

378743



MEMORIA DESCRIPTIVA

— PATENTE DE INVENCION.

DURACION: VEINTE AÑOS

SECCION TECNICA
CLASIFICACION P. C.
CLAS. <u>608</u>
SUBCLAS. <u>f</u>

OBJETO: "PROCEDIMIENTO PARA OBTENER LA ESTABILIZACION AL CALOR Y/O A LA RADIACION ULTRAVIOLETA, COPOLIMEROS RADIALES POR BLOQUES DE DIENO CONJUGADO Y DE HIDROCARBURO AROMATICO VINILICO".

— PRIORIDAD : Pais de origen : Estados Unidos de Norteamerica.
Serial número : 819.529.
Fecha depósito : 24 de abril de 1.969.

Solicitante: PHILLIPS PETROLEUM COMPANY.
Residencia: BARTLESVILLE, Oklahoma, U.S.A.
Nacionalidad: norteamericana.



La presente invención se refiere a composiciones estabilizadas que comprenden un copolímero radial por bloques mezclado con aditivos.

5 Los polímeros producidos partiendo de un dieno conjugado de un compuesto aromático sustituido por vinilo han alcanzado en estos últimos años una gran importancia industrial. Prácticamente todos los usos industriales y comerciales de los polímeros de un dieno conjugado y de un compuesto aromático sustituido por vinilo requieren que se les estabilice contra la degradación debida a la
10 exposición a efectos térmicos o a la luz, particularmente del campo ultravioleta, o a una combinación de ambos. Concretamente, los polímeros de butadieno-estireno y sus equivalentes monómeros pueden ser estabilizados y empleados para hacer cubiertas de neumáticos, productos gomosos de varias clases, adhesivos y otros muchos productos industrialmente valiosos.
15

En una forma de realización de la presente invención, se estabiliza un copolímero radial por bloques contra la degradación debida a los efectos térmicos mezclando con él alquilditiocarbamato de cinc. En otra forma de realización de la presente invención, se
20 estabiliza un copolímero radial por bloques contra la degradación debida a la exposición a la luz, particularmente en el campo ultravioleta, mediante la adición de un benzotriazol. En otra forma de realización, se mezcla un copolímero radial por bloques con un benzotriazol y un fosfito orgánico o dialquilditiocarbamato de
25 cinc para obtener una composición estabilizada contra la degradación debida a la exposición a la luz, particularmente del campo ultravioleta. En otra forma más de realización, se mezcla un copolímero radial por bloques con un fosfito orgánico, alquilditiocarbamato de cinc y negro de humo, para obtener una composición
30 estabilizada contra la degradación debida a la exposición a la luz, particularmente del campo ultravioleta, o con un benzotriazol, para



11 AGO 1972

35 obtener una composición estabilizada contra la degradación debida a la exposición a efectos térmicos o a la luz. En otra forma más de realización, se obtiene una composición estabilizada contra la degradación debida a la luz, particularmente del campo ultravioleta, mezclando un copolímero radial por bloques con un fosfito orgánico, alquilditiocarbamato de cinc, un benzotriazol y negro de humo o un éster de ácido tiodipropiónico.

40 Por consiguiente, la presente invención crea composiciones, útiles para aplicaciones industriales y comerciales, que muestran estabilidad contra la degradación debida a efectos térmicos o a la luz, particularmente del campo ultravioleta.

45 Los copolímeros radiales por bloques estabilizados según la presente invención son polímeros de un dieno conjugado y un compuesto aromático sustituido por vinilo y se obtienen según la Patente estadounidense 3.281.383 (1966). En resumen, los copolímeros radiales por bloques comprenden copolímeros por bloques ramificados, iniciados con un órgano-metal, que tienen cuando menos tres ramas polímeras, comprendiendo cada rama dos o más segmentos polímeros distintos unidos y pudiendo comprender cada segmento una sucesión de unidades de esencialmente un solo monómero, pero pudiendo también unos segmentos alternos de la rama ser una unidad copolimerizada en secuencia o al azar. Es preferible que los bloques terminales de cada una de las ramas radiales comprenda estireno o un monómero aromático de vinilo convenientemente sustituido. Son 55 ejemplos de dienos conjugados útiles para la presente invención el 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, piperileno, 3-butil-1,3-octadieno, fenil-1,3-butadieno y mezclas de los mismos. Son ejemplos de compuestos aromáticos sustituidos por vinilo el estireno, 3-metilestireno, 4-n-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 60 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 4-p-totilestireno,



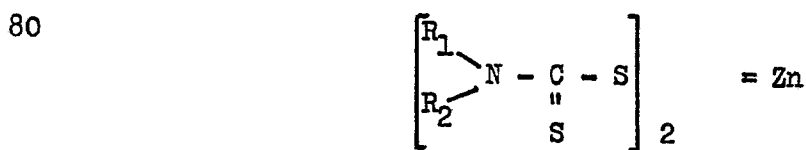
4-(4-fenil-n-butil)estireno, y mezclas de los mismos.

65 Las cantidades relativas de butadieno y estireno, o de sus equivalentes conjugados de dieno y aromáticos sustituidos por vinilo pueden variar dentro de un amplio campo. Aun cuando, según el peso del copolímero radial por bloques, el dieno conjugado puede existir en el campo comprendido aproximadamente entre el 70-50% en peso, o incluso más o menos, y el compuesto aromático sustituido en el vinilo puede existir en el campo comprendido aproximadamente entre el 30 y el 50% en peso, o incluso más o menos, se obtienen excelentes resultados cuando el dieno conjugado está comprendido en el campo entre aproximadamente el 70 y el 60% en peso del polímero, y el compuesto aromático sustituido en el vinilo está comprendido aproximadamente entre el 30 y el 40% en peso del

70

75 polímero.

El alquilditiocarbamato de cinc usado según la presente invención para producir una composición estabilizada contra la degradación debida a efectos térmicos puede comprender cualquier alquilditiocarbamato de cinc de la fórmula general



donde R₁ y R₂ son radicales de alquilo o cicloalquilo con 1-23 átomos de carbono. Son ejemplos de ellos el :

- 85 dimetilditiocarbamato de cinc
 diisopropilditiocarbamato de cinc
 dibutilditiocarbamato de cinc
 butilnonilditiocarbamato de cinc
 90 diamilditiocarbamato de cinc
 metilhexilditiocarbamato de cinc
 diestearilditiocarbamato de cinc
 didocosanilditiocarbamato de cinc
 metilciclododecilditiocarbamato de cinc
 ditricosanoditiocarbamato de cinc.

