

403006

CASE M. 1479



403006

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE	_____
SUBCLASE	_____

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

por "PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR MATERIALES POLIMERICOS SENSIBLES A LA LUZ ULTRAVIOLETA", a favor de Prof. REGINALD JOHN WILLIAM REYNOLDS, de nacionalidad británica, residente en 9, Oldershaw Avenue, Kegworth, Derby, DE7 2DR. Inglaterra.

= . =

Int. Cl.: <u>08J</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

Los materiales poliméricos en general son sensibles a la luz, es decir el efecto de la radiación ultra violeta acelera el deterioro oxidativo del material polimérico; este deterioro puede observarse inicialmente como un cambio de color u otro cambio superficial en apariencia, y finalmente quizás como agrietado y desplome físico o desintegración del material en formas particuladas que tienen un peso molecular más bajo que el original. Algunos materiales poliméricos son más o menos aceptados igualmente por todas las longitudes de onda de luz, pero la mayoría tienen una

5.

10.

403006

20M



longitud de onda a la cual son más sensibles. Se dan algunos ejemplos en la tabla siguiente (publicada originalmente por R.G. Hirt, N.Z. Searle, y R.G. Schmitt, SPE Trans. 1 (nº 1), 23 (1961).

5.

TAULA 1

Sensibilidad de varios polímeros a la radiación ultravioleta

	Material polimérico	Longitud de onda de sensibilidad máxima nm.
10.	Poliésteres insaturados (varias formulaciones)	325
	Poliéstirenos	318
	Polietileno	300
	Polipropileno (no estabilizado en caliente)	310
15.	Cloruro de polivinilo	310
	Copolímero de cloruro de polivinilo con acetato de vinilo	322-364
	Policarbonato	295
	Metacrilato de polimetilo	290-315
20.	Poliformaldehido	300-320

Existen varias formas de reducir la sensibilidad de materiales poliméricos a la luz ultravioleta, y estos envuelven principalmente el uso de lo que se llamarán absorbedores de ultravioleta. Los absorbedores de ultravioleta son compuestos orgánicos cuya estructura es tal que tienen la propiedad de absorber luz ultravioleta de longitud de onda dañina y convertirla en energía inofensiva de longitud de onda más larga. Tales absorbedores pueden actualmente incorporarse en los materiales poliméricos, o pueden incorporarse en una película adherente estable sobre la

30.

403006

20



superficie del material polimérico a ser protegido; en cualquier caso puede obtenerse un grado satisfactorio de protección.

Sin embargo, en algunas situaciones puede ser deseable

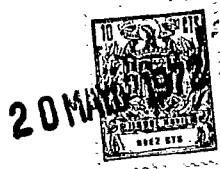
5. que un material polimérico deba ser sensible a la luz, de forma que se deteriore rápidamente en forma fácil. Se están haciendo muchos esfuerzos actualmente para reducir la contaminación del medio ambiente, tanto si es ésta del tipo insidioso tal como la descarga de gases nocivos en la atmósfera
10. o la descarga de desechos en cursos de agua, como si es de tipo más obvio tal como el vaciado indiscriminado de artículos accidentales. El uso, por ejemplo, de contenedores de plástico para una amplia gama de productos ocasiona problemas referentes al desecho de los contenedores vacíos; la recopilación puede ser costosa; frecuentemente no pueden quemarse a causa de los gases corrosivos y tóxicos que envolvería, y el vertido en lugares para basura es impopular a causa de los grandes volúmenes envueltos
- 15.

20. Es obviamente una necesidad la forma de preparar o tratar el material polimérico de modo que su vida útil sea inalterada, pero de modo que se pueda destruir rápidamente cuando su vida útil finaliza, y se desecha; ahora se ha inventado una forma en que puede esto realizarse.

25. De acuerdo con la invención, se dota al material polimérico de un revestimiento adherente sensible al agua que incorpora un absorbedor ultravioleta.

