



AGO. 1967

3 3 4 7 0 6

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 & Brünig,
de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M) - Hoechst (República Federal Alemana), por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA ESTABILIZACION DE POLIMEROS DE OLEFINAS".

Memoria descriptiva

5 Las poliolefinas, bajo la acción del oxígeno del aire, experimentan una degradación por oxidación la cual es acelerada considerablemente a temperaturas elevadas o en presencia de luz. Por esta degradación se empeoran considerablemente las propiedades mecánicas, en especial la resistencia a la rotura, la extensibilidad y la tenacidad y, con ello, el valor de utilización de los cuerpos conformados, fabricados a partir de las poliolefinas.

10 Con el fin de impedir o de retardar tales fenómenos de degradación ha sido ya propuesto el empleo de ciertos compuestos orgánicos, por ejemplo, aminas aromáticas y fenoles, como estabilizadores para poliolefinas. La mayoría de los estabilizadores, sin embargo, tienen diversos inconvenientes.



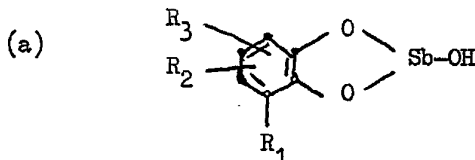
15

nientes los cuales limitan, de manera muy considerable en ciertos casos, la utilidad de los mismos. Así, los compuestos de la clase de las aminas aromáticas, por ejemplo, la 4,4'-diamino-difenilamina o los derivados de la fenil-beta-naftilamina son, en principio, estabilizadores muy buenos; pero tienen el grave inconveniente de que falsean fuertemente el color y, por lo común, poseen una toxicidad más o menos grande. Los derivados fenólicos son inferiores a las aminas aromáticas en cuanto a su efecto estabilizador y, en presencia de aire y de luz, a consecuencia de su fácil conversión en estructuras quínoides, tienden asimismo al falseamiento del color.

20

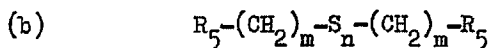
25

Se ha descubierto ahora que los homopolímeros y los copolímeros de olefinas pueden estabilizarse contra la degradación por la luz y el color, empleando como estabilizadores 0,005 a 5% en peso, referido al polímero, de una mezcla de un compuesto de la fórmula general



30

y 0,005 a 5% de un compuesto sulfurado de la fórmula general



35

pudiendo en la fórmula (a) ser R₁ un átomo de hidrógeno, de cloro o de bromo o un grupo -OH, R₂ un grupo alcoholo con 1 a 18, preferiblemente 4 a 9, átomos de carbono, o un átomo de halógeno, R₃ un átomo de hidrógeno, un grupo alcoholo con 1 a 5 átomos de carbono, preferiblemente el grupo butilo terciario, o el grupo -COO.R₄, significando R₄ un resto alifático con 1 a 20, preferiblemente 12 a 18, átomos de carbono, y significando en la fórmula (b) n un número entero de 1 a 4, m un número entero de 1 a 19, preferiblemente de 1 a 4, R₅ un grupo CH₃ o un grupo -COO.R₆ y R₆ un resto alcoholo con 1 a 18, preferiblemente 12 a 18, átomos de car-

40



bono, y pudiendo ascender la proporción de la mezcla de los componentes (a) y (b) entre sí a 1:9 hasta 9:1.

45 Aun cuando los compuestos de antimonio correspondientes a la fórmula (a) empleados como uno de los componentes de la combinación estabilizadora de acuerdo con el invento, así como los compuestos de azufre correspondientes a la fórmula (b), poseen de por sí, en parte, sólo una acción estabilizadora ligera, es sorprendente que, en la combinación de (a) y (b) se obtenga una notable acción estabilizadora.

