

345330



15 y 50. Así, hasta aquí, no ha sido posible hacer un uso amplio de polipropileno para aplicaciones generales en las operaciones de hilado en estado de fusión como no fuera sometiendo el polipropileno para aplicaciones generales a costosos procesos que reducen el peso molecular, es decir que aumentan el flujo de fusión, del polipropileno mismo. Además, no ha sido generalmente posible, hasta aquí, aumentar el flujo de fusión del polipropileno sin perjudicar hasta cierto punto la estabilidad térmica a largo plazo de dicho polímero.

20 Se ha hecho ahora la muy sorprendente comprobación de que una combinación de dos materiales específicos, añadida al polipropileno, no sólo aumenta el flujo de fusión hasta el grado deseado que hace adecuado el polipropileno para las operaciones de hilado en estado de fusión, sino que, al
25 propio tiempo, mejora efectivamente la estabilidad térmica a largo plazo del polímero.

Se ha comprobado por la presente invención que el polipropileno es modificado y mejorado de la manera anteriormente descrita añadiéndole una cantidad eficaz de 4,6-di(4-
30 hidroxí-3,5-di-terciobutilfenoxi)-2-octiltio-1,3,5-triacina (llamada a continuación "triacina") con una cantidad eficaz de cuando menos una sal de ácido graso monocarboxílico, saturado o sin saturar, de los metales del Grupo I y II con
35 12 a 24, y preferiblemente 16 a 22 inclusive, átomos de carbono por molécula. Son metales preferidos el Ca, Mg, Ba, Sr y Be. Son ejemplos de sales de ácidos grasos que pueden ser usadas el laurato de sodio, el miristato de bario, el palmítato de potasio, el estearato de calcio, el araquidato de sodio, el behenato de cinc, el lignocerato de cadmio, el
40 oleato de litio, el cetoleato de magnesio, el selacoleato de estroncio, y sus mezclas. Así, el procedimiento de la pre-



45 presente invención comprende la incorporación de los compuestos anteriormente mencionados al polipropileno de una manera tan íntima que dichos compuestos son dispersados en el polipropileno, produciendo con ello los resultados de la invención.

 La composición de la presente invención es una mezcla de los dos materiales a que se hace referencia anteriormente.

50 La presente invención se refiere también al polipropileno que contiene la composición de la presente invención, mencionada anteriormente.

55 El polipropileno de la presente invención es adecuado para ser hilado en estado de fusión o ser conformado de otro modo en fibras y las fibras obtenidas con el polipropileno de la presente invención pueden ser tejidas, elaboradas en género de punto o en terciopelo para la fabricación de géneros tejidos, como por ejemplo tapicerías, o de artículos aterciopelados, como por ejemplo alfombras.

60 Un objeto de la presente invención es el de aumentar el flujo de fusión del polipropileno para aplicaciones generales, mejorar al propio tiempo la estabilidad térmica a largo plazo de dicho polipropileno y crear una composición para conseguir dicha modificación de flujo de fusión y de
65 estabilidad térmica.

 Según la presente invención, puede emplearse cualquier polipropileno, pero, generalmente, se prefiere polipropileno de un flujo de fusión, como el determinado por el procedimiento ASTM anteriormente mencionado, de 3,5 a 5.

70 El polipropileno conveniente para la presente invención puede ser obtenido en el comercio o ser producido por cualquiera de varios procedimientos clásicos, bien conocidos en la especialidad. La triacina y las sales de ácidos



75 grados de la presente invención pueden ser mezclados con el polipropileno separadamente, o en combinación como mezcla separada del polipropileno, de cualquier manera clásica conocida en la especialidad. Un resultado deseado actualmente de la mezcla es el de que la triacina y la sal o sales de ácidos grasos sean dispersados íntimamente en el polipropileno. Los procedimientos de mezcla adecuados comprenden el 80 mezclar en seco los distintos componentes, obtener una o más soluciones de la triacina y/o de las sales de ácidos grasos y mezclar las soluciones con el polipropileno en forma líquida o en solución, mezclar en estado de fusión la triacina y/o 85 las sales de ácidos grasos separadamente o en combinación con el polipropileno fundido, a temperaturas que no son esencialmente deletéreas ni para el polipropileno, la triacina, la sal de ácido graso ni para los resultados de la invención. Un procedimiento de mezcla preferido en la actualidad es el 90 de hacer soluciones de triacina y de sales de ácidos grasos y mezclar las soluciones con el polipropileno a temperatura ambiente o a temperatura elevada durante cierto tiempo, para obtener una mezcla íntima. Un Plastógrafo Brabender clásico u otro dispositivo mecánico agitador similar es adecuado para ser usado según la presente invención. 95

La triacina y/o la sal de ácido graso de la presente invención puede ser transformada en un barro empleando cualquier disolvente inerte a los productos disueltos y al polipropileno y no perjudicial para los resultados de la invención. Los disolventes adecuados incluyen la acetona, el 100 benceno, el acetato de etilo, el ciclohexano, el metilciclo pentano, el pentano-n y el alcohol metílico.

