



Case 2003 A/GC 62 CIP/CIP 3-D

732584

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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR MATERIALES ORGANICOS", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY, A.G., residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

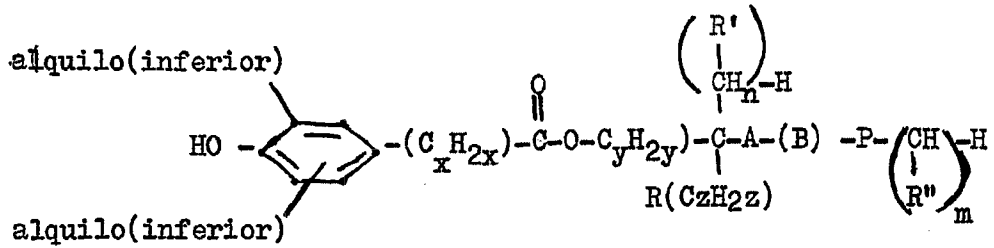
Este invento se refiere a la estabilización de material orgánico normalmente sometido a deterioro, especialmente a causa de la oxidación. En particular, el invento se refiere a ésteres de polioles que contienen un grupo alquilhidroxifenílico y que son valiosos para la estabilización de material orgánico, especialmente de poliolefinas.

5.

Más específicamente, el invento atañe a un método de estabilizar material orgánico, sometido normalmente a deterioro, con una cantidad eficaz de un éster de la fórmula I



siguiente:

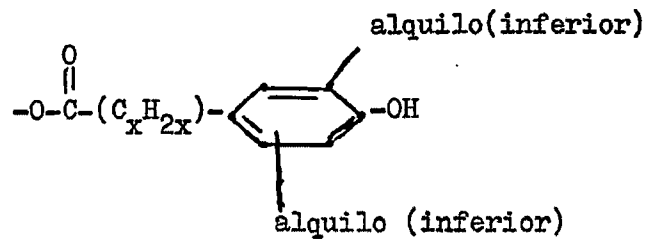


5.

(I)

en la que R es hidrógeno, hidroxilo, alcanciloxilo y el grupo:

10.

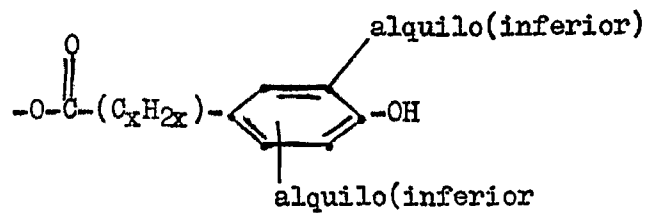


15.

cada uno de los símbolos R' y R'' es hidroxilo, alcanciloxilo o el grupo

7

20.

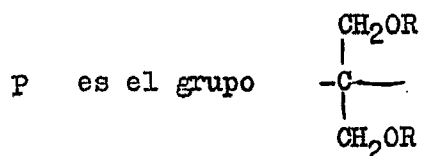




- \underline{x} tiene el valor de 1 a 6, inclusive,
cada uno de los símbolos \underline{y} , \underline{z} , \underline{n} y \underline{m} , independientemente,
tiene un valor de 0 a 6 inclusive, uno por lo menos de los
símbolos \underline{y} , \underline{z} , \underline{n} y \underline{m} tiene un valor distinto de 0 y la
suma de \underline{n} y \underline{m} no es mayor de 6 y es por lo menos 1 cuando
5. R es hidrógeno, mientras que la suma de \underline{y} y \underline{z} es 1 por
lo menos cuando R es distinto de hidrógeno;
A es el grupo $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$

10. en $(B)_s$, B es el grupo $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OR} \\ | \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2- \\ | \\ \text{CH}_2\text{OR} \end{array} \right]$ y \underline{s} tiene un

15. valor de 0 o 1; y



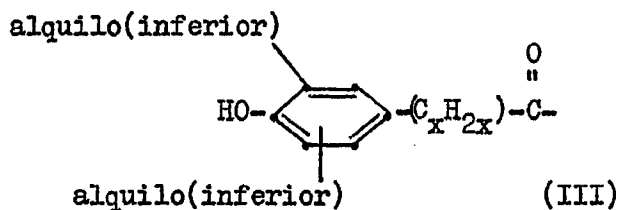
20. En los compuestos preferidos de este invento,
R, R' y R'' representan el grupo



La tabla que sigue, en la que se aplican a la fórmula II alcanpolioles típicos, aclara aún más la naturaleza de estos polioles. Los polioles específicos que aquí se exponen son meramente representativos y no implican limitación.

