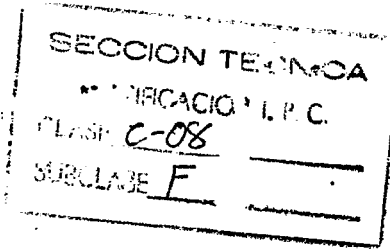


366993

Patente de Invención.

Folio A/13707.



Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para estabilizar poli-
alfa-olefinas.

Solicitante: ALLIED CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana,
residente en 61 Broadway, New York 6, New York,
EE.UU. de A.

Esta invención se relaciona con la estabilización
de poli-alfa-olefinas.

Cuando se usan en aplicaciones exteriores poli-
alfa-olefinas alifáticas, tales como homopolímeros y co-
5. polímeros de etileno, propileno, 1-buteno y 1-hexeno, se

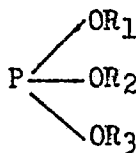


deterioran después de un tiempo relativamente corto. Este deterioro, que es el resultado de la exposición en exteriores, en particular de la exposición a la luz ultravioleta, implica una incrementada fragilización y pérdida de resistencia física. Se han realizado esfuerzos para estabilizar poliolefinas mediante incorporación en ellas de absorbedores de la luz ultravioleta. Aunque la vida útil del polímero se incrementa de esta manera, sigue siendo todavía insatisfactoria.

10. Hemos intentado incrementar la estabilidad de las poli-alfa-olefinas incorporando en ellas una mezcla de absorbedores ultravioletas de 2-hidroxi-4-alcoxibenzofenona, con 2,6-di-t.butil-4-metilfenol, un antioxidante muy utilizado para las poli-alfa-olefinas, pero aunque se observa cierta mejora, la resultante estabilidad sigue siendo insatisfactoria.

15. Sin embargo, se ha descubierto ahora que, incorporando en el polímero una mezcla de una 2-hidroxi-4-alcoxibenzofenona con un triéster orgánico de ácido fosforoso, se obtiene un excelente producto de estabilidad notablemente incrementada. Este efecto sinérgico es muy sorprendente, puesto que los triésteres orgánicos del ácido fosforoso son antioxidantes mucho más débiles que, por ejemplo, el 2,6-di-t.butil-4-metilfenol.

20. Preferiblemente, se usará un triéster de ácido fosforoso de fórmula:



25. en la que R₁, R₂ y R₃ son iguales o diferentes y son alqui-



- lo, preferiblemente de 1 a 16 átomos de carbono, cicloalquilo, preferiblemente de 4 a 8 átomos de carbono, arilo, preferiblemente de 6 a 10 átomos de carbono, alcarilo, preferiblemente de 7 a 28 átomos de carbono o aralquilo, preferiblemente de 7 a 28 átomos de carbono. Ejemplos de tales triésteres de ácido fosforoso son el fosfito trifenílico, fosfito tricresílico, fosfito tri(dimetilfenílico), fosfito tributílico, fosfito trioctílico, fosfito tridodecílico, fosfito octil-difenílico, fosfito dioctil-fenílico, fosfito tri(octilfenólico) fosfito (tri-nonilfenílico), fosfito tribencílico, fosfito butil-dicresílico, fosfito octil-di(octilfenílico), fosfito tri(2-etil-hexílico), fosfito tritolítico, fosfito tri(2-ciclohexilfenílico), fosfito tri(alfa-naftílico), fosfito tri(4-fenilfenílico) y fosfito tri(2-feniletílico). Se obtienen resultados particularmente buenos con triésteres de ácido fosforoso de la anterior fórmula, en la que R_1 , R_2 y R_3 son grupos monoalquilo o dialquil-fenilo que tienen de 1 a 10 átomos de carbono en cada radical alquilo. Un triéster de ácido fosforoso particularmente preferido de este tipo es el fosfito tri-(fenil-nonilado), es decir un fosfito que contiene grupos mononilfenílico y dinonilfenílico. La concentración del triéster de ácido fosforoso en la composición poliolefínica será preferiblemente del 0,001 al 2,0% en peso, sobre el polímero olefínico.

En las 2-hidroxi-4-alcóxibenzofenonas usadas, los grupos alcóxilos contienen preferiblemente de 1 a 12 átomos de carbono. Ejemplos son la 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-octoxibenzofenona y 2-hidroxi-4-dodecilo-xibenzofenona. La concentración de la 2-hidroxi-4-alcóxi -



benzofenona es del 0,01 al 5,0% en peso aproximadamente, del polímero olefínico.

- Los nuevos sistemas estabilizadores pueden usarse para estabilizar cualquier homopolímero o copolímero de una o más alfa-olefinas de 2 a 8 átomos de carbono, tales como etileno, propileno, 1-buteno ó 1-hexeno, obteniéndose resultados particularmente buenos con polietileno y polipropileno. Ejemplos de tales polímeros son el polietileno y polipropileno preparados mediante procedimientos a baja presión, usando un catalizador del tipo Ziegler formado, por ejemplo, mediante mezclado de trietil o triisobutil aluminio con tetracloruro de titanio; polietileno preparado en presencia de un catalizador de óxido de cromo soportado, por ejemplo como se describe en la patente estadounidense n° 2.825.721, y polietileno preparado de acuerdo con la patente británica n° 858.674.
- 5.
- 10.
- 15.

El siguiente ejemplo ilustra la invención. En el mismo, la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura en % se midieron de acuerdo con ASTM D-638, y las "partes" son en peso.

20.

EJEMPLO

Se preparó una serie de muestras de ensayo moldeadas, para su exposición simultánea al sol de Arizona. El polímero empleado fue polietileno preparado por el procedimiento general descrito en la patente estadounidense n° 2.825.721 y dotado de una densidad de 0,95 y un índice de fusión de 1,0 (ASTM D-1238).

