

IV.

C. HANSEN, R.H. 13.

360775



P A T E N T E D E I N V E N C I Ó N

a favor de

WESTERN ELECTRIC COMPANY INCORPORATED - de nacionalidad norteamericana - con domicilio en 195 Broadway, NEW YORK (EE.UU.),

por :

"Procedimiento para la obtención de composiciones poliméricas estabilizadas contra la degradación oxidativa".

====:oOo:=====

M e m o r i a d e s c r i p t i v a

====:oOo:=====



Este invento se refiere a la obtención de composiciones poliméricas estabilizadas, y más concretamente, materiales de hidrocarburos poliméricos esencialmente saturados que contengan pequeñas cantidades de aditivos datados de un efecto retardante sobre la oxidación deletérea del material.

Se ha dedicado considerable estudio a los efectos y la prevención de la oxidación térmica en los polímeros saturados más comunes, en particular polietileno y polipropileno. La oxidación térmica, tal como se entiende aquí, es la que normalmente ocurre en atmósferas ordinarias, independientes en lo esencial de la luz ultravioleta, que varía o se acelera al subir la temperatura. En estos últimos años se han desarrollado materiales antioxidantes muy diversos con el propósito de retardar de modo notable la oxidación térmica. Estos antioxidantes se caracterizan por necesitar un radical antioxidante, como un grupo amino secundario o un grupo hidroxilo unido a un anillo aromático, que les da una estructura estabilizada resonante. Estos compuestos suelen contener otros sustitutos, como grupos alifáticos ramificados o normales. Más por menores respecto a materiales antioxidantes y al mecanismo implicado en ellos se encontrarán en "Advanced Organic Chemistry", de G.W. Wheland's, 2ª edición, capítulos 9 y 10.

Los materiales poliméricos particulares utilizables conforme al presente invento son polímeros que contienen átomos de hidrógeno terciario. Tales polímeros son de dos tipos generales, que contienen respectivamente números y espacios aleatorios de átomos de tritio, como polietileno, o



átomos ordenados de hidrógeno, como polipropileno. El presente invento se refiere a cualquiera de estos tipos y sus mezclas, o a copolímeros que contengan uno o más de cualquier tipo. Son compuestos específicos apropiados para el presente invento polímeros de olefinas, como polietileno, tanto corrientes como de gran densidad, polipropileno, polibutadieno-1, poli-4-metilbutadieno-1, poli-4-metilpenteno-1, poli-4,4-dimetilpenteno-1, polidodeceno-1 y poli-3-metilbuteno-1.

10 Aunque los materiales poliméricos más comunes comprendidos en la clase antes delineada son los productos de polimerización de monómeros que contienen cuatro o menos átomos de carbono, se pueden estabilizar según el invento productos polimerizados de monómeros superiores, y copolí-
15 meros o mezclas que contengan tales polímeros. El mecanismo oxidativo que se trata de prevenir conforme al invento se estudia en "Modern Plastics", vol. 31, páginas 121-124, septiembre 1953.

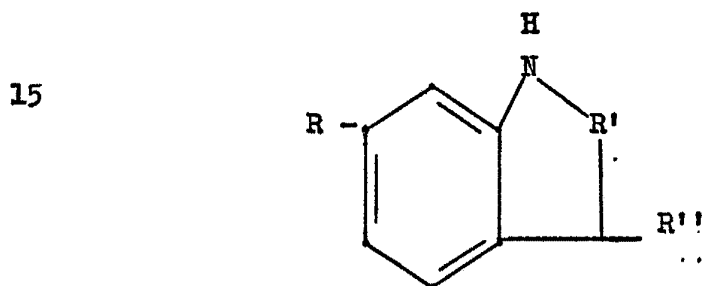
Algunos de los materiales poliméricos incluidos en la clase precitada han adquirido ya considerable importancia comercial, especialmente polipropileno y los diversos tipos de polietileno. Los otros materiales de esta clase poseen excelentes propiedades eléctricas y mecánicas, y seguramente encontrarán extenso uso en un futuro próximo.

25 Muchas de las más importantes aplicaciones del polietileno, como su empleo para revestir cables, se basan en sus notables propiedades mecánicas, como resistencia a la tracción y al roce, así como al agua y al vapor acuoso. Otras aplicaciones aprovechan su resistencia dieléctrica



como aislamiento primario de conductores de alambre. Algunas consecuencias de la oxidación térmica en tales polímeros son aumento de fragilidad, merma de la resistencia a la tracción, y disminución de las propiedades dieléctricas. 5 Por consiguiente, el uso ventajoso de estos materiales en aplicaciones posibles requiere el empleo de un material antioxidante eficaz.

De acuerdo con el presente invento, se ha comprobado que una nueva clase de compuestos muestra un efecto antioxidante apreciable cuando se añaden a los polímeros considerados. Los materiales utilizables son indoles sustituidos de fórmula general 10



20 donde R se elige entre hidrógeno e hidroxilo, R' entre radicales NH y CH₂, y R'' entre H₂ y =O.