5.	alcanpoliol	y	z	m	n	R''	B
	di-pentaeritritol	1	1	1	1	-OH	0
	tri-pentaeritritol	1	1	1	1	-OH	1

Los compuestos de este invento son monoésteres y poliésteres de tales alcanpolioles y uno por lo menos de tales grupos de éster comprende la fracción molecular acídica:



15. donde x tiene un valor de 1 a 6, y preferentemente de 2.

Cada uno de los restantes grupos hidroxílicos del alcanpoliol particular puede estar no esterificado, esterificado por el grupo acídico de la fórmula III o esterificado por grupos alcanofílicos de 1 a 20 átomos de carbono.



Los compuestos preferidos de este invento incluyen los compuestos plenamente esterificados en que todos los átomos de hidrógeno en todos los grupos hidroxílicos de estos polioles están reemplazados por el grupo fenólico representado por la fórmula III.

5.

Compuestos especialmente preferidos son el dipentaeritritol-hexaquis-[3-(3',5'-di-tercibutil-4'-hidroxifenil)propionato] y el tripentaeritritol-octaquis-[3-(4',5'-di-tercibutil-4'-hidroxifenil)propionato].

10.

Con la expresión "alquilo" y derivados de ella como "alquileno" o "alcanoilo" se entiende, cuando se usan aquí, un grupo que contiene una cadena de hidrocarburo recta o ramificada, con 1 a 20 átomos de carbono, inclusive. Representantes de tales grupos alquílicos son por tanto metilo, etilo, propilo, butilo, butilo terciario, octilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, octadecilo, eicosilo y análogos.

15.

Cuando la expresión "alquilo" está calificada aquí con la designación "(inferior)", se entiende un hidrocarburo de cadena recta o ramificada con 1 a unos 6 átomos de carbono.

20.

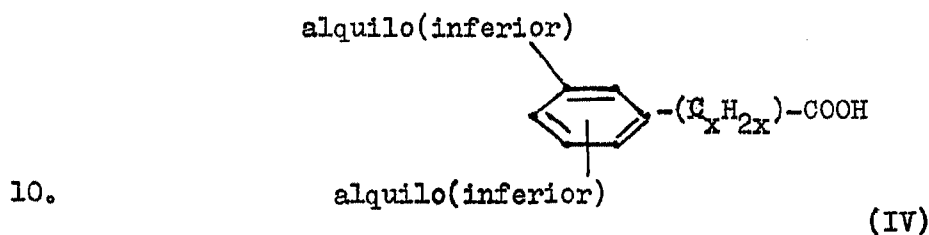
Se observará que la fracción molecular di-alquilo(inferior)-fenólica en la fórmula I presenta por lo menos un grupo de alquilo(inferior) en una posición orto respecto al grupo hidroxílico. El otro grupo alquílico(inferior) está: (a) en la otra posición orto respecto al grupo hidroxílico; o (b) meta respecto al grupo hidroxílico y para respecto al primer grupo alquílico(inferior). Aunque no están limitados así, estos grupos alquílicos(inferiores) son de preferencia grupos ramificados, tales como butilo terciario. No obstante

25.



se contemplan claramente otras disposiciones, tales como por ejemplo una fracción molecular 3-tercibutil-6-metil-p-fenólica.

5. Los compuestos de este invento pueden prepararse por los procedimientos usuales de esterificación, a partir de un alcohol apropiado y un ácido de la fórmula:



o un haluro de ácido, un anhídrido de ácido o un anhídrido mixto del mismo.