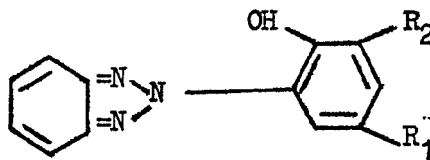
95 En una forma concreta de realización, el dibutilditiocarbamato de cinc produjo excelentes resultados.



11 AGO

La cantidad de alquilditiocarbamato de cinc necesaria para la estabilización mezclada con un copolímero radical por bloques puede variar dentro de cualquier campo capaz de producir el efecto estabilizador requerido. Concretamente, se obtiene excelentes resultados cuando el alquilditiocarbamato de cinc está comprendido entre aproximadamente 1-2 partes en peso del copolímero radical por bloques, digo radial por bloques referidas a 100 partes en peso del copolímero radial por bloques.

El benzotriazol útil para producir una composición estabilizada contra la degradación debida a la luz, particularmente del campo ultravioleta puede comprender cualquier benzotriazol de la fórmula general



donde R₁ es un radical de alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y R₂ es un radical de alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o hidrógeno.

Son ejemplos de ellos el :

- 115 2(2-hidroxi-3,5-di-n-hexilfenil)benzotriazol
- 2(2-hidroxi-5-metilfenil)benzotriazol
- 2(2-hidroxi-5-tercio-butilfenil)benzotriazol
- 2(2-hidroxi-3-metil-5-isoamilfenil)benzotriazol
- 120 2(2-hidroxi-3-hexil-5-isopropilfenil)benzotriazol
- 2(2-hidroxi-3,5-dimetilfenil)benzotriazol.

En una forma concreta de realización, el 2(2-hidroxi-5-metilfenil)benzotriazol produjo excelentes resultados.

El benzotriazol de la presente invención puede estar presente en cualquier cantidad capaz de producir el efecto estabilizador requerido, mezclada con el copolímero radial por bloques. Particularmente, el benzotriazol puede estar presente en el campo comprendido entre aproximadamente 1 y 2 partes en peso referidas a 100



partes en peso del copolímero radial por bloques.

130 Las composiciones que comprenden un benzotriazol mezclado con un fosfito orgánico o alquilditiocarbamato de cinc para estabilizar contra la degradación producida por la luz, particularmente del campo ultravioleta, pueden variar dentro de amplios límites de cantidades y comprender una variedad de especies.

135 Los fosfitos orgánicos útiles para mezclar con el copolímero radial por bloques para obtener una composición estabilizada de fórmula general $(RO)_3P$, donde R es alquilo, arilo y cicloalquilo, y cualquier combinación de los mismos, como radicales de aralquilo y alcarilo con 1-24 átomos de carbono, y P es fósforo. Son ejemplos concretos de fosfitos orgánicos útiles según la presente invención
140 el

- 145 tri(nonilfenil)fosfito
- difenildecilfosfito
- didecilfenilfosfito
- fenildi(2-etilhexil)fosfito
- 145 diisooctilfenilfosfito
- metildifenilfosfito
- trifenilfosfito
- tri(dimetilfenil)fosfito
- 150 fenildiciclohexilfosfito
- tri(dinonilfenil)fosfito.

En una forma de realización preferida, el tri(nonilfenil)fosfito produjo excelentes resultados. El benzotriazol y el alquilditiocarbamato de cinc pueden comprender cualquier especie correspondiente a las fórmulas generales anteriormente indicadas o mencionadas en los Ejemplos específicos. En una forma concreta de realización, se estabilizó de manera muy satisfactoria un copolímero radial por bloques contra la degradación por la luz ultravioleta utilizando tri(nonilfenil)fosfito y dibutilditiocarbamato de cinc, o 2(2-hidroxi-5-metilfenil)benzotriazol. Según la presente invención,
155
160 las cantidades de aditivos estabilizantes indicados anteriormente pueden estar presentes en cualquier cantidad que mezclada con un copolímero radial por bloques, produzca el efecto estabilizador



165 contra la degradación por la luz que se ha mencionado. Así, cuando se mezcla el copolímero radial por bloques con el benzotriazol y el fosfito orgánico, se obtienen excelentes resultados cuando el benzotriazol está comprendido entre aproximadamente 0,1 y 0,5 partes en peso referidas a 100 partes en peso del copolímero radial por bloques y el fosfito orgánico está comprendido entre aproximadamente 0,5 y 1,5 partes en peso, referidas a 100 partes del copolímero radial por bloques. Cuando el copolímero radial por bloques es mezclado con el benzotriazol y con el alquilditiocarbamato de cinc, el benzotriazol puede estar presente en el campo comprendido entre aproximadamente 0,1 y 0,5 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de copolímero radial por bloques, y el alquilditio carbamato de cinc puede estar presente en el campo comprendido entre aproximadamente 0,1 y 0,5 partes en peso, referidas a 100 partes en peso del copolímero radial por bloques.

180 Los fosfitos orgánicos, alquilditiocarbamatos de cinc y benzotriazoles que son mezclados con el copolímero radial por bloques para estabilizar contra la degradación térmica y por la luz así como los fosfitos orgánicos, alquilditiocarbamatos de cinc y negro de humo que son mezclados con el copolímero radial por bloques para estabilizar contra la radiación luminosa, pueden comprender una gran variedad de especies y estar presentes dentro de un amplio campo. Los fosfitos orgánicos, alquilditiocarbamatos de cinc y benzotriazoles útiles en esta forma de realización de la invención pueden comprender cualquier especie correspondiente a las fórmulas generales o Ejemplos específicos anteriores. Cualquier negro de humo capaz de producir un efecto estabilizador a la luz ultravioleta cuando sea mezclado con el alquilditiocarbamato, fosfito orgánico y un copolímero radial por bloques puede ser usado según la presente invención. Aun cuando son adecuados tanto los



195 negros de humo de horno como los de canal, se prefiere usar un negro de humo de canal de un tamaño medio de partículas de 10-15 micras y más preferiblemente un tamaño de partículas de 10-12 micras. En una forma de realización, un negro de humo de 10-12 micras de tamaño medio de partículas produjo resultados enteramente satisfactorios.

