio. Generalmente, el agente de borilación y la alcanolamina se usan en proporciones molares comprendidas entre aproximadamente 0,3 y 1, y más en particular en proporción molar comprendida aproximadamente entre 0,5 y 1 moles de agente de borilación por cada mol de alcanolamina.

En otro método se incluye en la carga de reacción

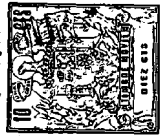


un alcohol, incluyendo alcoholes alifáticos o aromáticos, o mercaptanos, incluyendo mercaptanos aromáticos o alifáticos para satisfacer una o dos de las valencias del boro. Cuando se usa, el alcohol o mercaptano se emplea generalmente en cantidad comprendida entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 2 moles del mismo por cada mol de alcanolamina. Son adecuados cualquiera de los alcoholes alifáticos de la serie del metanol hasta el eicosanol. Entre los alcoholes alifáticos preferidos se incluye el fenol, cresol y xilenol, o cualquiera de los mismos con sustituyentes alcoxi o halo. Entre los mercaptanos preferidos se incluyen el butilmercaptano, pentilmercaptano, hexilmercaptano, heptilmercaptano, octilmercaptano, nonilmercaptano, decilmercaptano, undecilmercaptano y dodecilmercaptano, y tiofenol, tiocresol, y tioxilenol.

Como se ha expuesto antes, la reacción se efectúa fácilmente calentando y tratando a reflujo el agente de borilación y la alcanolamina, con o sin disolvente y/o catalizador, como sea necesario. El reflujo se continúa hasta que se recoge la cantidad requerida de agua, cuando se usa ácido bórico, o de alcohol, cuando se usa borato de trialcohilo. Al completarse la reacción se eliminan por destilación a vacío el disolvente y el alcohol, si están presentes. La alcanolamina borada se recupera en estado líquido, y se usa como tal, o bien, cuando se desee, el producto se puede retener en el disolvente y usarse como tal. En otra alternativa, el producto se puede preparar como solución en un disolvente distinto, y usarse de esta forma.

La estructura del producto borado variará con las

312944



proporciones de reaccionantes empleados, con el agente de borilación concreto, y según que se use o no se use un alcohol o mercaptano extraño. Por ejemplo, cuando se hacen reaccionar 3 proporciones molares de N,N-diciclohexiletanolamina por cada proporción molar de ácido bórico, se cree que se forma el triéster en el que todas las valencias del boro están satisfechas por el radical N,N-diciclohexilamino etoxi formado por liberación de agua. Cuando se hacen reaccionar, a mayor temperatura, proporciones molares iguales de N,N-diciclohexiletanolamina y ácido bórico, se forma el metaborato. Cuando la reacción se efectúa usando un alcohol o mercaptano extraño, además de la alcanolamina, el borato resultante será un borato mixto en el que una o dos de las valencias del boro están satisfechas por la alcanolamina, y la valencia o valencias restantes del boro están satisfechas por el alcohol o mercaptano. Cuando se emplea un borato de trialcoholo como agente de borilación, tiene lugar una transesterificación total o parcial, según las proporciones de los reaccionantes y condiciones de funcionamiento.

Por la discusión anterior puede verse que la estructura exacta del borato puede variar, y también que el producto puede constar de una mezcla de compuestos. Se entiende que para los fines de la presente invención se puede usar cualquiera de los diferentes compuestos de borato antes expuestos, pero que los diferentes aditivos no son necesariamente equivalentes en eficacia con los mismos o distintos sustratos.

Como se ha dicho antes, los aditivos de la presente invención se usan para mejorar las propiedades de

312944



resistencia a la intemperie de sustratos orgánicos sólidos. Aunque no se entiende del todo el mecanismo por el que actúan estos compuestos, estos compuestos sirven para proteger a los sustratos que experimentan oxidación inducida por la luz ultravioleta. Además, estos compuestos poseen propiedades antiestáticas, y propiedades de mejora de la adhesión. Además, los compuestos son eficaces como antioxidantes, y descomponedores de peróxidos, y bactericidas, especialmente para productos petrolíferos. Además, pueden servir como asientos para colorantes en plásticos. Además son fácilmente solubles en la mayoría de los sustratos.

Entre los sustratos normalmente sujetos a exposición a la intemperie se incluyen los plásticos. Además, los aditivos de la presente invención se pueden usar en pinturas, barnices y otros revestimientos.