15. De igual modo, los nuevos ésteres de este invento pueden prepararse por los métodos convencionales de transesterificación.

20. Los ésteres mixtos de este invento se preparan preferentemente a partir de los ésteres parciales de ácido alcanoico del poliol particular, por ulterior esterificación, parcial o completa, con un ácido de la fórmula IV o un derivado reactivo del mismo, tal como su cloruro o anhídrido de ácido. Alternativamente, un glicol parcialmente esterificado por la fracción molecular acílica de la fórmula III puede esterificarse ulteriormente por medio de ácido alcanoico o un derivado de éste.



- Los materiales que se estabilizan conforme a este invento incluyen las substancias poliméricas orgánicas sintéticas como las resinas de vinilo formadas por la polimerización de haluros de vinilo o por la copolimerización de haluros de vinilo con compuestos polimerizables insaturados, por ejemplo ésteres de vinilo, ácidos alfa,beta-insaturados, ésteres alfa,beta-insaturados, cetonas alfa,beta-insaturadas, aldehidos alfa,beta-insaturados e hidrocarburos insaturados, tales como los butadienos y el estireno; poli-alfa-olefinas, tales como el polietileno, el polipropileno, el polibutileno, el poliisopreno y análogos, con inclusión de copolímeros de poli-alfa-olefinas; poliuretanos tales como los que se preparan a partir de policoles y poliisocianatos orgánicos; poliamidas tales como la adipamida de polihexametileno; poliésteres tales como los tereftalatos de polimetileno; policarbonatos; poliacetoles; poliestireno; óxido de polietileno; y copolímeros tales como los de poliestireno de gran impacto que contienen copolímeros de butadieno y estireno, y los formados por la copolimerización de acrilonitrilo, butadieno y/o estireno. Otros materiales estabilizados según este invento incluyen aceite lubricante del tipo de éster alifático, por ejemplo acetato de di-(2-etilhexilo), tetracaproato de pentaeritritol y análogos; aceites de origen animal y vegetal, por ejemplo aceite de linaza, grasa, sebo, manteca de cerdo, aceite de cacahuete, aceite de hígado de bacalao, aceite de ricino, aceite de palma, aceite de maiz, aceite de semilla de algodón y análogos; material hidrocarburo tal como las cicloolefinas, la gasolina, tanto natural como sintética, el aceite para Diesel, el aceite mine-



ral, el aceite combustible o fuel-oil, flúidos cortantes, ceras, resinas y análogos; ácidos grasos; jabones; etc.

Los materiales preferidos que se estabilizan conforme a este invento son las poliolefinas, en especial el polipropileno.

5.

En general, los estabilizadores de este invento se emplean en cantidad de un 0,005% a un 10% en peso de la composición estabilizada. Una gama particularmente ventajosa para las poliolefinas tales como el polipropileno es de un 0,05% a un 5%, y en especial de un 0,1% a un 1%.

10.

Los estabilizadores de este invento pueden usarse solos o en combinación con otros estabilizadores o materiales aditivos. También pueden usarse con los estabilizadores de este invento absorbedores de la luz ultravioleta, materiales colorantes, tintes, pigmentos y agentes queladores de metal.

15.

En esta memoria, el término "estabilización" incluye protección no solamente contra la oxidación por degradación, sino también protección contra el deterioro causado por efectos térmicos o por la luz.

20.

Los ejemplos que siguen ilustran el invento pero no lo limitan; las partes se entiende en peso, a menos que se indique otra cosa, y las temperaturas están anotadas en grados centígrados. La relación entre partes en peso y volúmenes es la de los gramos a los centímetros cúbicos.



EJEMPLO 1

Preparación de ésteres

Se barre con nitrógeno el recipiente para la reacción y se le carga con 7,63 partes de dipentaeritritol y 50 volúmenes de sulfóxido de dimetilo. Se calienta esta mezcla a unos 80°C y se la agita hasta que se produce la disolución completa. Después de enfriar hasta 50°C, se añaden 0,177 partes de hidruro lítico y se aplica una purga de nitrógeno, mientras se agita continuamente. Una vez ha remitido la espuma, se añaden 58,5 partes de metil-3-(3',5'-di-tercibutil-4'-hidroxifenil)-propionato y se evácu el sistema a 20 mm. Con aplicación de este vacío, se agita la mezcla y se la calienta a 85-90°C por 1 3/4 horas.