Ha resultado ventajoso, en la práctica del presente invento, emplear antioxidantes en proporciones de 0,05 a 5 % en peso; el mínimo se ajusta a la cantidad necesaria para obtener propiedades antioxidantes apreciables, y el 25 máximo responde a consideraciones prácticas.

A fin de facilitar la comprensión del presente invento, se esboza seguidamente el procedimiento empleado para determinar el efecto oxidante.



En primer lugar se preparó el polímero de hidrocarburos saturados juntamente con el antioxidante de interés, mezclando en un molino de dos rodillos de 15,2 x 30,5 cm, a unas 24 ó 35 rpm, y hacia 120 °C de temperatura. A los 5 polímeros ensayados se añadió 0,1 ó 0,5 % de antioxidante. El polietileno utilizado era un polímero pesado comercial de alta presión, producto de la Bakelite Company, conocido por DYNK. El polipropileno empleado era un homopolímero es- camoso elaborado por la Avisun Corporation, y consistente 10 en polipropileno virgen no inhibido. Se obtuvieron muestras de 0,25 mm de espesor aproximado en forma de discos, mediante una punzonadora. Estos discos se colocaron luego sobre el elemento sensible de un analizador diferencial térmico, empleando como referencia óxido de aluminio. Luego, en co- 15 rriente de oxígeno, se calentaron las muestras a razón de 10 °C por minuto, hasta oxidar el polímero, lo que se conoce por el desarrollo de calor en el recipiente de las muestras. En una variante, se calentaron las muestras en presencia de nitrógeno a 196 °C, y entonces se detuvo la corriente de ni- 20 trógeno para reemplazarlo por oxígeno, y se midió el tiempo requerido para la reacción exotérmica.

Se han tabulado por conveniencia los resultados de estos ensayos con diversos materiales, como sigue :



T A B L A

Polímero	Antioxidante A/O	Cantidad A/O	Tiempo para la reacción exotérmica.	Temperatura de la reacción exotérmica
(1) Polietileno	--	--	1 min.	180 °C
(2) Polipropileno	--	--	1 min.	160 °C
(3) Polietileno	5 hidroxioxiindol	0,5 %	23,6 min.	240,7 °C
(4) Polietileno	5 hidroxindol	0,5 %	14,2 min.	215,6 °C
10 (5) Polietileno	3 indazolinona	0,5 %	38,3 min.	239,1 °C
(6) Polietileno	fenol	0,5 %	1 min.	181,3 °C
(7) Polietileno	4,4'-tiobis(3-metil -6-tercibutil)fenol	0,1 %	32,8 min.	231,2 °C
(8) Polietileno	5 hidroxindol	0,1 %	--	178,1 °C
15 (9) Polietileno	5 hidroxioxiindol	0,1 %	--	209,3 °C
(10) Polietileno	3 indazolinona	0,1 %	--	210,9 °C
(11) Polipropileno	3 indazolinona	0,5 %	18,1 min.	214 °C
(12) Polipropileno	5 hidroxindol	0,5 %	--	184,4 °C

20

Analizando los datos anteriores, es evidente que el empleo de los materiales aquí mencionados muestra una notable superioridad frente a polietileno y polipropileno no estabilizados, y los entendidos en la materia apreciarán que puede emplearse cualquier compuesto del mismo carácter general que los aquí mencionados, sin apartarse del espíritu y alcance de las reivindicaciones. Los nuevos estabilizadores descritos han resultado ser asimismo

25

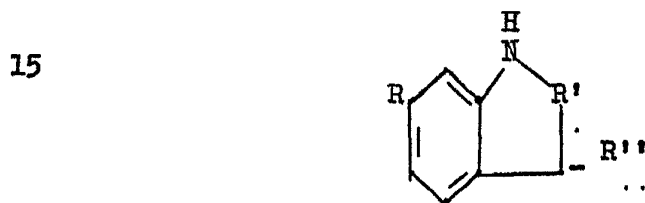


tan eficaces como muchos de los antioxidantes hoy usuales, como lo demuestra el ejemplo 7 de la tabla, que señala el efecto antioxidante del 4,4'-tiobis(3-metil-6-tercibutil)-fenol. La marcada superioridad de los antioxidantes descritos sobre el fenol se expone en el ejemplo 6.

N O T A
=====

Se reivindica como objeto de esta patente :

1. - Procedimiento para la obtención de composiciones poliméricas estabilizadas contra la degradación oxidativa que comprenden un polímero normalmente sólido de una olefina y un antioxidante, caracterizado por aplicar al polímero como antioxidante un compuesto de fórmula general



20 donde R se elige del grupo formado por H y OH, R' se elige del grupo formado por NH y CH₂, y R'' se elige del grupo integrado por H₂ y =O; aplicándose dicho compuesto en una proporción de 0,05 a 5 % en peso.

2. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero sólido comprende polietileno.

25 3. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero sólido comprende polipropileno.

4. - Procedimiento para la obtención de composiciones poliméricas estabilizadas contra la degradación oxidativa.



ta de ocho páginas, escritas por una sola cara.

BARCELONA, 20 NOV. 1968

P. A.