Entre los plásticos ilustrativos que se establezcan mediante los nuevos compuestos de la presente invención se incluyen las poliolefinas, y particularmente el polietileno, polipropileno, polibutileno, polímeros mixtos de etileno/propileno, polímeros mixtos de etileno/butileno, polímeros mixtos de propileno/butileno, polímeros mixtos de estireno/etileno, polímeros mixtos de estireno/propileno, y similares. Los polímeros sólidos de olefinas tienen multitud de usos, incluyendo aislamientos eléctricos, mobiliario de poco peso para fuera de las casas, toldos, cubiertas de invernaderos, etc. En muchas de estas aplicaciones, el polímero sólido de olefina está expuesto a la luz solar y al aire.

Otro plástico comercial es el poliestireno, que se usa en gran escala en la manufactura de piezas moldeadas.

312944



o mecanizadas para paneles de automóviles, artículos domésticos moldeados, etc. Una desventaja importante del poliestireno es su tendencia al deterioro cuando se expone directamente a la luz solar y al aire durante periodos extensos de tiempo.

5

Otro plástico comercial sujeto a deterioro por exposición a la intemperie se clasifica en términos generales como resinas vinílicas, y se deriva de monómeros tales como cloruro de vinilo, acetato de vinilo, cloruro de vinilideno, y similares. Los plásticos de policloruro de vinilo se usan en muy grande escala. Entre las resinas vinílicas de otros tipos se incluyen los copolímeros de cloruro de vinilo con acrilonitrilo, metacrilonitrilo, cloruro de vinilideno, acrilatos de alcohol, metacrilatos de alcohol, maleatos de alcohol, fumaratos de alcohol, y polibutiral vinílico, y mezclas de los mismos.

10

15

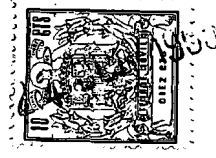
Otros plásticos de uso comercial son textiles, y se incluyen el Nylon (poliamida), Perlon L o Nylon-6 (poliamida), Dacron (ácido tereftálico y etilenglicol), Orlon (poliacrilonitrilo), Dynel (copolímero de acrilonitrilo y cloruro de vinilo), Acrilan (poliacrilonitrilo modificado con acetato de vinilo), Saran (copolímero de cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo) y Rayon. De nuevo, tiene lugar un deterioro debido a la luz ultravioleta y oxidación.

20

Entre los ejemplos ilustrativos de todavía otros polímeros sólidos se incluyen los policarbonatos, resinas fenol-formaldehído, resinas ureaformaldehído, resinas melamina-formaldehído, plásticos acriloides derivados de los acrilatos y metacrilatos de metilo, etilo, y alcoholes superiores, como monómeros usados en la polimerización.

30

312944

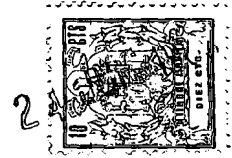


Entre los otros polímeros se incluyen los poliacetales, especialmente poliformaldehidos tales como "Delrin" y "Celcon". Entre todavía otros sustratos se incluyen los revestimientos de base vinílica, acrílica y nitrocelulósica, especialmente el acetato de celulosa, acetato/butirato de celulosa, y etilcelulosa. Todavía otros sustratos son los poliesteres, incluyendo poliesteres lineales o reticulados, poliesteres reforzados o armados, poliesteres estratificados, diversos látex, lacas, resinas alcidias, barnices, aceites secantes, revestimientos que evitan la oxidación, ceras, pulimentadores, otros revestimientos, tintes, pigmentos, colorantes y formulaciones de acabado textil.

Se entiende que el plástico puede ser transformado en cualquier producto acabado que se desee, incluyendo piezas de moldeo, colada, fibras, películas, hojas, varillas, tubería, o cualquier otra forma.

El caucho está compuesto por polímeros de 1,3-dienos conjugados, ya sea como polímero de los mismos, o como copolímeros de los mismos con otros compuestos polimerizables, y los cauchos, tanto naturales como sintéticos, se incluyen como polímeros sólidos en la presente Memoria descriptiva y reivindicaciones. Entre los cauchos sintéticos se incluyen el caucho SBR (copolímero de butadieno y estireno), Buna A (copolímero de butadieno y acrilonitrilo), caucho butilo (copolímero de butadieno e isobutileno), caucho neopreno (polímero de cloropreno), caucho tiokol (polisulfuro), y caucho de silicona. Entre los cauchos naturales se incluyen el caucho de hevea, caucho sin vulcanizar, balata, gutapercha, etc. Es bien sabido que el caucho experimen

312944



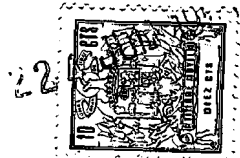
ta normalmente un deterioro debido al oxígeno y exposición directa a la luz solar durante periodos extensos de tiempo.