200 Las cantidades de aditivo estabilizador indicadas anteriormente pueden comprender cualquier cantidad de aditivo capaz de producir el efecto estabilizador requerido cuando se mezcla con el copolímero radial por bloques. Específicamente, cuando el fosfito orgánico, alquilditiocarbamato de cinc y negro de humo son mezclados con el copolímero radial por bloques para estabilizar
205 contra la degradación por la luz, referidos a 100 partes en peso del copolímero radial por bloques, el fosfito orgánico puede estar presente en el campo comprendido entre aproximadamente 0,5 y 1,5 partes en peso, el alquilditiocarbamato de cinc puede estar presente en el campo comprendido entre aproximadamente 0,5 y 1 parte
210 en peso y el negro de humo puede estar presente en el campo comprendido entre aproximadamente 0,1 y 1 parte en peso. Los fosfitos orgánicos, el alquilditiocarbamato de cinc y el benzotriazol que son mezclados con el copolímero radial por bloques para estabilizar contra los efectos de degradación tanto térmica como por
215 la luz ultravioleta pueden comprender cualquier cantidad capaz de producir el efecto estabilizador. En una forma de realización, referido a 100 partes en peso del copolímero radial por bloques, el fosfito orgánico estaba presente en una cantidad comprendida entre aproximadamente 0,3 y 1,5 partes en peso, el alquilditiocarbamato
220 de cinc estaba presente en una cantidad comprendida entre 0,1 y 0,7 partes en peso y el benzotriazol estaba presente en una cantidad comprendida entre aproximadamente 0,2 y 1 partes en peso.



225 Concretamente, se obtienen excepcionales resultados si, referido a 100 partes en peso del polímero, el fosfito orgánico está presente en una cantidad comprendida entre 0,5 y 1,4 partes en peso el alquilditiocarbamato de cinc está presente en una cantidad comprendida entre 0,3 y 0,7 partes en peso, y el benzotriazol está presente en una cantidad comprendida entre 0,5 y 1 parte en peso.

230 En la forma de realización en la que los fosfitos orgánicos, los alquilditiocarbamatos de cinc y los benzotriazoles son mezclados con negro de humo o con ésteres de ácido tiodipropiónico para producir una composición estabilizada contra los efectos de degradación por la luz, particularmente del campo ultravioleta, los aditivos pueden variar también dentro de una variedad de especies y de un amplio campo de cantidades. Los fosfitos orgánicos, 235 los alquilditiocarbamatos de cinc y los benzotriazoles pueden comprender cualquier especie que responda a las fórmulas generales o al Ejemplo específico indicados anteriormente. El éster tiodipropiónico de la presente invención puede comprender cualquier éster 240 tiodipropiónico que produzca un efecto estabilizador cuando se mezcle con un copolímero radial por bloques según la presente invención. Específicamente, los ésteres de ácido tiodipropiónico útiles según la presente invención tienen una fórmula general $ROOCH_2CH_2-S-CH_2CH_2COOR'$, donde R y R' son radicales de alquilo, 245 de cicloalquilo y de aralquilo similares o no similares, con 10-24 átomos de carbono. Son ejemplos de ellos el :

- 250 di-n-decil-tiodipropionato
- dilauril-tiodipropionato
- diestearil-tiodipropionato
- lauril-estearil-tiodipropionato
- diciclododecil-tiodipropionato
- di(feniloctadecil)tiodipropionato
- decil-octadecil-tiodipropionato
- dimiristil-tiodipropionato

255 o mezclas de dichos ésteres de ácido tiodipropiónico. En una forma específica, el dilauril-tiodipropionato produjo resultados entera-



mente satisfactorios.

260 El negro de humo útil en la presente invención puede comprender negro de humo de cualquier estructura capaz de producir el efecto estabilizador de la presente invención. Específicamente, los negros de humo mencionados anteriormente son enteramente satisfactorios para llevar a la práctica esta forma de realización de la invención.

265 Las cantidades de aditivos estabilizadores a los efectos de la luz pueden ser cualquier cantidad capaz de producir el efecto estabilizador cuando se mezclen con el copolímero radial por bloques. Específicamente, cuando el fosfito orgánico, el alquilditiocarbamato de cinc y el benzotriazol son mezclados con el negro de humo para producir una composición resistente a la degradación por la luz, el fosfito orgánico puede estar presente en el campo comprendido entre aproximadamente 0,5 y 1,5 partes en peso, el alquilditiocarbamato de cinc puede estar presente en el campo comprendido entre aproximadamente 0,5 y 1 parte en peso, el benzotriazol puede existir en el campo comprendido entre aproximadamente 270 0,1 y 1 parte en peso y el negro de humo puede estar presente en el campo comprendido entre aproximadamente 0,1 y 1 parte en peso referido a 100 partes en peso del copolímero radial por bloques. En la forma de la invención en la que el fosfito orgánico, el alquilditiocarbamato de cinc y el benzotriazol son mezclados con el éster de ácido tiodipropiónico, referidos a 100 partes en peso del copolímero radial por bloques, el fosfito orgánico puede estar presente en el campo comprendido entre aproximadamente 0,5 y 1,5 partes en peso, el alquilditiocarbamato de cinc puede estar presente en el campo comprendido entre aproximadamente 0,1 y 0,6 partes en peso y el éster de ácido tiodipropiónico puede estar presente en el campo comprendido entre aproximadamente 0,05 y 0,4 partes en peso.

275

280

285

376748



11 AG

E J E M P L O 1

290 Se hizo una tanda para demostrar las propiedades esta-
 bilizadoras térmicas del alquilditiocarbamato de cinc mezclado
 con el copolímero radial por bloques solo. En esta tanda, se pro-
 dujo un copolímero radial por bloques que comprendía un 65% en pe-
 so de butadieno y un 35% en peso de estireno, según las enseñan-
 zas de la Patente estadounidense 3.281.383. 100 partes en peso
 295 del copolímero radial por bloques fueron mezcladas entonces duran-
 te 5 minutos, a 71° C., en un plastógrafo, con 1,5 partes en peso
 de dibutilditiocarbamato de cinc. Se sometieron luego las mues-
 tras a ensayos térmicos de estabilidad registrando el flujo de
 fusión a 200° C. a 5 kgs. Los datos de estabilidad térmica están
 300 indicados en la Tabla I.