Luego se elimina la porción principal del disolvente en un periodo de 2 horas, a 90-100°C y con presión de 12 mm. Después de aumentar la temperatura hasta 120-130°C y de reducir gradualmente el vacío hasta 0,3-0,5 en un periodo de 3 horas, se elimina el resto del disolvente y se completa la reacción. Una vez parcialmente enfriada la mezcla reaccional hasta la temperatura ambiente, pero estando todavía móvil, se la neutraliza con 1,2 volúmenes de ácido acético glacial. Se elimina el exceso del éster de partida destilando por ebullición en vacío a 120-140°C/0,05 mm. La ulterior purificación del producto de la reacción se efectúa pasando una solución bencénica del residuo por una columna de adsorbente (gel de sílice), lavando con una cantidad adicional del mismo disolvente, para eliminar las



impurezas coloreadas, y eluyendo finalmente el producto con una mezcla de benceno y cloroformo en la proporción de 1:1. Después de eliminar el disolvente, se obtiene un producto prácticamente puro, que es un vidrio de punto de fusión 70-80°C.

5. Siguiendo en esencia el mismo procedimiento que se ha descrito antes, puede obtenerse tripentaeritritol-octaquis-[3-(3',5'-di-tercibutil-4'-hidroxifenil)propionato] por sustitución de la 7,63 partes de dipentaeritritol por 11,17 partes de tripentaeritritol.

10. EJEMPLO 2

Estabilización de polipropileno

- Polvo de polipropileno inestabilizado (Hércules PROFAX 6501) se combina a fondo, respectivamente, con 0,5% en peso de dipentaeritritol-hexaquis-[3-(3',5'-di-tercibutil-4'-hidroxifenil)-propionato] y 0,5% en peso de tripentaeritritol-octaquis-[3-(3',5'-di-tercibutil-4'-hidroxifenil)-propionato], hecho según el Ejemplo 1. Los materiales combinados se muelen cada uno en un molino de dos rodillos, a 182°C y durante 5 minutos; transcurrido este tiempo, se saca cada composición en lámina del molino y se la deja enfriar.
- 15.
- 20.

- Las láminas de polipropileno molido se cortan luego en trozos pequeños y se comprimen durante 7 minutos en una prensa hidráulica, a 218°C y con 140 atmósferas de presión. La lámina resultante, de 0,6 mm de espesor, se ensaya a continuación respecto a la resistencia al envejecimiento acelerado,
- 25.



en una estufa de tiro forzado y a 149°C. El tiempo de fallo se anota cuando la pieza en examen se vuelve frágil y se agrieta.

5. El polipropileno que contiene 0,5% de dipentaeritritol-hexaquis-[3-(3',5'-di-tercibutil-4'-hidroxifenil)-propionato] no falla hasta las 1220 horas. El polipropileno que contiene 0,5% de tripentaeritritol-octaquis-[3-(3',5'-di-tercibutil-4'-hidroxifenil)-propionato] no falla hasta las 590 horas. En cambio, el polipropileno inestabilizado se
10. deteriore al cabo de 3 horas solamente.

EJEMPLO 3

Estabilización de ciclohexeno

- Se hacen dos composiciones añadiendo, respectivamente, 0,001% en peso de dipentaeritritol-hexaquis-[3-(3',5'-
15. -di-tercibutil-4'-hidroxifenil)-propionato] y 0,001% en peso de tripentaeritritol-octaquis-[3-(3',5'-di-tercibutil-4'-hidroxifenil)-propionato], preparado por el procedimiento del
20. Ejemplo 1, a ciclohexeno recién destilado (exento de peróxidos). Las soluciones ciclohexénicas se depositan en una camisa de vidrio, que se encierra en un bombo de acero inoxidable tal como el descrito en el método de ensayo patrón
- D525-49 de la American Society for Testing Materials. Se pone el bombo a presión de 100 psi con oxígeno, a la temperatura ambiente, y se le coloca en un baño de agua hirviente, a
25. 100°C. Se registra continuamente la presión con el tiempo, hasta que se produce una caída brusca en la presión de oxígeno.



no (punto de ruptura). El tiempo en minutos desde el inicio del ensayo hasta el "punto de ruptura" se considera como el período de inducción.