30. En una realización preferida, el material polimérico revestido contiene en su masa un acelerador ultravioleta, o se vuelve inherentemente sensible a la luz por variaciones del proceso de polimerización.

La constitución del revestimiento sensible al agua,



403006

- es decir su composición, grosor y la concentración del absorbedor actual en él, debe ser tal que la transmitancia de luz ultravioleta dañina se reduzca por el 90% por lo menos; si como por otra parte, no se incorporase acelerador en la masa del polímero, entonces la transmitancia sólo necesitaría reducirse por el 50% a lo sumo.
- 5.

La transmitancia en este contexto, se calcula a partir de la ley de Beer:

$$-\log_{10} T = a \cdot b \cdot c = \epsilon \cdot b \cdot c / M$$

10. donde

T es la transmitancia

a es la absorcividad del absorbedor (en l/g.cm)

b es el grosor del revestimiento (en cm)

c es la concentración del absorbedor en el revestimiento (en g/l)

- 15.

Epsilon es la absorcividad molar del absorbedor (en l/mol. cm)

M es el peso molecular del absorbedor

(Nomenclatura del ASTM Committee E-13 para espectroscopia aplicada, ver Anal. Chem. 24, 1349 (1952)).

- 20.

El material polimérico, el absorbedor ultravioleta, y el acelerador ultravioleta tiene cada uno su longitud de onda propia en la que son más afectados, o más efectivos.

- Primero se conocerá que material polimérico debe ser implicado, y luego se seleccionará un absorbedor apropiado; el factor a (o epsilon) en la fórmula se conoce por datos publicados sobre el absorbedor (por ejemplo Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology (Interscience 1970) 2ª edición, volumen 21, página 121; J. Vanallan & J.F. Tinker J. Org. Chem. 19, 1243 (1954); boletines técnicos de productores de
- 25.

- absorbedores, y b y c pueden relacionarse mutuamente en forma apropiada con el material de revestimiento deseado para
- 30.



403006

dar la transmitancia necesaria del revestimiento. Si un revestimiento de 10 micras ($b = 0,001 \text{ cm}$) que contenga un absorbedor con $a = 50$ debe absorber 90% de la luz incidente ($T = 0,1$), la concentración c del absorbedor se calcula como

5. sigue (la densidad d del material de revestimiento es por ejemplo, $1,25 \text{ g/cm}^3$):

$$- \log_{10} (0,1) = 50 \cdot 0,001 \cdot c$$
$$c = 20 \text{ g} / 1 = 16 \text{ g} / \text{kg} = 1,6\% \text{ por peso}$$

10. Un revestimiento (densidad $d = 1,25 \text{ g/cm}^3$) de 5 micras que contiene 2% en peso de 2-hidroxi-4-metoxi-benzofenona ($\epsilon = 9.100$ a 322 nm , $M = 228,2$; por Vanallen y Tinker, loc.cit) tiene la siguiente transmitancia T :

$$- \log_{10} (T) = 9100 \cdot 0,0005 \cdot 25/228,2$$
$$T = 10^{-0,4985} = 0,317$$

15. es decir el revestimiento absorbe 68,3% de la luz incidente en la longitud de onda de 322 nm .

La invención envuelve el uso de revestimientos sensibles al agua. Por sensible al agua se entiende tanto

20. (i) revestimientos que son solubles en agua de forma que se disuelven directamente mediante agua como (ii) revestimientos que actualmente no son solubles en agua, pero que son sensibles al agua de forma que son hinchados por ella o deteriorados por ella, en una extensión que la adherencia y
25. continuidad del revestimiento se destruyen y por lavado puede eliminarse el material polimérico, o que el absorbedor en él se elimina por lavado o se disuelve.