Se entiende que la presente invención puede usarse en cualquier sustrato orgánico sólido que sea susceptible de deterioro por exposición a la luz ultravioleta, oxidación, calor, u otras condiciones de intemperie.

A menudo es ventajoso utilizar los compuestos de la presente invención en unión de otros aditivos. Por ejemplo, se obtienen resultados particularmente mejorados en la estabilización de plásticos, aparentemente debidos a un efecto sinérgico, cuando el compuesto de la presente invención se usa en mezcla con un antioxidante fenólico, incluyendo particularmente el 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol. Generalmente, otros inhibidores que se pueden usar serán del tipo fenólico o de amina. El inhibidor adicional se puede usar en una concentración comprendida entre aproximadamente 1% y aproximadamente 75% en peso del compuesto de la presente invención, y generalmente se usará en una concentración comprendida entre aproximadamente 0,001 y aproximadamente 3%, y más en particular entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 2% en peso sobre el sustrato.

Según la presente invención, el aditivo se usará en una concentración que proporcione estabilización, la cual dependerá del sustrato concreto. El aditivo se puede usar en concentración tan baja como 0,0001%, hasta tanto como 25%, pero generalmente se usará en concentración comprendida entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 5% en peso sobre el sustrato. El aditivo se incorpora en el sustrato de cualquier manera adecuada. La incorporación en un plástico sólido se consigue fácilmente añadiendo el

312941



aditivo a la mezcla fundida caliente, con agitación, generalmente en un mezclador, extrusor, u otro dispositivo. Cuando se añade a una pintura, el aditivo se incorpora en la pintura por agitación íntima.

5 El aditivo de la presente invención se puede utilizar como tal, o en forma de solución en un disolvente adecuado, incluyendo alcoholes y, particularmente, metanol, etanol, propanol o butanol; hidrocarburos, particularmente bencenos, tolueno, xileno, cumeno y decalina.

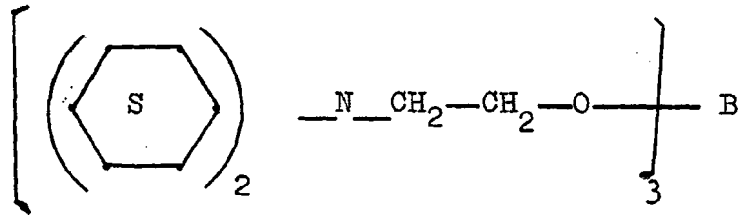
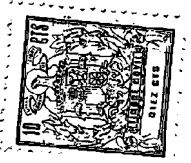
10 Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar más la novedad y utilidad de la presente invención.

EJEMPLO I

Se prepararon varios aditivos diferentes, de la forma siguiente:

15 El aditivo nº 1 se preparó por reacción de 3 moles de N,N-diciclohexiletanolamina por cada mol de ácido bórico. Específicamente, 68,4 g (0,3 moles) de N,N-diciclohexiletanolamina y 6,18 g (0,1 moles) de ácido bórico se trataron a reflujo en presencia de 100 g de benceno, a una
20 temperatura de aproximadamente 85°C, hasta que se recogió un total de 5 cc de agua. Al terminar la reacción se eliminó el benceno por destilación a una temperatura de aproximadamente 170°C, a 0,4 mm Hg de presión absoluta. El producto se recuperó en forma de líquido que tenía un
25 contenido de nitrógeno básico igual a 4,29 meq/g (miliequivalentes/gramo), un índice de ácido de 0,008 meq/g, y un contenido en boro igual a 1,42% en peso. Esto corresponde al contenido teórico de boro igual a 1,58% en peso del compuesto borato de tris-(N,N-diciclohexiletoxi), que tiene
30 la fórmula:

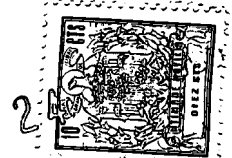
312944



El aditivo nº 2 fue una mezcla de la que se cree que incluía el mismo compuesto que el aditivo nº 1. Esta preparación se hizo tratando a reflujo 67,5 g (0,3 moles) de N,N-diciclohexiletanolamina y 25 g (0,1 moles 10%) de borato de tri-n-butilo, a una temperatura que variaba de 150 a 203°C, hasta que se recogió un total de 20 g de butanol (formándose el butanol por la reacción de transesterificación). El producto de reacción se destiló a una temperatura de aproximadamente 159°C, bajo presión de 1,8 mm Hg absolutos. El producto se recuperó como un líquido que tenía un contenido en boro del 1,72% en peso. Se observará que en esta experiencia se empleó un 10% de exceso de borato de tri-n-butilo, y, sobre la base de que el exceso experimentase quelación durante la reacción, el tanto por ciento de boro del producto mixto de reacción resulta ser, por cálculo, del 1,69% en peso.

El aditivo nº 3 fue el metaborato formado por reacción de N,N-diciclohexiletanolamina y ácido bórico. Esta reacción se efectuó calentando y tratando a reflujo 33,75 g (0,15 moles) de N,N-diciclohexiletanolamina y 9,28 g (0,15 moles) de ácido bórico, en presencia de 100 g de benceno. La temperatura de reacción fue mayor de 90°C, y se recogió un total de 4,9 cc de agua. El producto fue un sólido que tenía un contenido en boro del 4,05% en peso, lo que corresponde al contenido teórico del boro, igual al 4,15% en peso, del metaborato formado por reacción entre

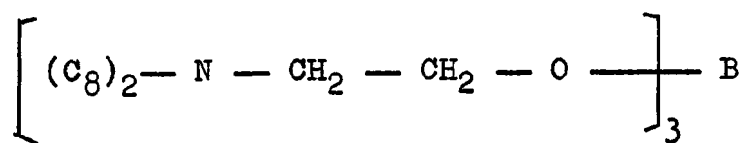
312944



proporciones molares iguales de N,N-diciclohexiletanolamina y ácido bórico.

El aditivo nº 4 se preparó calentando y tratando a reflujo 22,5 g (0,1 moles) de N,N-diciclohexiletanolamina y 8,59 g (0,05 moles) de ácido nonilbórico, en presencia de 50 g de benceno. Se recogió un total de 1,4 cc de agua. El producto se destiló a vacío, a una temperatura de 115°C y 18 mm Hg absolutos. Se consideró que el producto era el N,N-diciclohexiletoxi-diéster del ácido nonilbórico. Por análisis se halló el 1,71% de boro, en peso.

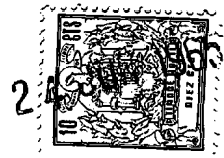
El aditivo nº 5 se preparó calentando y tratando a reflujo 33,7 g (0,118 moles) de N,N-di-(1-metilheptil)-etanolamina y 2,43 g (0,039 moles) de ácido bórico, en 100 g de benceno, a una temperatura de aproximadamente 85°C. Después del término de la reacción y de eliminar el benceno por destilación a vacío, a 145°C y 18 mm Hg absolutos, el producto se recuperó en forma de líquido que tenía un contenido en boro del 1,30% en peso. Esto está de acuerdo con el contenido teórico en boro, igual al 1,25% en peso, del siguiente triéster, que se formaría a partir de 3 moles de la N,N-di-sec-octiletanolamina por cada mol de ácido bórico:



El aditivo nº 6 se preparó calentando y tratando a reflujo N,N-diisopropilpropanolamina, alcohol isoctílico y ácido bórico en proporciones molares de 2:1:1, respectivamente, en presencia de 200 g de benceno. El producto se elaboró de la misma forma que en las preparaciones anteriores.

El aditivo nº 7 se preparó calentando y tratando a reflujo, en presencia de benceno como disolvente, y hasta

312944



que se recogió la cantidad deseada de agua, una mezcla de ácido bórico, N,N-diciclohexilpropanolamina y 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, en proporciones molares de 1:2:1, respectivamente. El producto se elaboró de la forma usual.

5 El aditivo nº 8 se preparó por calentamiento y tratamiento a reflujo, en presencia de benceno como disolvente, y hasta que se completó la reacción, de una mezcla de ácido bórico, N,N-di-sec-hexiletanolamina y butilmercap-tano, en proporciones molares de 1:2:1, respectivamente.

10 El producto, después de ser elaborado de la forma usual, se recupera en estado líquido, y se puede usar como tal o como solución en un disolvente adecuado.