T A B L A I

Estabilidad térmica		
200° C., flujo de fusión (x 5 kilogramos)		
5 min.	15 min.	30 min.
8,2	12,6	15,2

305

Estos datos demuestran claramente que el alquilditiocar-
 bamato de cinc fué eficaz para la producción de una composición
 estabilizada contra la reducción del flujo de fusión durante los
 períodos de tiempo indicados.

310

E J E M P L O 2

Se hizo una tanda para demostrar la estabilidad a la luz
 del copolímero radial por bloques mezclado con un benzotriazol
 solo. En esta tanda, 100 partes en peso del copolímero radial por
 bloques del Ejemplo 1 fueron mezcladas, como en el Ejemplo 1, con
 315 1,5 partes en peso de 2(2-hidroxi-5-metilfenil)benzotriazol y so-
 metidas a ensayos de irradiación ultravioleta. En las Tablas II y
 III se indican los resultados de dichos ensayos.

378748

11



T A B L A II

320

Resistencia a la luz ultravioleta
Porcentaje de resistencia a la tracción como función de
la exposición a la luz
ultravioleta (horas)

0	30	53	100	156	206	312	396	492	594
100	97	105	95	73	46	27	19	17	16

325

T A B L A III

330

Resistencia a la luz ultravioleta
Porcentaje de alargamiento como función de la exposición
a la luz ultravioleta (horas)

0	30	53	100	156	206	312	396	492	594
100	74	73	74	66	53	34	24	16	14

335

Con estos datos, la solicitante ha demostrado de manera concluyente la estabilidad a la exposición a la luz ultravioleta del copolímero radial por bloques cuando se ha mezclado con benzotriazol. Adviértanse de manera particular los grandísimos períodos de tiempo, 594 horas, en que la composición conservó satisfactorias propiedades de resistencia a la tracción y de alargamiento.

E J E M P L O 3

340

Luego se mezclaron el benzotriazol y el fosfito orgánico con el copolímero radial por bloques y se observó la estabilidad de la composición. Así, 100 partes en peso del polímero usado en el Ejemplo 1 fueron mezcladas con 0,3 partes en peso de 2(2-hidroxí-5-metilfenil)benzotriazol y 1,0 partes en peso de tri(nonilfenil)fosfito de la manera descrita en el Ejemplo 1, y se sometieron a ensayo de irradiación ultravioleta, ensayo del cual se indican en las

345

Tablas siguientes los resultados.



T A B L A IV

350

<u>Resistencia a la luz ultravioleta</u>		
<u>Porcentaje de resistencia a la tracción como función de la exposición a la luz ultravioleta (horas)</u>		
0	99	214
100	33	15

T A B L A V

355

<u>Resistencia a la luz ultravioleta</u>		
<u>Porcentaje de alargamiento como función de la exposición a la luz ultravioleta (horas)</u>		
0	99	214
100	47	11

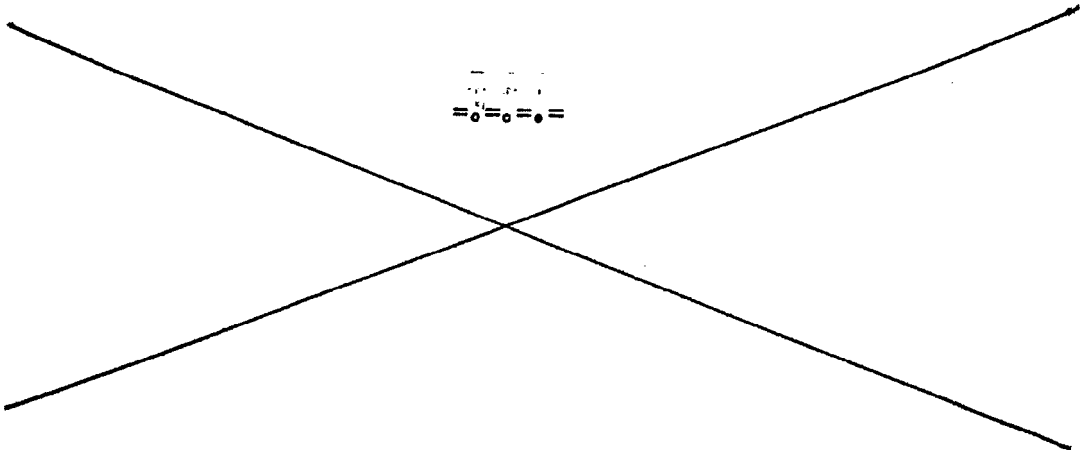
360 La solicitante ha demostrado así que el copolímero radial por bloques puede ser estabilizado satisfactoriamente contra la degradación por la luz ultravioleta por mezcla con un benzotriazol y un fosfito orgánico.

E J E M P L O 4

365 En esta tanda, el fosfito orgánico del Ejemplo 3 fué sustituido con alquilditiocarbamato de cinc y se observó la estabilidad. En esta tanda, 100 partes en peso del copolímero radial por bloques usado en el Ejemplo 1 fueron mezcladas con 0,3 partes en peso de 2(2-hidroxi-5-metilfenil)benzotriazol y 0,3 partes por ciento de dibutilditiocarbamato de cinc, mezcladas de la manera descrita en el Ejemplo 1 y sometidas a ensayo de irradiación con luz ultravioleta, cuyos resultados se indican en las Tablas siguientes.