25.

La muestra n° 1 era un control que contenía 100 partes de polietileno, 0,2 partes de 2-hidroxi-4-octoxibenzo-fenona y ningún antioxidante, mientras que las muestras res-

30.

tantes se prepararon a partir de composiciones formadas mediante mezclado del polietileno con sistemas estabilizadores de acuerdo con las siguientes formulaciones:

La muestra n° 2 (para fines comparativos) contenía 100 partes de polietileno, 0,2 partes de 2-hidroxi-4-octoxibenzofenona y 0,02 partes de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol.

La muestra n° 3 contenía 100 partes de polietileno, 0,2 partes de 2-hidroxi-4-octoxibenzofenona y 0,035 partes de fosfito tri(nonilado-fenílico).

La muestra n° 4 contenía 100 partes de polietileno, 0,5 partes de 2-hidroxi-4-octoxibenzofenona y 0,035 partes de fosfito tri(fenilnonilado).

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:



9 MAYO 1969



| Muestra | Propiedades ensayadas | | Número de meses de exposición | | | | | | |
|---------|---|-------------|-------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | 0 | 3 | 6 | 9 | 12 | 14 | 16 | 18 | |
| 1 | Resistencia a la tracción, kg/cm ² Alargamiento % | 261,2 60 | 252,3 40 | 243,2 50 | 264,7 10 | 248,8 0 | 62,3 0 | | |
| 2 | Resistencia a la tracción, kg/cm ² Alargamiento % | 249,5 60 | 265,5 30 | 249,5 30 | 248,1 30 | 257,2 30 | 166,9 0 | | |
| 3 | Resistencia a la tracción, kg/cm ² Alargamiento % | 256,5 60 | 262,8 30 | 248,1 40 | 248,8 30 | 265,4 40 | 262,6 30 | 252,3 20 | 271,7 30 |
| 4 | Resistencia a la tracción, kg/cm ² Alargamiento % | 264 55 | 250,9 40 | 247,4 40 | 248,8 40 | 259,1 30 | 264,7 30 | 262,3 20 | 271 40 |



9 MAYO 1969

| <u>Muestra</u> | <u>Propiedades ensavadas</u> | <u>Número de meses</u> | | | |
|----------------|---|------------------------|-------------|-------------|-------------|
| | | <u>0</u> | <u>3</u> | <u>6</u> | <u>9</u> |
| 1 | Resistencia a la tracción, kg/cm ² Alargamiento % | 261,2 60 | 252,3 40 | 243,2 50 | 264,7 10 |
| 2 | Resistencia a la tracción, kg/cm ² Alargamiento % | 249,5 60 | 265,5 30 | 249,5 30 | 248,1 30 |
| 3 | Resistencia a la tracción, kg/cm ² Alargamiento % | 256,5 60 | 262,8 30 | 248,1 40 | 248,8 30 |
| 4 | Resistencia a la tracción, kg/cm ² Alargamiento % | 264 55 | 250,9 40 | 247,4 40 | 248,8 40 |

de meses de exposición



| <u>9</u> | <u>12</u> | <u>14</u> | <u>16</u> | <u>18</u> |
|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 264,7 10 | 248,8 0 | 62,3 0 | | |
| 248,1 30 | 257,2 30 | 166,9 0 | | |
| 248,8 30 | 265,4 40 | 262,6 30 | 252,3 20 | 271,7 30 |
| 248,8 40 | 259,1 30 | 264,7 30 | 263,3 20 | 271 40 |



La cantidad de 2,6-di-t.butil-4-metilfenol usada en la muestra n° 2 se seleccionó de manera que tuviese el mismo efecto antioxidante que la cantidad de fosfito tri-(fenil-nonilado) usado en las muestras Nos. 3 y 4. Como se ve mediante una comparación de la muestra 3 con las muestras Nos. 1 y 2, el uso de 2-hidroxi-4-octoxibenzofenona con un éster fosfito produce mejores resultados que la 2-hidroxi-4-octoxibenzofenona sola o en combinación con 2,6-di-t.-butil-4-metilfenol.

5.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en EE.UU. de A., con fecha 9 de mayo de 1968 y bajo el número 732.015; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR POLI-ALFA-OLEFINAS; caracterizándose por lo siguiente.

15.

20.

25.

30.

1.- Procedimiento para estabilizar poli-alfa-olefinas, en particular composiciones que comprenden un homopolímero o un copolímero de una o más alfa-olefinas que contienen de 2 a 8 átomos de carbono, mediante incorporación en las mismas de un compuesto capaz de absorber luz ultravioleta, caracterizado porque se incorpora en la composición una 2-hidroxi-4-alcoxibenzofenona y un triéster orgánico de



ácido fosforoso.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se incorpora en la composición de 0,001 a 2,0% del triéster de ácido fosforoso y de 0,01 a 5,0% de la 2-hidroxi-4-alcoxibenzofenona, estimadas ambas proporciones sobre el peso del polímero.

10. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se incorpora como triéster de ácido fosforoso un fosfito de tri(alquilfenilo) en el que cada grupo alquilo contiene de 1 a 16 átomos de carbono.

15. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se incorporan en la composición un fosfito tri-(alquilfenílico), en el que cada grupo alquilo contiene de 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente fosfito tri-(fenilnonilado), y 2-hidroxi-4-octoxibenzofenona.

5.- Procedimiento para estabilizar poli-alfa-olefinas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

20. Esta memoria consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid.

9 MAYO 1969

ALLIED CHEMICAL CORPORATION.

GOMEZ ACEBO Y MODER
Firmados E. Hernández Ruiz