La triacina y cada sal de ácido graso empleadas pueden ser usadas en el polipropileno en cantidades variables dentro de amplios límites, siendo las cantidades las 105

345330



110 generalmente eficaces para obtener los resultados mejorados de la presente invención de un mayor flujo en estado de fusión y de una estabilidad térmica mejorada. Generalmente, la triacina y cada sal de ácido graso serán empleadas en una cantidad de aproximadamente 0,01 hasta 1, y preferiblemente entre aproximadamente 0,03 y 0,5% en peso, referido al peso total del polipropileno para modificar.

115 La composición modificada de la presente invención comprende una mezcla de la triacina y de cuando menos una de las sales de ácido graso. La composición puede ser obtenida mezclando con el propileno estos componentes de cualquier manera clásica como las expuestas anteriormente con referencia a la mezcla de la triacina, etc. y que incluye la mezcla en seco y la mezcla en solución, en la que uno o ambos componentes se encuentran en solución en un adecuado disolvente inerte, y la mezcla en estado de fusión en que uno o más de dichos componentes se encuentra en estado de fusión, pero a una temperatura inferior a aquella a la cual se produce una importante degradación de cualquiera de los componentes. Generalmente, la triacina y las sales de ácido graso pueden ser mezcladas fácilmente en solución usando uno o más de los disolventes mencionados anteriormente con referencia a la mezcla de dichos materiales con polipropileno.

125
130 La composición modificadora de la presente invención puede existir separadamente del polipropileno y, en tal existencia separada, es útil como composición modificadora que, añadida al polipropileno, aumenta el flujo de fusión de dicho polipropileno y mejora al propio tiempo su estabilidad térmica a largo plazo.

135 La composición modificadora de la presente invención, cuando existe separadamente del polipropileno, consiste esencialmente en un 25 - 75% en peso aproximadamente de

345330

14 NOV



triacina, estando constituido el resto esencialmente por una o más de las sales de ácido graso de la presente invención.

140

El polipropileno modificado y estabilizado de la presente invención comprende polipropileno que lleva incorporada - y preferiblemente mezclada íntimamente - la composición modificadora de la presente invención. La composición de polipropileno de la presente invención contiene la triacina y una o más sales de ácido graso, cada una en la cantidad expuesta a continuación con respecto a la incorporación de dichos materiales en el polipropileno.

145

150

El procedimiento de la presente invención, el polipropileno estabilizado y la composición modificadora de la presente invención pueden emplear cada uno aditivos adicionales del polipropileno mientras los resultados mejorados de la presente invención no resulten afectados. Por ejemplo, pueden usarse estabilizadores clásicos adicionales contra todo efecto térmico, ultravioleta u otro degradante, así como rellenos, pigmentos colorantes, agentes de espumación y similares. Los tioésteres que pueden ser usados son los siguientes :

155

160

dilauriltiodipropionato, laurilesteariltiodipropionato, hexiltetracosiltiodipropionato, octiltetradeciltiodiacetato, heptilheptadeciltiodiheptanoato y diéster 1-lauril-8-estearílico de ácido 4-tiaoctanodíoico y diéster 1-hexil-10-tetracosílico de ácido 3-tiadecanodioico. También pueden emplearse ésteres de fosfito, como por ejemplo isobutilfosfito, etilfosfito, ciclohexilfosfito, fenilfosfito, tridecilmfosfito, 1-naftilfosfito, dioctilfosfito, ciclohexildecilmfosfito, difenilfosfito y didecilmfosfito.

165

Puede emplearse un vehículo inerte como sílice o tierra de diatomeas, como agente para aumentar el volumen y favorecer la dispersión de la triacina y de la sal de ácido graso.