370

=o=o=o=





T A B L A VI

375

Resistencia a la luz ultravioleta

<u>Porcentaje de resistencia a la tracción como función de la exposición a la luz ultravioleta (horas)</u>		
0	99	214
100	17	14

T A B L A VII

380

Resistencia a la luz ultravioleta

<u>Porcentaje de alargamiento como función de la exposición a la luz ultravioleta (horas)</u>		
0	99	214
100	32	11

385

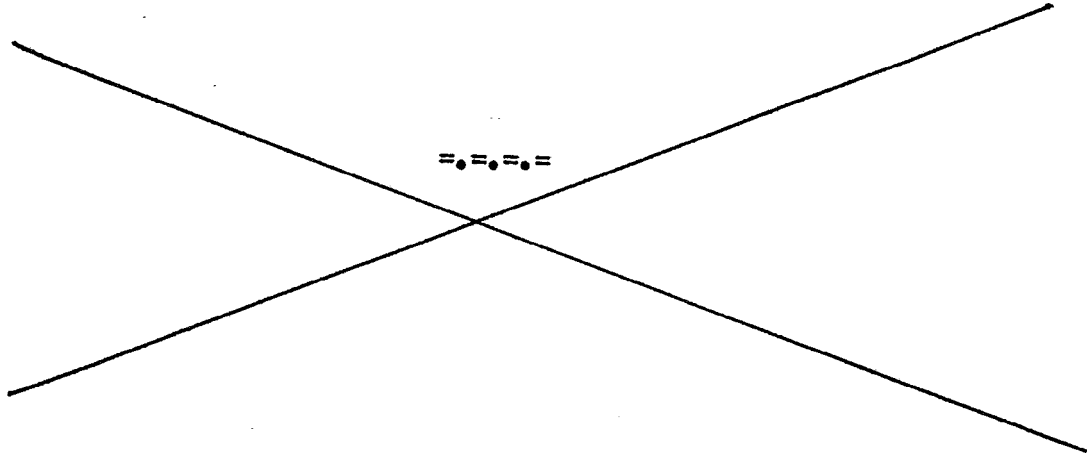
Así, ha quedado demostrada la estabilidad de un copolímero radial por bloques cuando se ha mezclado con un benzotriazol y con dibutilditlocarbamato de cinc. Estos datos son similares a datos comparativos del Ejemplo 3, en que se usaron fosfito orgánico y un benzotriazol.

E J E M P L O 5

390

Aquí, el copolímero radial por bloques fué mezclado con un fosfito orgánico, con alquilditlocarbamato de cinc y con negro de humo. En esta tanda, 100 partes en peso del polímero del Ejemplo 1 fueron mezcladas con 1,0 partes en peso de tri(nonilfenil) fosfito, 0,6 partes en peso de dibutilditlocarbamato de cinc y 0,5 partes en peso de negro de humo de un tamaño de partículas comprendido entre 10 y 12 micras y sometido a ensayo de irradiación ultravioleta. Los resultados del ensayo están indicados en las siguientes Tabla VIII y Tabla IX.

395



11 AB



T A B L A VIII

400

Resistencia a la luz ultravioleta

Porcentaje de resistencia a la tracción como función de la exposición a la luz ultravioleta (horas)

0	98	152	254
100	44	35	25

405

T A B L A IX

Resistencia a la luz ultravioleta

Porcentaje de alargamiento como función de la exposición a la luz ultravioleta (horas)

0	98	152	254
100	67	59	50

410

Estos datos demuestran una estabilización enteramente satisfactoria del copolímero radial por bloques mezclado con fosfito orgánico, dibutilditiocarbamato de cinc y negro de humo, y son superiores a los datos comparativos de los Ejemplos 3 y 4, donde no se usó negro de humo.

415

E J E M P L O 6

En esta tanda, el negro de humo del Ejemplo 5 fué sustituido con un benzotriazol y se hicieron dos tandas iniciales. 100 partes en peso del copolímero radial por bloques del Ejemplo 1 fueron mezcladas con cantidades variables de 2(2-hidroxi-5-metilfenil)benzotriazol, tri(nonilfenil)fosfito y dibutilditiocarbamato de cinc y sometidas a ensayos de estabilidad a la luz ultravioleta y térmica. En una primera tanda, se mezclaron 100 partes en peso de polímero con 1,0 partes en peso de tri(nonilfenil)fosfito, 0,6 partes en peso de dibutilditiocarbamato de cinc y 0,5 partes en peso de 2(2-hidroxi-5-metilfenil)benzotriazol. En una segunda tanda, se mezclaron 100 partes en peso de polímero con 1,0 partes en peso de tri(nonilfenil)fosfito, 0,3 partes en peso de dibutilditiocarbamato y 0,3 partes en peso de 2(2-hidroxi-5-metilfenil)benzotriazol. Las composiciones de estas tandas fueron sometidas a en-

420

425

430



sayos con luz ultravioleta, cuyos resultados se indican en las Tablas X y XI para la Tanda 1 y en las Tablas XII y XIII para la Tanda 2.

435 T A B L A X
Tanda 1

Resistencia a la luz ultravioleta

Porcentaje de resistencia a la tracción como función de la exposición a la luz ultravioleta (horas)			
0	98	152	254
100	40	22	16

440 T A B L A XI
Tanda 1

Resistencia a la luz ultravioleta

Porcentaje de alargamiento como función de la exposición a la luz ultravioleta (horas)			
0	98	152	254
100	57	30	10

445 T A B L A XII
Tanda 2

Resistencia a la luz ultravioleta

Porcentaje de resistencia a la tracción como función de la exposición a la luz ultravioleta (horas)		
0	99	214
100	37	17

450 T A B L A XIII
Tanda 2

Resistencia a la luz ultravioleta

Porcentaje de alargamiento como función de la exposición a la luz ultravioleta (horas)		
0	99	214
100	53	21

455
460 Estos datos muestran, de manera general, las propiedades de estabilización del copolímero radial por bloques mezclado con benzotriazol, dibutiliditiocarbamato de cinc y fosfito orgánico. Se formularon composiciones adicionales de los tres aditivos mencionados y se sometieron a ensayos de degradación térmica y por irradiación ultravioleta. Las tandas A a D fueron mezcladas como se indi-