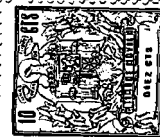
15 Algunos de los aditivos anteriores se sometieron a ensayo en un polipropileno sólido que tenía sustancial-mente las siguientes propiedades:

TABLA I

	Densidad	0,910-0,920
	Indice de refracción, n_D^{25}	1,510
20	Temperatura de deformación térmica con carga de 4,5 atm. con carga de 18 atm.	116°C 66°C
25	Límite aparente de elasticidad a la trac- ción, kg/cm ² (ASTM D-638-58T) (5,1 mm/min.)	330
	Alargamiento total, %	300-400
	Rigidez a la flexión (ASTM D-747-50) (6,8 x 10 ³ atmósferas)	1,8
30	Dureza Shore (ASTM D-676-55T)	74D

El polipropileno se amasó en una amasadora de dos rodillos con calentamiento, de diseño comercial usual,

312944



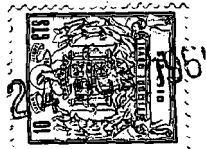
y el aditivo, cuando se empleó, se incorporó en la muestra durante el amasado. Las muestras se prensaron para formar hojas de aproximadamente 0,43 mm de espesor, y se cortaron en forma de placas de dimensiones iguales a aproximadamente 3,5 cm x 3,8 cm. Las placas se insertaron en soportes de plástico, se fijaron sobre un tambor rotatorio, y se expusieron a los rayos de arco de carbono a aproximadamente 52°C. Las muestras se examinaron periódicamente por análisis infrarrojo, para determinar la banda carbonílica en 1715 cm⁻¹, que se indica como "índice de carbonilo". Una intensidad mayor de la banda carbonílica indica mayor concentración de carbonilo (expresada como índice de carbonilo) y, por tanto, un deterioro aumentado.

Una muestra del polipropileno sin inhibidor desarrolló un índice de carbonilo mayor de 1000, al cabo de las 120 horas de exposición. Otra muestra del mismo polipropileno, que contenía 0,15% en peso de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol desarrolló un índice de carbonilo mayor de 1000 al cabo de las 360 horas de exposición.

De la misma forma se evaluó otra muestra del polipropileno sólido, que contenía 1% en peso del aditivo n° 1 y 0,15% en peso de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol. Después de aproximadamente 1600 horas de exposición, el índice de carbonilo no había cambiado respecto al índice original de 165, y después de 1900 horas el índice de carbonilo había aumentado hasta sólo aproximadamente 250. Además, la muestra permanecía todavía transparente, y no había experimentado descoloración.

EJEMPLO II

También se evaluaron las propiedades físicas de



5 algunas muestras de plástico de polipropileno sólido (con y sin aditivo) después del ensayo de exposición descrito en el Ejemplo I. Unas probetas en forma de "pesa de gimnasia" (2,5 cm de anchura, 11,1 cm de longitud y 5,1 mm de espesor, con un cuello de 2,5 cm de longitud y 0,64 cm de anchura) se expusieron a los rayos de arco de carbono, de la forma descrita, y después se evaluaron las propiedades físicas en un aparato universal de pruebas Instron. En el ensayo, la probeta en forma de "pesa de gimnasia" se sujeta firmemente por las partes superior e inferior, y se aplica un esfuerzo descendente de tracción, que produce un alargamiento constante de 5,1 cm/min. se obtienen los siguientes datos: (1) tanto por ciento de alargamiento hasta que tiene lugar la rotura; (2) la resistencia a la tracción, expresada como la fuerza a la que tiene lugar la rotura, en g/cm²; (3) la fuerza de tracción, que es la fuerza, en g/cm², necesaria para realizar el alargamiento continuo después de pasar el límite elástico; y (4) el módulo elástico, que también se expresa en g/cm². Los datos de la tabla siguiente exponen los resultados de tales evaluaciones para: (1) una muestra del polipropileno sin aditivo; y (2) una muestra del polipropileno que contiene 1% en peso del aditivo nº 1 y 0,15% en peso de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol. Los datos se obtuvieron en todos los casos antes de la exposición y después de 480 horas de exposición. La muestra que contenía el aditivo se evaluó también después de 720 horas de exposición.