345330



170

E J E M P L O I

Se usó en tres distintas tandas polipropileno pre-
parado con un catalizador de cloruro de dietilaluminio modi-
ficado con hidrógeno $TiCl_3 \cdot 1/3 AlCl_3$ y de un flujo de fusión
de aproximadamente 4 (ASTM D1238-62T, Condición I). En cada
175 tanda, se incorporó al polipropileno un 0,1% en peso de es-
tearato de calcio y un 0,1% en peso de dilauriltiodipropionato,
referidos ambos al peso total del polipropileno, mezclando
los dos aditivos en acetona y luego incorporándole a la mez-
cla de acetona polipropileno en polvo. En las tres tandas,
180 se incorporó un 0,1% en peso, referido al peso total del po-
lipropileno de tres distintos antioxidantes, cada anticxidante
en una porción separada de polipropileno. Cada antioxidante
fué mezclado o disuelto en acetona y la mezcla de acetona
fué añadida agitando al polipropileno. La agitación de las
185 mezclas en el polipropileno fué realizada mecánicamente y
previa evaporación del disolvente de acetona con agitación,
mezclándose las mezclas de polímero y aditivo en un Plastó-
grafo Brabender durante 10 minutos bajo atmósfera de nitró-
geno a $190^\circ - 215^\circ C.$ y empleando una velocidad de agitación
190 de 60 r.p.m.

Cada una de las tres porciones de polipropileno
que contenían un distinto antioxidante fué ensayada para de-
terminar el cambio de flujo de fusión del polipropileno y la
estabilidad térmica a largo plazo del polipropileno.

195 La disminución de la viscosidad en estado de fusión
fué determinada mediante un procedimiento de estabilidad en
plastógrafo que implicaba una elaboración adicional en un
Plastógrafo Brabender en contacto con aire, a $200^\circ - 215^\circ C.$
y a 50 r.p.m., para determinar el tiempo requerido para una
200 caída de momento de torsión de 500 metros-gramo. Los resul-



tados de los ensayos, llamados estabilidad en plastógrafo, están indicados en forma de porcentaje del área teórica bajo la curva momento de torsión/tiempo si no se había producido degradación alguna del polipropileno. En otras palabras, la
205 estabilidad en plastógrafo, en porcentaje, es el área bajo la curva momento de torsión/tiempo dividida por esa misma área, suponiéndose ausencia de pérdida en el momento de torsión, y multiplicándose por 100 el resultado de dicha división.

210 La estabilidad en plastógrafo constituye una indicación del cambio del flujo en estado de fusión y un bajo valor de la estabilidad en plastógrafo indica el aumento deseado del flujo de fusión para el hilado en estado de fusión.

La estabilidad térmica a largo plazo del polipropileno fué determinada moldeando cada una de las muestras mezcladas en una hoja de 0,5 mm. a 217° C. Luego, la hoja de cada muestra fué cortada en 5 tiras de 0,6 x 4,4 cm. y las cinco tiras de cada una de las tres muestras fué colocada en un
215 horno de aire de tiro forzado a 150° C. Las tiras fueron inspeccionadas periódicamente a simple vista y toda grieta, mancha o disgregación de las tiras fué clasificada como un
220 fallo de la tira particular. Las tiras fueron calentadas hasta que todas las cinco tiras de cada una de las tres muestras habían fallado, registrándose el tiempo requerido para el
225 fallo de cada tira. Se calculó luego la estabilidad a largo plazo de cada muestra sin tener en cuenta la primera y última tiras de cada muestra que había fallado y sacando la media del tiempo que habían tardado en fallar las tres tiras restantes de cada muestra. Cuanto más largo dicho tiempo, mas
230 elevada era la estabilidad en horno y, por tanto, mayor la indicación de una buena estabilidad a largo plazo.

Los resultados de dichos ensayos son los siguientes:

345330



T A B L A I

| 235 | Muestra | Antioxidante | Estabilidad en plastógrafo, % | Estabilidad a largo plazo, tiempo medio de fallo para el 2º 3º y 4º ejemplar en fallar, días |
|-----|------------------|--|----------------------------------|--|
| 240 | 1 | 2,6-di-terciobutilo- 4-metilfenol | 24 | 2 |
| | 2 | 1,1,3-tris(2-metil-4- hidroxi-5-terciobutil- fenil)butano | 75 | 10 |
| 245 | (inven- ción) | 4,6-di(4-hidroxi-3,5- di-terciobutilfenoxi)- 2,2-octiltio-1,3,5- triacina | 33 | 19 |

250 Por los datos anteriores de la tanda 3, puede ver-
 ser que la combinación de la triacina de la presente inven-
 ción ha proporcionado una buena estabilidad a largo plazo.
 La combinación de propiedades de un flujo de fusión relati-
 vamente elevado (estabilidad en plastógrafo relativamente
 baja) y la elevada estabilidad a largo plazo no se consiguen
 empleando otros antioxidantes más clásicos, como puede verse
 255 por las tandas 1 y 2.

