



1967

3 3 5 5 6 0

335560

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

a favor de:

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

"PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR POLIÉTEROS DE OLEFINAS".

Memoria descriptiva

Bajo la acción del oxígeno del aire, las poliolefinas experimentan por oxidación una desintegración que es acelerada considerablemente por las elevadas temperaturas o en presencia de luz. Dicha desintegración empeora la ductilidad y la tenacidad, y por tanto el valor práctico, de los artículos moldeados obtenidos con dichas poliolefinas.

Para impedir y respectivamente demorar tales fenómenos de desintegración, se propuso ya emplear como estabilizadores de las poliolefinas compuestos orgánicos, por ejemplo aminas y fenoles aromáticos.

Sin embargo, la mayoría de los estabilizadores tienen distintos inconvenientes que limitan a veces muy considerablemente su posibilidad de empleo. Así, los compuestos de la clase de las aminas aromáticas, por ejem



OCT. 1967

335560

15

plo los derivados de 4,4'-diaminodifenilamina y respectivamente de fenil-beta-naftilamina, son muy buenos estabilizadores, a pesar de lo cual tienen el gran inconveniente de que, a elevadas temperaturas, cambian mucho de color y en la mayoría de los casos revelan una toxicidad más o menos grande. Los derivados del fenol son inferiores a las aminas aromáticas en su efecto de estabilización y, en presencia de aire y de luz, tienden también a cambiar de color a consecuencia de su fácil transformación en estructuras quinónicas.

20

Ahora bien, se ha descubierto que pueden estabilizarse contra la desintegración por la luz y el calor los homopolímeros y copolímeros de olefinas empleando como estabilizadores un 0,1 a 5% en peso, referido al polímero, de un compuesto de antimonio de la fórmula general,

25



30

donde representa R_1 , R_2 y R_3 restos de alquilo iguales o distintos con 6-20 átomos de carbono, y preferentemente 12-18 átomos de carbono, o el grupo $-(CH_2)_n - COO.R_4$ n un número entero comprendido entre 1 y 12, preferentemente entre 1 y 4, R_4 un resto de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, y preferentemente de 12 a 18 átomos de carbono, y R_5 , R_6 y R_7 átomos de hidrógeno o restos de alquilo con 1 a 18, y preferentemente de 12 a 18, átomos de carbono y Ar representa un anillo de fenilo o de naftalina.

35

Los compuestos de antimonio de las fórmulas I y II revelan un alto efecto de estabilización en las poliolefinas. Este efecto de estabilización resultó extraordinariamente sorprendente porque, por ejemplo los conocidos ésteres de ácido tio-dialcánico solos son poco activos y no proporcionan buenos efectos de estabilización sino en combinación con compuestos fenólicos

40

335560



1967

45

50

55

60

65

70

75

Los tio-compuestos de antimonio empleados como estabilizadores según la invención ofrecen sobre los ésteres de ácido tiodipropiónico la ventaja de que - probablemente por razones estéricas - pueden extraerse menos fácilmente de la poliolefina. Así, por ejemplo, se estabilizaron dos placas de ensayo, cada una con un 1% en peso de éster trioctadecílico de ácido tritioantimonioso y respectivamente éster di-octadecílico de ácido tiodipropiónico, y se extrajeron las placas de ensayo con cloruro de metileno en un aparato "Soxlet". Se concentraron los extractos y se examinaron los residuos. Se comprobó así que el éster di-octadecílico del ácido tio-dipropiónico había sido separado por disolución de la placa de ensayo, mientras que, por otra parte, en la muestra estabilizada con éster tri-octadecílico de ácido tritio-antimonioso no pudo demostrarse en el extracto antimonio alguno.

Otro importante punto para el efecto de estabilización es la tolerabilidad entre el estabilizador y el polímero. Así, por ejemplo, en los compuestos de la fórmula I, es ventajoso elegir con un pequeño n lo más grande posible el resto R_4 e inversamente.

Como poliolefinas para estabilizar según la invención son de considerar las que contienen átomos terciarios de carbono, y preferentemente el polipropileno y el polibuteno. También las poliolefinas que, como el polietileno de alta presión o el polietileno de baja presión, contiene más o menos cadenas laterales a consecuencia de reacciones secundarias, pueden ser estabilizadas según la invención.

Como ésteres de ácido antimonioso conteniendo azufre y susceptibles de empleo según la invención, mencionáanse especialmente:

- Ester tri-octílico de ácido tritio-antimonioso,
- Ester tri-dodecílico de ácido tritio-antimonioso,
- Ester tri-hexadecílico de ácido tritio-antimonioso,
- Ester tri-octadecílico de ácido tritio-antimonioso,
- Ester tri-(4-dodecil-fenílico) de ácido tritio-antimonioso,
- Tri-(acetato dodecílico) de ácido tritio-antimonioso,
- Tri-(propionato octadecílico) de ácido tritio-antimonioso,
- Tri-(butirato octílico) de ácido tritio-antimonioso.

La obtención de los tio-compuestos de antimonio empleados como esta-



335560

bilizadores según la invención se verifica de manera conocida, por ejemplo por transformación de óxido de antimonio-III o de cloruro de antimonio-III con mercaptanos, tiofenol, alquiltiofenol, tionaftol o ésteres de ácido mercapto-alcánico.