11 AGO

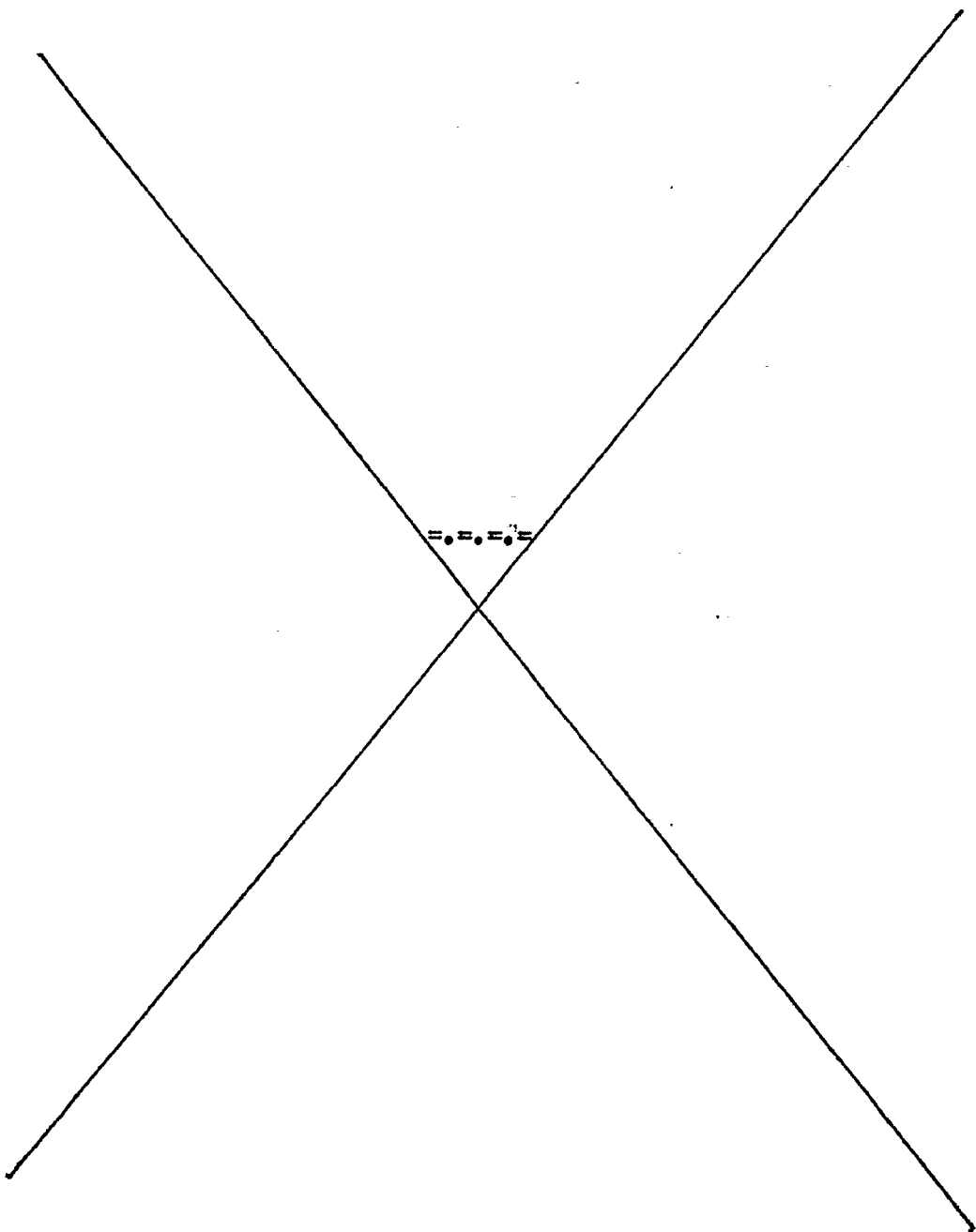
ca en la Tabla XIV siguiente.

T A B L A XIV

470

<u>Tanda</u>	<u>Dibutilditiocar bamato de cinc.</u>	<u>Tri(nonilfenil)- fosfito</u>	<u>2(2-hidroxi-5- metilfenil)henzo triazol</u>
A	0,50	0,50	0,50
B	0,33	0,67	0,50
475 C	0,67	1,33	1,0
D	0,17	0,33	0,25

Los datos de las Tandas A a D están indicados en la Tabla XV y analizados a continuación.



T A B L A XV

480

Estabilidad térmica
200 C de flujo de fusión (x 5 kgs)
5 min. 15 min. 30 min.

Tanda	5 min.	15 min.	30 min.
A	5.4	5.4	5.6
B	5.3	4.3	3.9
C	5.0	4.2	4.7
D	4.3	3.8	3.2

485

Resistencia a la luz ultravioleta
Porcentaje de resistencia a la tracción como función de la
exposición a la luz ultravioleta (horas)

	0	30	53	100	156	206	312	396	492	594
100	66	57	29	25	17	16	15	15	15	16
100	69	65	49	19	17	15	13	13	13	14
100	80	82	68	53	53	27	18	19	19	16
100	64	45	15	14	15	15	---	---	---	---

490

Resistencia a la luz ultravioleta
Porcentaje de alargamiento como función de la exposición a
la luz ultravioleta (horas)

	0	30	53	100	156	206	312	396	492	594
100	60	54	39	34	18	12	12	65	6.3	1.8
100	71	65	65	33	28	18	13	15	15	12
100	76	73	74	63	62	39	28	28	28	20
100	69	57	17	16	9	2	---	---	---	---

495





Los datos de la Tabla XV indican de manera general resultados de estabilización enteramente satisfactorios obtenidos en los campos de las Tandas A a D. Sin embargo, algunas características específicas de dichos datos son dignas de nota. Aun
500 cuando los datos de estabilidad térmica indican de manera general resultados muy satisfactorios, en el caso de las Tandas A a C se obtuvieron resultados particularmente buenos, como indica la reducción de flujo generalmente más gradual, y de hecho se observó en la Tanda A un aumento de 5 a 30 minutos en el flujo térmico.
505 En lo que concierne a la luz ultravioleta, todos los datos indican formulaciones satisfactorias. Sin embargo, se obtuvieron resultados excepcionales en las Tandas A a C, como indican los mayores valores en distintos períodos de tiempo y particularmente en las Tandas A y B, donde el porcentaje de resistencia a la
510 tracción aumenta en realidad de 396 a 594 horas. En resumen, estos datos indican que, aun cuando todos los campos producen resultados muy satisfactorios, se obtienen resultados excepcionales en las Tandas A, B y C, en las que un examen de la Tabla XIV revela que, referidos a 100 partes en peso del polímero, el fosfito
515 orgánico comprende 0,5-1,33 partes en peso, el dibutilditiocarbamato de cinc comprende 0,33-0,67 partes en peso y el benzotriazol comprende 0,5-1,0 partes en peso.