312944



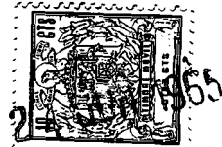
TABLE II

Aditivo	Alargamiento, %			Resistencia a la tracción, g/cm ²			Fuerza de tracción, g/cm ² *			Módulo elástico g/cm ² * x 10 ⁻⁴		
	0	480	720	0	480	720	0	480	720	0	480	720
Ninguno	555	0	0	33.640	0	0	16.870	0	0	5,14	0	0
Nº 1**	503	402	377	31.320	21.440	20.910	17.580	17.960	18.210	5,4	5,20	5,43

* Gramos por centímetro cuadrado

** 1% de aditivo Nº 1 + 0,15% de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol

312944



Por los datos puede verse que la muestra de control no tenía una resistencia a la tracción que se pudiera medir, y era incapaz de alargamiento después de una exposición de 480 horas. En contraste, la muestra que contenía el aditivo N° 1 conservaba todavía una parte considerable de estas propiedades físicas convenientes, incluso después de 720 horas de exposición.

EJEMPLO III

Se evaluó también el aditivo n° 5 en otra muestra de polipropileno sólido, de la misma forma descrita anteriormente. Esta muestra, después de una exposición de 1080 horas, tenía un índice de carbonilo de tan sólo 183. Además, la muestra permaneció todavía transparente, y no experimentó descoloración.

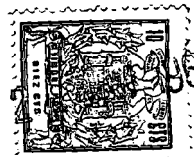
EJEMPLO IV

El plástico de este Ejemplo es un polietileno sólido, del tipo de alta densidad, vendido en el comercio por Celanese Corporation of America bajo el nombre registrado de Fortiflex. Unas muestras, con y sin aditivos, se cortaron en forma de placas, y se evaluaron de la forma antes descrita. Después de 624 horas de exposición, el índice de carbonilo de una muestra de este polietileno sin inhibidor aumentó desde 28 hasta 855. En contraste, otra muestra del polietileno que contenía 1% en peso del aditivo n° 3 no desarrolló un índice de carbonilo superior a 800 durante un periodo de tiempo considerablemente mayor.

EJEMPLO V

El aditivo n° 4, cuando se incorporó en concentración del 1% en peso en un poliestireno, sirvió para inhibir el deterioro del poliestireno por exposición a la

312944



intemperie.

EJEMPLO VI

5 El aditivo nº 6 se incorporó en un plástico de policloruro de vinilo, fundiendo parcialmente el plástico e incorporando el aditivo en la mezcla fundida caliente, en concentración del 1% en peso. Se retardó sustancialmente el deterioro del plástico de policloruro de vinilo debido a la luz ultravioleta.

10 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 15 de mayo de 1964, bajo el número 367.854, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

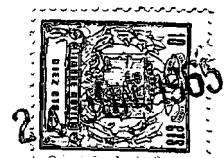
15 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un método de mejorar las propiedades de resistencia a la intemperie de un substrato orgánico sólido, que comprende incorporar al mismo un borato de una alcanolamina seleccionada del grupo que consta de N,N - di - sec-
20 alcohol- alcanolamina y N,N-di-ciclo-alcohol-alcanolamina.

2.- El método de la reivindicación 1, en el que se incorpora un borato de N,N - di-ciclohexil-etanolamina al substrato orgánico.

25 3.- El método de la reivindicación 1, en el que se incorpora un borato de N,N-di-sec-octil-etanolamina al substrato orgánico.

392044



4.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que se incorpora el borato al substrato orgánico en una concentración dentro del margen de 0,0001% a 25% en peso, preferiblemente dentro del margen de 0,01 a 5% en peso del substrato orgánico.

5.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que se incorpora el borato a un plástico de poliolefina.

6.- El método de la reivindicación 5, en el que se incorpora el borato a un plástico de polietileno o de polipropileno.

7.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que se incorpora el borato a un plástico de poliestireno.

8.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que se incorpora el borato a un plástico de policloruro de vinilo.

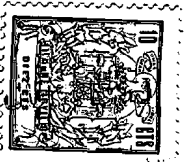
9.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por incorporar al substrato orgánico una mezcla que contiene el aditivo y una cantidad de un inhibidor fenólico dentro del margen de 0,01 a 2% en peso del substrato.

10.- Un método de mejorar las propiedades de resistencia a la intemperie de un substrato orgánico sólido.

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

312944

24



Esta Memoria consta de veinticuatro hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

P. A.

24 JUN 1965

Alberio de Elizalde
Por Poderes



312944

BG/-

M ew