50 La especial ventaja del empleo, de acuerdo con el invento, de los compuestos de antimonio de la fórmula (a) frente a los estabilizadores fenólicos conocidos, reside en la elevada termoestabilidad de los compuestos de antimonio. Estos compuestos no poseen punto de fusión, sino que se descomponen en esencia sólo a temperaturas superiores a 270°. Los compuestos de antimonio, por tanto, a las altas temperaturas de elaboración
55 usuales de las poliolefinas no desarrollan molestias por olor ni falsean el color, en contraste con los estabilizadores fenólicos conocidos que, a consecuencia de su conversión al estado quínicoide, falsean el color del polímero.

60 Otra importante ventaja reside en la insolubilidad de los compuestos de antimonio en el agua, y, en parte, en disolventes orgánicos. Por consiguiente, esta clase de estabilizadores es apropiada de modo especial para la estabilización de plásticos que hayan de ponerse en contacto con agua o con disolventes orgánicos, por ejemplo, botellas desechables o de un solo uso que hayan de contener leche, aceites y similares; para
65 artículos de uso doméstico, y piezas de máquinas lavadoras y de lavadoras de vajilla que hayan de ponerse en contacto con lejías de lavado, para tubos de agua caliente, bidones y para plásticos poliolefinicos que hayan de emplearse al aire libre.

70 Como poliolefinas a estabilizar de acuerdo con el invento entran en consideración las que contienen átomos de carbono terciario, preferiblemente polipropileno y polibutileno. También pueden estabilizarse de acuerdo con el invento las poliolefinas, como el polietileno de alta presión o el polietileno de baja presión que, a consecuencia de reacciones secundarias, contengan cadenas laterales.



75 Los compuestos de antimonio empleados de acuerdo con el invento como
componente (a) del estabilizador pueden prepararse por reacción de polifeno-
les, por ejemplo pirocatequina, alcoholpirocatequina, cloropirocatequina,
pirogalol, alcoholpirogalol o ésteres de ácido gálico, con antimoniltartrato
80 de potasio en agua hirviente. En algunos casos es también ventajoso hacer
reaccionar los polifenoles con cloruro de antimonio-(III).

Como compuestos del tipo a) se emplean en especial de acuerdo con el
invento:

2-hidroxi-4,5-benzo-1,3,2-dioxaestibenol

2-hidroxi-4,5-benzo-8-butilo terc.-1,3,2-dioxaestibenol

85 2-hidroxi-4,5-benzo-6,8-di-butilo terc. -1,3,2-dioxaestibenol

2-hidroxi-4,5-benzo-8-cloro-1,3,2-dioxaestibenol

2-hidroxi-4,5-benzo-6-hidroxi-1,3,2-dioxaestibenol

2-hidroxi-4,5-benzo-7,9-di-butilo terc.-1,3,2-dioxaestibenol

2-hidroxi-4,5-benzo-6-hidroxi-8-carboxipropil-1,3,2-dioxaestibenol

90 2-hidroxi-4,5-benzo-6-hidroxi-8-carboxidodecil-1,3,2-dioxaestibenol

Se prefieren de ellos de modo especial:

2-hidroxi-4,5-benzo-1,3,2-dioxaestibenol

2-hidroxi-4,5-benzo-6-hidroxi-1,3,2-dioxaestibenol

2-hidroxi-4,5-benzo-6-hidroxi-8-carboxidodecil-1,3,2-dioxaestibenol

95 Como compuestos de azufre (b) a emplear de acuerdo con el invento cita-
remos en especial los siguientes:

sulfuro de di-(octadecilo).

disulfuro de di-(dodecilo)

disulfuro de di-(octadecilo)

100 Trisulfuro de di-(octadecilo)

Tetrasulfuro de di-(octadecilo)

Tio-di-(acetato dodecílico)

Tio-di-(propionato dodecílico)

Tio-di-(propionato octadecílico)

105 Tio-di-(undecilato butílico)

Ditio-di-(acetato dodecílico)

Ditio-di-(propionato octílico)

Ditio-di-(propionato dodecílico)

Ditio-di-(propionato octadecílico)