5. El ciclohexeno que contiene 0,001% de dipentaeritritol-hexaquis-[3-(3',5'-di-tercibutil-4'-hidroxifenil)-propionato] no falla hasta los 81 minutos. El ciclohexeno que contiene 0,001% de tripentaeritritol-octaquis-[3-(3',5'-di-tercibutil-4'-hidroxifenil)-propionato] no falla hasta los 93 minutos. En cambio, el ciclohexeno inestabilizado
10. falla en 29 minutos solamente.

EJEMPLO 4

Estabilización de aceite mineral

- Se hacen dos composiciones añadiendo, respectivamente, 0,1% en peso de dipentaeritritol-hexaquis-[3-(3',5'-di-tercibutil-4'-hidroxifenil)-propionato] y 0,1% en peso de tripentaeritritol-octaquis-[3-(3',5'-di-tercibutil-4'-hidroxifenil)-propionato] a aceite mineral blanco (Esso Primol 355). 10 gramos de estas composiciones se cargan, a la temperatura ambiente, en un matraz de ensayo de oxidación Sligh, que está lleno de oxígeno y cerrado con manómetro de mercurio. Se calienta el matraz a 150°C en un baño de aceite y se sigue manométricamente con el tiempo la presión del sistema. El tiempo de fallo se toma como el número de horas para que la presión de oxígeno descienda a 300 mm por debajo de la presión máxima alcanzada durante la equi-
- 15.
- 20.
- 25.



libración de temperatura del sistema.

- El aceite mineral que contiene 0,1% de dipentaeritritol-hexaquis-[3-(3',5'-di-tercibutil-4'-hidroxifenil)-propionato] no falla hasta transcurridas 9,0 horas. El
5. aceite mineral que contiene tripentaeritritol-octaquis-[3-(3',5'-di-tercibutil-4'-hidroxifenil)-propionato] no falla hasta transcurridas 9,6 horas. En cambio, el aceite mineral inestabilizado fallas en 2,3 horas solamente.



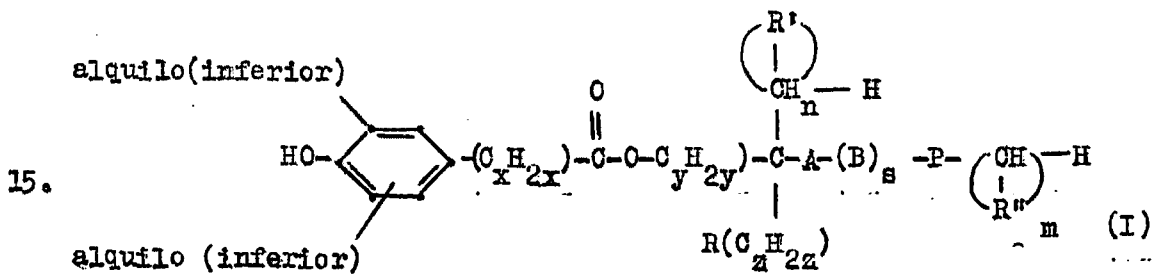
N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda de patente estadounidense N° 502.587 del 22 de octubre de 1965.

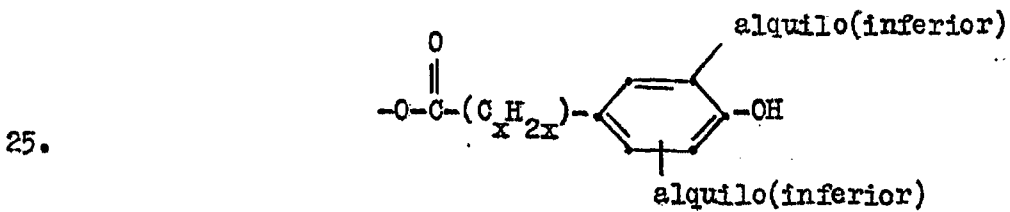
5.