E J E M P L O 7

A la composición del Ejemplo 6 se le añadió negro de humo y se examinó la estabilidad. 100 partes en peso del copolí-
520 mero radial por bloques del Ejemplo 1 fueron mezcladas con 1,0 partes en peso de tri(nonilfenil)fosfito 0,6 partes en peso de dibutilditiocarbamato de cinc y 0,5 partes en peso de 2(2-hidroxil-5-metilfenil)benzotriazol y sometidas al ensayo de exposición a la
525 luz ultravioleta, cuyos resultados se indican en las siguientes Tablas XVI y XVII.

378740

11 A30



T A B L A XVI

530

Resistencia a la luz ultravioleta			
Porcentaje de resistencia a la tracción como función de la exposición a la luz ultravioleta (horas)			
0	98	152	254
100	80	71	66

T A B L A XVII

535

Resistencia a la luz ultravioleta			
Porcentaje de alargamiento como función de exposición a la luz ultravioleta (horas)			
0	98	152	254
100	83	85	84

540 Estos datos indican que, cuando se añade negro de humo a la composición del Ejemplo 6, se obtienen resultados particularmente excepcionales. Nótese particularmente que las 254 horas de la Tabla XVI son un dato aproximadamente cuatro veces mayor que los datos comparativos de las Tablas X y XII. También el dato de 254 horas de la Tabla XVII es aproximadamente ocho veces el dato comparativo de la Tabla XI, cuatro veces el de la Tabla XIII y

545 mucho mayor que el dato comparativo de la Tabla XV.

E J E M P L O 8

550 Tratando de determinar los campos de los cuatro aditivos del Ejemplo 7 que producen resultados particularmente excepcionales, se hicieron las Tandas A a E con las partes en peso indicadas cada 100 partes en peso de polímero. Se emplearon los mismos aditivos del Ejemplo 7 y los datos de la composición están indicados en la Tabla XVIII.

=o.o.o.=



T A B L A XVIII

	<u>Tanda</u>	<u>Dibutilditiocarbato de cinc</u>	<u>Tri(nonilfenil) fosfito</u>	<u>2(2-hidroxi-5-metilfenil)benzotriazol</u>	<u>Negro de humo</u>
555	A	0.60	1.0	0.25	0.25
	B	0.60	1.0	0.10	0.40
560	C	0.60	1.0	0.20	0.30
	D	0.60	1.0	0.30	0.20
	E	0.60	1.0	0.40	0.10

Las composiciones de las Tandas A a E fueron sometidas luego a irradiación ultravioleta, indicándose los resultados obtenidos en las Tablas XIX y XX.

T A B L A XIX

Resistencia a la luz ultravioleta

Porcentaje de resistencia a la tracción como función de la exposición a la luz ultravioleta (horas)

	<u>Tanda</u>	<u>0</u>	<u>30</u>	<u>50</u>	<u>100</u>	<u>200</u>	<u>400</u>	<u>600</u>
570	A	100	70	71	52	49	44	29
	B	100	86	71	47	58	31	35
	C	100	89	76	53	23	22	21
	D	100	73	70	41	33	30	19
575	E	100	87	80	66	43	28	23

T A B L A XX

Resistencia a la luz ultravioleta

Porcentaje de alargamiento como función de exposición a la luz ultravioleta (horas)

	<u>Tanda</u>	<u>0</u>	<u>30</u>	<u>50</u>	<u>100</u>	<u>200</u>	<u>400</u>	<u>600</u>
580	A	100	68	66	66	61	61	44
	B	100	79	76	70	78	50	35
	C	100	84	85	77	62	38	34
	D	100	74	68	58	56	50	37
585	E	100	89	82	81	62	50	43

Estos datos demuestran que puede obtenerse una estabilidad mayor en el campo de formulaciones indicado cuando se añade negro de humo a la composición del Ejemplo 6. En particular, es de notar que, aun cuando se obtuvieron resultados satisfactorios en todos los campos examinados, el dato de las 600 horas muestra específicamente un aumento hasta aproximadamente el doble de los valores comparativos de la Tabla XV en que no se usó negro de humo y,

373743

11A



además, los datos de las 600 horas de la Tabla XX son mucho mejores que los datos comparativos de la Tabla XV. Así, estos datos muestran que tanto el porcentaje de resistencia a la tracción como el porcentaje de alargamiento pueden ser mejorados de manera importante, con respecto a los resultados del Ejemplo 6, mediante la adición de negro de humo al copolímero radial por bloques cuando se mezcla con tri(nonilfenil)fosfito, dibutilditiocarbamato de cinc y 2(2-hidroxi-5-metilfenil(benzotriazol.

E J E M P L O 9

Se mezclaron 100 partes del copolímero radial por bloques del Ejemplo 1 con 1,0 partes en peso de tri(nonilfenil(fosfito 0,30 partes en peso de dibutilditiocarbamato, 0,20 partes en peso de dilautiltiodipropionato y 0,30 partes en peso de 2(2-hidroxi-5-metilfenil(benzotriazol y se sometieron al ensayo de la luz ultravioleta, cuyos resultados se indican en las Tablas XXI y XXII.

T A B L A XXI

Resistencia a la luz ultravioleta		
Porcentaje de resistencia a la tracción como función de la exposición a la luz ultravioleta (horas)		
0	99	214
100	57	26

T A B L A XXII

Resistencia a la luz ultravioleta		
Porcentaje de alargamiento como función de la exposición a la luz ultravioleta (horas)		
0	99	214
100	65	42

Estos datos indican que, cuando se emplea éster de ácido tiodipropiónico en lugar del negro de humo del Ejemplo 8, se obtienen resultados enteramente satisfactorios. Nótese específicamente que el dato de las 214 horas de las Tablas XXI y XXII son inferiores a los datos comparativos de la Tabla XVI y XVII, en los que se

378743



635 empleó negro de humo con los tres aditivos, pero generalmente superiores a los datos comparativos del Ejemplo 6, en que no se añadió negro de humo. Nótese específicamente la mejora en el porcentaje de resistencia a la tracción de las 214 horas en comparación con el dato comparativo de las Tablas X, XI, XII y XIII y con los
630 datos comparativos de la Tabla XV del Ejemplo 6, y particularmente de las Tandas A, B y C. Así, la solicitante ha demostrado la mayor estabilidad obtenida mediante la adición de éster de ácido tiodipropiónico a los tres aditivos del Ejemplo 6.