- 110 Ditio-di-(butirato dodecílico)
- Ditio-di-(undecilato butílico)
- Tritio-di-(acetato dodecílico)
- Tritio-di-(propionato dodecílico)
- Tetratio-di-(acetato dodecílico)
- 115 Tetratio-di-(acetato octadecílico)
- Tetratio-di-(butirato octílico)

Se prefiere emplear de ellos:

- Disulfuro de di-(octadecilo)
- Tetrasulfuro de di-(dodecilo)
- 120 Tio-di-(propionato dodecílico)
- Tio-di-(propionato octadecílico)
- Ditio-di-(acetato dodecílico)

La incorporación del estabilizador en la poliolefina a estabilizar se realiza, bien introduciendo, con agitación, el compuesto de antimonio sólido insoluble en disolventes orgánicos en el polvo de poliolefina, o bien la incorporación puede llevarse a cabo a través de una mezcla de mucho estabilizador y poca poliolefina. Para este último objeto se mezcla una solución concentrada del estabilizador en su disolvente de bajo punto de ebullición, por ejemplo acetona o cloruro de metileno, con una pequeña cantidad del producto de polimerización pulverulento a estabilizar en una relación tal que la mezcla, después de evaporar el disolvente, contenga aproximadamente 30 a 40% del agente estabilizador en peso.

Con esta forma de trabajo se obtiene un polvo seco que, del modo habitual, puede incorporarse en el polímero a estabilizar para obtener la deseada concentración de la masa acabada en agente de estabilización. Naturalmente, el estabilizador puede también ser incorporado durante la fabricación del producto de la polimerización o durante su elaboración subsiguiente. Esta forma de trabajo tiene la ventaja especial de que el polímero es protegido, ya en un momento temprano, es decir, todavía durante los procesos de fabricación o de elaboración, contra la influencia de la luz y del oxígeno del aire, en especial a temperaturas altas.

También es posible incorporar en las poliolefinas el estabilizador junto con otros agentes conocidos de protección contra el envejecimiento, pigmentos u otras adiciones usuales para mejorar la elaboración.



145 Las poliolefinas estabilizadas de acuerdo con el invento pueden ser elaboradas de acuerdo con los métodos de conformación conocidos, por ejemplo, los procedimientos de prensado, moldeo por inyección y el de extrusión, para obtener cuerpos conformados.

Ejemplos

150 Una solución al 1% en acetona de los estabilizadores o mezclas de estabilizadores indicados en las tablas siguientes se mezcló con polvo de polipropileno en una relación cuantitativa tal que la concentración de estabilizador calculada sobre el polipropileno ascendió a 0,5% en peso.

155 El polvo de polipropileno estabilizado fué secado a 50° en el vacío y, luego, comprimido para formar placas redondas de 120 mm. de diámetro y 1 mm. de grueso. Algunos de los compuestos, por ejemplo, el 2-hidroxi-4,5-benzo-1,3,2-dioxastibenol y el 2-hidroxi-4,5-benzo-6-hidroxi-1,3,2-dioxastibenol, fueron completamente insolubles en los disolventes orgánicos usuales y, por tanto, debieron incorporarse en estado sólido.

160 Condiciones de prensado: Temperatura, 200°; presión de contacto durante 10 minutos a 5-10 atm.man., presión de comprensión durante 2 minutos a 100 atm.man.

165 De cada placa se troquelaron varias tiras de prueba, cada una de 10 mm. de anchura y 100 mm. de largo, se suspendieron libremente en un armario de secado y se acondicionaron a 140° con acceso de aire. Como medida de la estabilidad al calor se determinó el tiempo de fragilización. Bajo "tiempo de fragilización" se entiende el tiempo, en días, después del cual las tiras de prueba guardadas a 140°, se rompen al doblarlas en 180° o muestran el comienzo de una desintegración especial en polvo, característica del polipropileno.