30. A pesar de ser sensible al agua, el revestimiento no debe ser además de forma que sea higroscópico indebidamente

403006



te, y así afecte inaceptablemente la humedad atmosférica. Esto no representa ningún problema real; por ejemplo, se utiliza película de empaquetado soluble al agua en algunos campos con éxito y los aprestos sensibles al agua sobre textiles no ocasionan normalmente perturbaciones debidas a la absorción de la humedad atmosférica, de forma que la materia es meramente una de formulación apropiada. Los revestimientos sensibles al agua utilizados en esta invención serán de tal forma que el revestimiento es suficientemente resistente a la humedad atmosférica normal para tener una vida aceptable pero de forma que la acción de la lluvia o la inmersión en agua o a la desintegración por la acción atmosférica, cuando el material se desecha, tiene el efecto deseado.

15. Como ya se mencionó, los materiales poliméricos preferidos de acuerdo con la presente invención tienen, además de un revestimiento sensible al agua que contiene un absorbedor ultravioleta, un acelerador ultravioleta incorporados a la masa del material polimérico.

20. Ahora, al tiempo que el absorbedor ultravioleta exhibe su espectro de absorción ultravioleta característico propio, y de este puede verse aquellas longitudes de onda en las que será más acertado en conferir protección sobre un material polimérico, y así es asimismo conocido que existen clases de materiales orgánicos que pueden llamarse aceleradores de degradación ultravioleta que tienen el efecto opuesto, es decir, se convierten mediante radiaciones ultravioleta de longitud de onda apropiada en compuestos altamente radioactivos que aceleran el deterioro del material polimérico en que se incorporan.

30. Por consiguiente, los materiales poliméricos pueden protegerse claramente de los efectos de la luz mediante

403006



- elección apropiada de aceleradores ultravioleta, o su deterioro puede acelerarse por el uso de aceleradores de degradación ultravioleta. Obviamente es una necesidad para una forma en que pueda equilibrarse apropiadamente la protección y el deterioro, es decir particularmente una forma de preparar material polimérico de modo que su vida útil permanezca inalterada, pero de modo que se destruirá rápidamente cuando su vida útil ha terminado, y se desecha; la presente invención presenta una forma en que esto pueda realizarse.
- 5.
- 10.

- Ejemplos de materiales formadores de película que puedan utilizarse para formar los revestimientos utilizados en la invención son el alcohol de polivinilo, la beta-hidroxi-etilcelulosa, la celulosa hidroxipropílica, las sales de hidroximetilcelulosa, la celulosa metilica, el almidón metilico, la dextrina, la gelatina, la caseína solubilizada y la proteína de soja, y las sales de copolímeros de ácido poliacrílico o de ácido estírcico-maleico. Estos son solubles en medio acuoso. Ejemplos de materiales formadores de películas que se hinchan o se destruyen mediante el agua son el acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado, y la gelatina parcialmente endurecida. Las preferentes películas orgánicas mezcladas con aditivos acuosolubles, tal como la monoacetina, el polietilenglicol o las sales orgánicas o inorgánicas solubles pueden usarse asimismo. También pueden emplearse materiales inorgánicos formadores de película, que son sensibles al agua, por ejemplo silicato de sodio. Los materiales de revestimiento más importantes son el alcohol de polivinilo, los éteres metilico, beta-hidroxiotílico o hidroximetílico de celulosa y poliacrilamida. En general, para asegurar flexibilidad y adhesión adecuadas del revestimiento sensible al agua al material polimérico, el revestimiento puede con-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

403006



20 MAR 1974

tener asimismo plastificantes, agentes humectantes o promotores de adhesión, compatibilidad o cohesión.