1. Un procedimiento para estabilizar materiales orgánicos, sometidos normalmente a deterioro, caracterizado por incorporarse a ellos una cantidad estabilizadora de un éster de la fórmula

10.



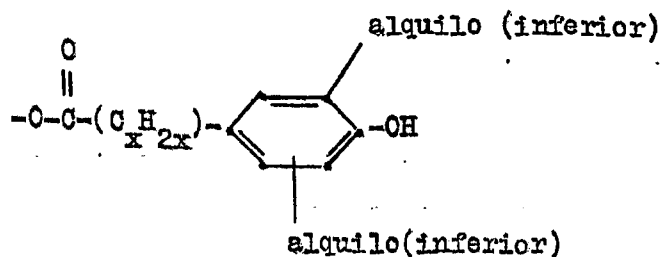
20. donde R es hidrógeno, hidroxilo, alcanoiloxilo o el grupo:





cada uno de los símbolos R' y R'' es hidroxilo, alcanciloxilo o el grupo

5.

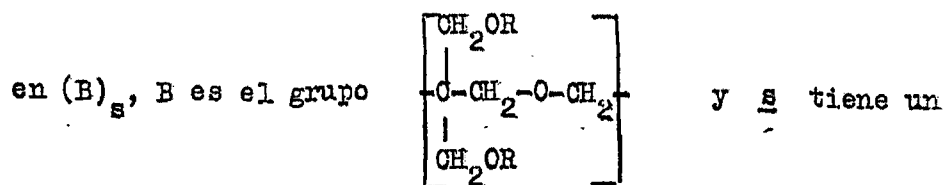


\underline{x} tiene un valor de 1 a 6, inclusive,

cada uno de los símbolos \underline{y} , \underline{z} , \underline{n} y \underline{m} , independientemente,

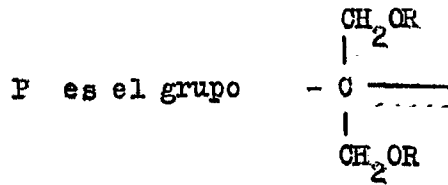
15. tiene un valor de 0 a 6, inclusive, uno por lo menos de los símbolos \underline{y} , \underline{z} , \underline{n} y \underline{m} tiene un valor distinto de 0 y la suma de \underline{n} y \underline{m} no es mayor de 6 y es por lo menos 1 cuando R es hidrógeno, mientras la suma de \underline{y} y \underline{z} es por lo menos 1 cuando R es distinto de hidrógeno;

20. λ es el grupo $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$



25.

un valor de 0 a 1; y



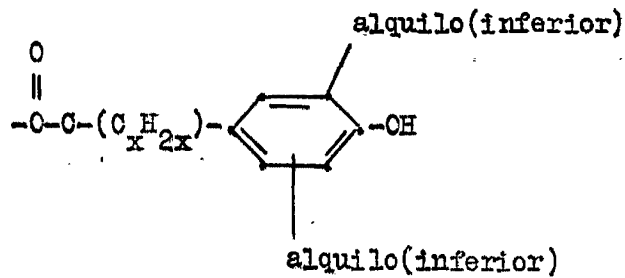
5.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el estabilizador de la fórmula I y, z, n y m tienen el valor de 1.

10.

3. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que en el estabilizador de la fórmula I R, R' y R'' representan

15.



20.

y x tiene un valor de 1 a 6, inclusive.

25.

4. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, para estabilizar polipropileno contra el deterioro oxidativo, caracterizado por incorporarse a él 0,05 a 5% en peso de un estabilizador de la fórmula I según la reivindicación 1.



5. Un procedimiento para estabilizar materiales orgánicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria
5. descriptiva que consta de 18 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 21 de octubre de 1966.

p. a.

JAIME ISERN
F. A.

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