E J E M P L O II

260 Se repiten las tandas 1 a 3 del Ejemplo I usando
 el mismo procedimiento del Ejemplo I, excepto en que no está
 presente dilauriltiodipropionato alguno. Los resultados ob-
 tenidos son similares a los indicados en la Tabla I.

E J E M P L O III

265 Se repiten las tandas 1 a 3 del Ejemplo I usando
 el mismo procedimiento del Ejemplo I, excepto en que se em-
 plea en cada tanda también un 0,1% en peso de dioctilfosfito.
 Los resultados obtenidos son similares a los indicados en la
 Tabla I.



LA NDA

EJEMPLO IV

270 Se mezclan a temperatura ambiente una solución al 1% en peso de la triacina de la presente invención en acetona y una mezcla al 1% en peso de estearato de calcio en acetona, para obtener una sola mezcla en acetona que contiene un 1% en peso de la triacina y un 1% en peso del estearato de calcio.

275 A continuación, se calienta esta mezcla combinada agitando para evaporar la acetona. Después de eliminar la acetona, el residuo que queda está constituido esencialmente por una mezcla al 50/50 de la triacina de la presente invención y de estearato de calcio.

280 Esta mezcla de triacina y de estearato de calcio representa la composición modificadora de la presente invención y puede ser usada como adición a polipropileno para aumentar tanto el flujo en estado de fusión como la estabilidad térmica a largo plazo de dicho polipropileno.

285 Todo aquello que sea accesorio en la realización del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificaciones y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas utilizadas en la ejecución de la invención, deberán tomarse como de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor convengan en tanto no alteren fundamentalmente las particularidades características.

290

La entidad solicitante se reserva el derecho de obtención de los oportunos Certificados de Adición complementarios por aquellas mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pudiera aconsejar la práctica.

N O T A :



295 Descrita suficientemente la naturaleza y alcance
de la presente invención, así como la forma en que la mis-
ma puede ser llevada a la práctica, se reivindican a títu-
lo privativo las siguientes particularidades característi-
cas, sobre las cuales ha de recaer la concesión del privi-
300 legio de PATENTE DE INVENCION que se solicita.

1).- Procedimiento para modificar las propiedades
del polipropileno mediante preparación de una composición
que aumenta la estabilidad térmica y el flujo en estado de
fusión del polipropileno al que es añadida, c a r a c t e -
305 r i z a d o por el hecho de mezclarse 4,6-di(4-hidroxi-3,5-
di-terciobutilfenoxi)-2-octiltio-1,3,5-triacina con cuando
menos una sal de ácido graso monocarboxílico, saturado o sin
saturar, de un metal del Grupo I o II del Sistema Periódico,
teniendo dicha sal de 12 a 24 átomos de carbono por molécula.

310 2).- Procedimiento según la reivindicación 1), ca-
racterizado por el hecho de que la 4,6-di(4-hidroxi-3,5-di-
terciobutilfenoxi)-2-octiltio-1,3,5-triacina es añadida en
una cantidad comprendida entre 25 y 75 partes en peso y de
que dicha sal es añadida en una cantidad comprendida entre
315 75 y 25 partes en peso, respectivamente, referida a dicha
triacina.

3). Procedimiento de estabilización de polipropile-
no, caracterizado por añadirse a dicho polipropileno
4,6-di(4-hidroxi-3,5-di-terciobutilfenoxi)-2-octiltio-1,3,5-
320 triacina y cuando menos una sal de ácido graso monocarboxílico
saturado o sin saturar de un metal del Grupo I o II del Sis-
tema Periódico, teniendo dicha sal de 12 a 24 átomos de car-

345330



325 bono por molécula, en cantidades suficientes para aumentar el flujo en estado de fusión y la estabilidad térmica a largo plazo del polipropileno.

4).- Procedimiento según la reivindicación 3), caracterizado por el hecho de que dicha triacina y dicha sal son añadidas cada una en una cantidad comprendida entre 0,01 y 1% en peso del polipropileno.

330 5).- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 4), caracterizado por el hecho de ser estearato de calcio dicha sal.

335 6).- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 5), caracterizado por el hecho de añadirse también una cantidad estabilizadora de dilauriltiodipropionato.

7).- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 6), caracterizado por añadirse también una cantidad estabilizadora de dioctilfosfito.

340 8).- "PROCEDIMIENTO PARA MODIFICAR LAS PROPIEDADES DEL POLIPROPILENO". Con prioridad de la Patente norteamericana núm. 587.423 de fecha 18 de Octubre de 1.966.

Todo según queda expuesto en la presente Memoria, que consta de doce hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

MADRID, 22 de Septiembre de 1.967.

P.
Modesto Polo
P. P.