- Además, el absorbedor de ultravioleta debe ser compatible con el material de revestimiento sensible al agua,
5. por lo menos en atención de que pueda formarse un revestimiento adherente de los dos sobre el material polimérico a ser protegido. El absorbedor puede dispersarse apropiadamente en el revestimiento de tal forma que se obtenga una capa esencialmente homogénea, aunque pueden obtenerse mejores resultados si el absorbedor se disuelve efectivamente. El propio absorbedor puede con ventaja ser soluble al agua, de modo que pueda eliminarse más fácilmente por agua, y asimismo debe tener el grado más elevado posible de solubilidad en el material de revestimiento, de modo que el grosor del revestimiento a ser utilizado pueda mantenerse en un mínimo; es
10. preferible que el grosor del revestimiento no exceda 5 micras, y son más aceptables grosores de 1 a 2 micras. Asimismo es preferible que el absorbedor sea incompatible en la forma más posible con el material polimérico de sustrato, para
15. disminuir el riesgo de la migración del absorbedor de revestimiento al material polimérico.
- 20.

- Los absorbedores ultravioletas caen esencialmente en una de las clases siguientes, compuestos estrechamente unidos o derivados directamente de la 2-hidroxibenzofenona,
25. los 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazoles, las (2-hidroxifenil)-S-triacinas y los acrilatos y salicilatos substituidos; los absorbedores de cualquiera de estas categorías pueden utilizarse en la invención; la absorción ultravioleta es en general más marcada cuando el absorbedor está realmente en solución, más bien que dispersado en un material, aunque en la
30. mayoría de casos son las dispersiones efectivas. Ejemplos específicos de absorbedores son los siguientes:

403006



- La 2,4-dihidroxibenzofenona,
- la 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona,
- la 2-hidroxi-4-metoxi-5-sulfobenzofenona,
- la 5-cloro-2-hidroxibenzofenona,
- 5. cl 2-(2',4'-dihidroxifenil)-benzotriazol,
- cl 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol,
- la 2-metoxi-4,6-bis-(2,4-dihidroxifenil)-S-triacina,
- la 2,4,6-tris(2,4-dihidroxifenil)-S-triacina,
- 10. cl etil-2-ciano-3,3-difenilacrilato,
- la N-(beta-ciano-carbomotoxivinil)-2-metilindolina, y
- cl metil-2-carbomotoxi-3-(p-metoxifenil)-acrilato.

Como ya se ha indicado previamente, se incorpora de preferencia un acelerador de degradación ultravioleta en el propio material polimérico; la actividad del acelerador es anulada o por lo menos substancialmente reducida mediante el absorbedor ultravioleta en el revestimiento sensible al agua, pero tan pronto como se elimina este absorbedor la degradación del material polimérico a la luz proseguirá.

Los aceleradores de degradación ultravioleta son en muchos casos compuestos similares a los absorbedores ultravioleta, debiéndose entonces el cambio en función a solamente ligeras alteraciones en la estructura química. Ejemplos de aceleradores de degradación son las cetonas, tal como la acetofenona y la benzofenona, que son similares a una de las clases antes mencionadas, los dos colorantes y eosina fluoresceína condensados aldol-naftilamina y ciertas sales metálicas, por ejemplo de metales de transición como níquel, hierro, cobre, manganeso y cobalto, tal como ditiocarbamatos de níquel y de hierro, oleatos y estearato de manganeso o cobalto y haluros de metales de transición; como se describe en

= 10 =

403006



la patente alemana número 2.136.704.

Cada absorbedor ultravioleta y acelerador de degradación tendrán su propio espectro de actividad, mostrando las longitudes de onda de luz a la cual es más activo. Claramente

5. el mejor absorbedor a ser utilizado en conjunción con cualquier acelerador dado será uno que tenga su actividad en la misma longitud de onda que el acelerador, y el par se utilizará como un material polimérico fácilmente degradado por aquella longitud de onda.

10. Como ejemplos de parejas apropiadas, pueden mencionarse:

Material polimérico	Acelerador			Absorbedor				
		λ_{\max} nm	α_{\max}	Lit. Ref.		λ_{\max} nm	α_{\max}	Lit. Ref.
Poliéster	Acetofenona	318	0.50	a	2,4-dihidroxi-benzofenona	323	43.0	b
Copolímero de cloruro de vinilo/acetato de vinilo	Benzofenona	333	0.82	a	2-(2-hidroxil-5-metilfenil)-benzotriazol	340	70.0	b

Lambda max es la longitud de onda del máximo de la primera banda de absorción

Alfa max es la absorcividad a λ_{\max}

a) DMS UV-Atlas of Organic Compounds, Butterworths & Verlag Chemie, 1968: disolvente metanol

15. b) Kirk-Othmer, loc. cit.; disolvente cloroformo.