170

En las Tablas siguientes se recopilan los resultados de los ensayos:



55. 1967

Tabla 1 (ensayos comparativos)

Ensayo Nº	Estabilizadores	Conc. en peso %	Tiempo de fra- gilización en días, 140°
175	1 Disulfuro de di-(octadecilo)	0,5	2
	2 Tetrasulfuro de di-(octadecilo)	0,5	7
	3 Tio-di-(propionato laurílico)	0,5	2
	4 Ditio-di-(acetato octadecílico)	0,5	2
180	5 Ditio-di-(undecilato butílico)	0,5	3
	6 Tritio-di-(acetato octadecílico)	0,5	5
	7 Tetratio-di-(acetato dodecílico)	0,5	7
	8 2-hidroxi-4,5-benzo-1,3,2-dioxaestibenol	0,5	1
185	9 2-hidroxi-4,5-benzo-8-butilo terc.-1,3,2-dioxaestibenol	0,5	1
	10 2-hidroxi-4,5-benzo-6-hidroxi-1,3,2-dioxaestibenol	0,5	1
	11 2-hidroxi-4,5-benzo-6-hidroxi-8-butilo terc.-1,3,2-dioxaestibenol	0,5	2
190	12 2-hidroxi-4,5-benzo-6-hidroxi-8-carboxidodecilo-1,3,2-dioxaestibenol	0,5	6



1967

Tabla 2

Ensayo N°	Combinación de estabilizadores (según el invento)	Conc.en peso %	Tiempo de fragilización, días a 140°
195	13 2-hidroxi-4,5-benzo-1,3,2-dioxaestibenol Disulfuro de di-(octadecilo)	0,25 0,25	25
200	14 2-hidroxi-4,5-benzo-1,3,2-dioxaestibenol Tetrasulfuro de di-(octadecilo)	0,25 0,25	34
	15 2-hidroxi-4,5-benzo-1,3,2-dioxaestibenol Tio-di-(propionato laurílico)	0,25 0,25	27
205	16 2-hidroxi-4,5-benzo-8-butilo terc.-1,3,2-dioxa- estibenol Tritio-di-(acetato octadecílico)	0,25 0,25	29
	17 2-hidroxi-4,5-benzo-6-hidroxi-1,3,2-dioxaestibe- nol Disulfuro de di-(octadecilo)	0,25 0,25	33
210	18 2-hidroxi-4,5-benzo-6-hidroxi-1,3,2-dioxaestibenol Ditio-di-(undecilato butílico)	0,25 0,25	28
	19 2-hidroxi-4,5-benzo-6-hidroxi-8-butilo terc.- 1,3,2-dioxaestibenol Tetratio-di-(acetato dodecílico)	0,25 0,25	36
215	20 2-hidroxi-4,5-benzo-6-hidroxi-8-carboxidodecil- 1,3,2-dioxaestibenol Disulfuro de di-(octadecilo)	0,25 0,25	37
	21 2-hidroxi-4,5-benzo-6-hidroxi-8-carboxidodecil- 1,3,2-dioxaestibenol Tio-di-(propionato laurílico)	0,25 0,25	31
220	22 2-hidroxi-4,5-benzo-6-hidroxi-8-carboxidodecil- 1,3,2-dioxaestibenol Ditio-di-(acetato dodecílico)	0,25 0,25	32

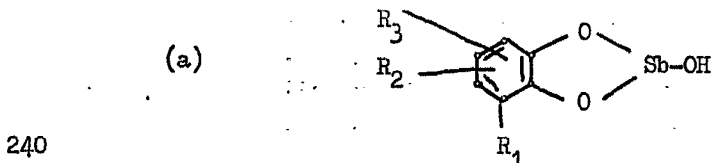
Como resalta de los ensayos comparativos de la Tabla 1, tanto los compues-
tos de azufre como los de antimonio, por sí solos, sólo muestran una escasa
actividad propia. Sin embargo si, de acuerdo con el invento, se emplean mez-
clas de los compuestos de azufre y antimonio (ensayos 13 a 22), aparece un
aumento inesperado del tiempo de estabilización.