635 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.

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

=.=.=.=



3700000

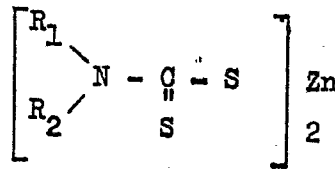
11 AGO 1971

N O T A :

645 Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de la presente invención, así como la forma en que la misma puede ser llevada a la práctica, se reivindican a título privativo las siguientes particularidades características sobre las cuales ha de recaer la concesión del privilegio de PATENTE DE INVENCION que se solicita.

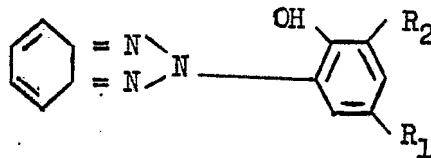
650 1). Procedimiento para obtener la estabilización al calor y/o a la radiación ultravioleta copolímeros radiales por bloques de dieno conjugado y de hidrocarburo aromático vinílico, caracterizado por el hecho de añadirse a dicho copolímero una pequeña cantidad de uno o más de los siguientes compuestos como estabilizadores :

655 1) un alquilditioicarbamato de cinc de la fórmula



660 donde R₁ y R₂ son radicales de alquilo o de cicloalquilo con 1 a 23 átomos de carbono;

2) un benzotriazol de la fórmula



665 donde R₁ es un radical de alquilo con 1 a 6 átomos de carbono y R₂ es un radical de alquilo con 1 a 6 átomos de carbono o hidrógeno.

2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de componerse el 50 - 70% en peso de dicho copolímero de unidades de dieno conjugado.

670

3787811 A3



3). Procedimiento según la reivindicación 1) o 2), caracterizado por el hecho de que dicho dieno es butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, piperileno, 3-butil-1,3-octadieno o 1-fenil-1,3-butadieno.

675

4). Procedimiento según la reivindicación 1), 2) o 3), caracterizado por el hecho de que dicho hidrocarburo aromático vinílico es estireno, 3-metilestireno, 4-n-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 4-p-tolilestireno o 4-(4-fenil-n-butil)-estireno.

680

5). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que el 50 - 70% en peso de dicho copolímero se compone de unidades de monómero de butadieno, y un 40 - 30% en peso de unidades de monómero de estireno.

685

6). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que la cantidad de dicho alquilditiocarbamato de cinc o de dicho benzotriazol es de 1 a 2 partes en peso de copolímero.

690

7). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 5), caracterizado por añadirse a dicho copolímero tanto dicho alquilditiocarbamato de cinc como dicho benzotriazol, en una concentración comprendida entre 0,1 y 0,5 partes en peso cada una cada 100 partes en peso de dicho copolímero.

695

8). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 5), caracterizado por añadirse a 100 partes en peso de dicho copolímero de 0,1 a 0,5 partes en peso de dicho benzotriazol, y de 0,5 a 1,5 partes en peso de un fosfito orgánico de la fórmula $(RO)_3P$, donde R es un radical de alquilo, de cicloalquilo o de arilo (o combinación de los mismos) con 1 - 24 átomos de carbono.

700

9). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 5), caracterizado por añadirse a 100 partes en peso de

378743



dicho copolímero :

705

- (a) de 0,5 a 1 parte en peso de dicho alquilditiocarbamato de cinc,
- (b) de 0,5 a 1,5 partes en peso de un fosfito como el definido en la reivindicación 8), y
- (c) de 0,1 a 1 parte en peso de negro de humo.

710

10). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 5), caracterizado por añadirse a 100 partes en peso de dicho copolímero :

- (a) de 0,1 a 0,7 partes en peso de dicho alquilditiocarbamato de cinc,
- (b) de 0,2 a 1 parte en peso de dicho benzotriazol, y
- (c) de 0,3 a 1,5 partes en peso de un fosfito como el definido en la reivindicación 8).

715

11). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 5), caracterizado por añadirse a 100 partes en peso de dicho copolímero :

- (a) de 0,5 a 1 parte en peso de dicho alquilditiocarbamato de cinc,
- (b) de 0,1 a 1 parte en peso de dicho benzotriazol,
- (c) de 0,5 a 1,5 partes en peso de un fosfito como el definido en la reivindicación 8), y
- (d) de 0,1 a 1 parte en peso de negro de humo.

720

725

12). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 5), caracterizado por añadirse a 100 gramos de dicho copolímero :

- (a) de 0,1 a 0,6 partes en peso de dicho alquilditiocarbamato de cinc,
- (b) de 0,1 a 0,6 partes en peso de dicho benzotriazol,
- (c) de 0,5 a 1,5 partes en peso de un fosfito como se ha definido en la reivindicación 8), y



(d) de 0,05 a 0,4 partes en peso de un éster de ácido tiodi
x propiónico.

735

13). Procedimiento según la reivindicación 9) ú 11),
caracterizado por ser el negro de humo negro de humo de canales.

14). Procedimiento según la reivindicación 13), carac-
terizado por el hecho de que el negro de humo de canales tiene
un tamaño medio de partículas comprendido entre 10 y 15 micras.

740

15). Procedimiento según cualquiera de las reivindica-
ciones 1) á 8), y 10) á 14), caracterizado por el hecho de que
dicho benzotriazol es 2(2-hidroxi-5-metilfenil)benzotriazol.

16). Procedimiento según la reivindicación 12), ca-
racterizado por ser dilautiltiodipropionato dicho éster.

745

17). Procedimiento según cualquiera de las reivindi-
caciones 8) a 16), caracterizado por ser tri(nonilfenil)fosfito
dicho fosfito.

750

18). "PROCEDIMIENTO PARA OBTENER LA ESTABILIZACIÓN AL
CALOR Y/O A LA RADIACIÓN ULTRAVIOLETA, COPOLÍMEROS RADIALES POR
BLOQUES DE DIENO CONJUGADO Y DE HIDROCARBURO AROMÁTICO VINÍLICO"

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

MADRID, 17 de Abril de 1.970.

P. A.

Modesto Polo
P. P.