80 La mezcla del estabilizador con las poliolefinas para estabilizar puede realizarse de la mejor manera si se introduce, mezclando cada vez una gran cantidad de estabilizador en poca poliolefina. Con este fin, se
85 mezcla una solución concentrada del estabilizador en un disolvente de bajo punto de ebullición, por ejemplo acetona o cloruro de metileno, con una pequeña cantidad del producto de polimerización en polvo para estabilizar, en una proporción tal que la mezcla, una vez evaporado el disolvente, contenga un 30 a 40% en peso de agente de estabilización.

90 Por este procedimiento, se obtiene un polvo seco que puede ser incorporado de la manera corriente al polímero para estabilizar, para obtener la concentración deseada del agente de estabilización en la masa acabada. Naturalmente, el estabilizador puede también ser incorporado también durante la obtención de los productos de polimerización y respectivamente durante su tratamiento ulterior. Este procedimiento ofrece la ventaja especial de que el polímero es protegido precozmente, es decir todavía durante el
95 proceso de obtención y respectivamente durante su tratamiento ulterior de la influencia de la luz y del oxígeno del aire, especialmente a elevadas temperaturas.

100 También es posible incorporar a las poliolefinas el estabilizador juntamente con otros conocidos agentes de protección contra el envejecimiento, pigmentos o adiciones corrientes para mejorar su posibilidad de elaboración.

Las poliolefinas estabilizadas de este modo pueden ser elaboradas en cuerpos moldeados por procedimientos conocidos de conformación, por ejemplo por procedimiento de prensado, de inyección y de extrusión.

105 Ejemplos

Se mezcló una solución acetónica de los estabilizadores indicados en las Tablas siguientes con polipropileno en polvo en una relación de mezcla tal que la concentración de estabilizador, referida al polipropileno, era del 1,0% en peso. Se secó en vacío a 50° C el polipropileno en polvo estabilizado y se prensó luego en placas redondas (de un diámetro de 120 mm.)
110 de 1 mm de espesor.



1967

335560

Condiciones de prensado: Temperatura 200° C, 10 minutos de presión de contacto de 5 a 10 atmósferas relativas, 2 minutos de presión de prensado de 100 atmósferas relativas. De cada placa se cortaron con troquel varias tiras de ensayo, cada una de una anchura de 10 mm y una longitud de 100 mm, se colgaron libremente en un armario secador y se templaron a 140° C con acceso de aire. Como medida de la estabilidad térmica, se determinó el tiempo de fragilidad. Por tiempo de fragilidad se entiende el tiempo en días después del cual las tiras de ensayo almacenadas a 140° C se rompen al ser dobladas a 180, y respectivamente revelan el comienzo de la desintegración en polvo característica especialmente del polipropileno.

115
120
125
130
135
140
145

| Ensayo n° | Estabilizador | Concentr. (% en peso) | Tiempo de fragilidad en días a 140° C. |
|-----------|---|-----------------------|--|
| 1 | Ester tri-octílico de ácido tritio-antimonioso | 1 | 22 |
| 2 | Ester tri-dodecílico de ácido tritio-antimonioso | 1 | 39 |
| 3 | Ester tri-hexadecílico de ácido tritio-antimonioso | 1 | 41 |
| 4 | Ester tri-octadecílico de ácido tritio-antimonioso | 1 | 43 |
| 5 | Ester tri-(-dodecil-fenílico) de ácido tritio-antimonioso | 1 | 19 |
| 6 | Tri-(acetato dodecílico) de ácido tritio-antimonioso | 1 | 34 |
| 7 | Tri-(propionato octadecílico) de ácido tritio-antimonioso | 1 | 37 |
| 8 | Tri-(butirato octílico) de ácido tritio-antimonioso | 1 | 37 |

Esta solicitud corresponde a la presentada en Alemania el día 15 de Enero de 1.966, bajo el número F 48 174 IVc/39b, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4° del Convenio de la Unión.

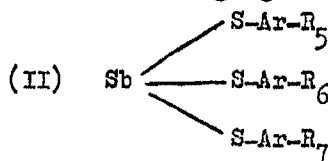
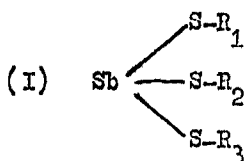
REIVINDICACIONES

1). Procedimiento para estabilizar poliolefinas contra la desintegración por la luz y el calor, caracterizado por emplearse como estabilizador un 0,1 - 5% en peso, referido a la poliolefina, de un tioéster de ácido antimonioso de la fórmula general

150



335560



155

donde representan R_1 , R_2 y R_3 restos de alquilo iguales o distintos con 6 o 20 átomos de carbono, preferentemente de 12 a 18 átomos de carbono, o el grupo $-(CH_2)_n-COO.R_4$, n es un número entero comprendido entre 1 y 12, preferentemente entre 1 y 4, R_4 un resto de alquilo con 1 a 20 átomos de hidrógeno preferentemente de 12 a 18 átomos de carbono, R_5 , R_6 y R_7 átomos de carbono o restos de alquilo con 1-18, preferentemente 12 a 18, átomos de carbono y Ar un anillo de fenilo o de naftalina.

160

2). "PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR POLIMEROS DE OLEFINAS".

Esta Memoria consta de seis hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 12 de Enero de 1967