Esta solicitud corresponde a la presentada en Alemania el 21 de Diciem-
bre de 1.965, bajo el número F 47 977 IVc/39b, se acoge a los beneficios del
artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial y del artículo 4º
del Convenio de la Unión.

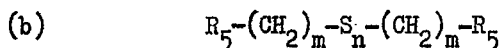


REIVINDICACIONES

235 1). Procedimiento para la estabilización de poliolefinas contra la degradación por luz y calor, caracterizado porque como estabilizadores se emplea una mezcla de 0,005 a 5% en peso, referido al polímero, de un compuesto de la fórmula general

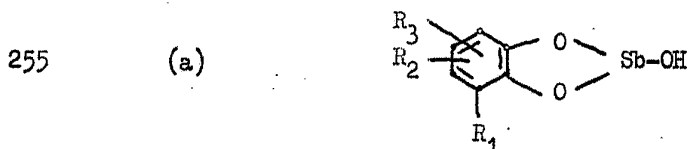


y 0,005 a 5% en peso de un compuesto de la fórmula general

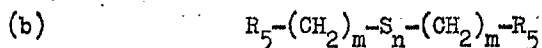


245 significando R_1 un átomo de hidrógeno, de cloro o de bromo o un grupo -OH, R_2 un resto alcohilo con 1 a 18 átomos de carbono o un átomo de halógeno, R_3 un átomo de hidrógeno, un resto alcohilo con 1 a 5 átomos de carbono o el grupo -COO. R_4 , significando R_4 un resto alifático con 1 a 20 átomos de carbono, R_5 un grupo metilo o un grupo -COO. R_6 , significando R_6 un resto alcohilo con 1 a 18 átomos de carbono, n un número entero de 1 a 4, y m un número entero de 1 a 19, y pudiendo ascender la relación de mezcla de 250 los componentes (a) y (b) a 1:9 hasta 9:1.

2). Procedimiento de preparación de una mezcla poliolefínica estabilizada, caracterizada porque consiste en una poliolefina y 0,005 a 5% en peso, referido a la poliolefina, de cada uno de un compuesto de la fórmula general



y



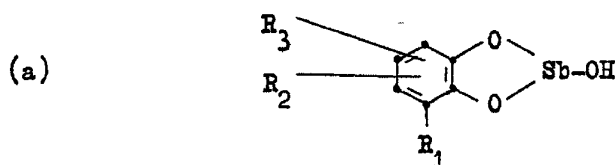


REIVINDICACIONES

235

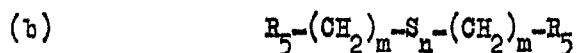
1). Procedimiento para la estabilización de poliolefinas contra la degradación por luz y calor, caracterizado porque como estabilizadores se emplea una mezcla de 0,005 a 5% en peso, referido al polímero, de un compuesto de la fórmula general

240



y 0,005 a 5% en peso de un compuesto de la fórmula general

245



250

significando R₁ un átomo de hidrógeno, de cloro o de bromo o un grupo -OH, R₂ un resto alcohilo con 1 a 18 átomos de carbono o un átomo de halógeno, R₃ un átomo de hidrógeno, un resto alcohilo con 1 a 5 átomos de carbono o el grupo -COO.R₄; significando R₄ un resto alifático con 1 a 20 átomos de carbono, R₅ un grupo metilo o un grupo -COO.R₆; significando R₆ un resto alcohilo con 1 a 18 átomos de carbono, n un número entero de 1 a 4, y m un número entero de 1 a 19, y pudiendo ascender la relación de mezcla de los componentes (a) y (b) a 1:9 hasta 9:1.

2). "PROCEDIMIENTO PARA LA ESTABILIZACION DE POLIMEROS DE OLEFINAS".

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

Madrid, 20 de Diciembre de 1.966