La invención es aplicable a todos los materiales poliméricos que son inherentemente sensibles a la luz ultravioleta, o que pueden hacerse sensibles a la luz ultravioleta.

403006



leta al componerlos apropiadamente. Los ejemplos comunes son las poliolefinas, los copolímeros derivados de polímeros de olefinas y los copolímeros de estireno, los poliacrilatos y los polimetacrilatos, y los poliésteres saturados o insaturados, los polímeros y los condensados de formaldehído, las poliamidas y los polímeros de cloruro de vinilo. De estos, son los más importantes las poliolefinas, especialmente el polietileno y el polipropileno, los polímeros y el poliestireno de cloruro de vinilo, ya que constituyen la parte principal de la producción de material polimérico destinado a tener una corta vida seguida por el desechado. Asimismo, el material polimérico puede volverse inherentemente sensible a la luz por variaciones del proceso de polimerización. Ejemplos son los copolímeros de alfa-olefinas del tipo etileno ó propileno con monóxido de carbono, polibutadienos conteniendo una proporción dominante de unidades enlazados de 1,2-butadieno, ó polímeros conteniendo unidades carbonilo cetónicas enlazadas a un átomo de carbono del polímero modular.

Una vez se desea proteger cualquier material polimérico dado, el método actual de formar un revestimiento adherente sobre el dependerá de su forma física. El revestimiento sensible al agua conteniendo absorbedor puede prepararse en la forma de una solución o dispersión y se aplica al material mediante inmersión, rociado, pintado a brocha o inundación en las formas convencionales seguidas por secado; estas son técnicas apropiadas para la formación de revestimientos, por ejemplo, sobre botellas de poliolefina sopladas u otras piezas moldeadas más complicadas. Alternativamente, el revestimiento puede prepararse en la forma de una pasta, pasta en solución viscosa, o compuesto sólido fundible y luego rociarse, calandrarse o co-extruirse en el material polimérico en el grosor requerido; de esta forma, pueden tratarse películas de poliolefina polímero de cloruro de vinilo, por ejemplo pa-

403006

20 MAY 1968



ra sacos de fertilizante de empleo duro. Asimismo se puede aplicar una película protectora proformada mediante una técnica de laminado, por ejemplo, a una lámina de cloruro de polivinilo calandrada o a una película arrollada de polipropileno.

5.

Ahora se verán algunos ejemplos en la que todas las partes y proporciones son en peso a menos que no se indique lo contrario.

Ejemplo 1

10.

Una película para sacos reforzados con un grosor de 250 micras realizada por extrusión de polietileno de baja densidad se revistió por medio de un rodillo con una solución de 10 partes de alcohol de polivinilo en 90 partes de agua a la que se había adicionado 2-hidroxi-4-metoxi-5-sulfo-benzofenona como un absorbedor de ultravioleta. La película se secó y su transmisión de luz ultravioleta a 324 nm se midió en comparación con una película revestida en la misma forma pero sin adición de un absorbedor de ultravioleta

15.

TABLA II

20.

Partes de absorbedor de ultravioleta adicionado al revestimiento	Transmisión de luz ultravioleta a 324 nm.
1,0	25%
2,0	5%

25.

De la tabla II puede verse que la mayoría de la luz ultravioleta dañina es absorbida por el revestimiento que así previene la degradación inducida por la luz de la película de polietileno.

Al tratar las películas revestidas definidas en la

403006



Tabla II con agua, la capa protectora se elimina fácilmente, después de lo cual la transmisión de la película a la luz ultravioleta a 324 nm se elevó por encima de 90-0/0.

Ejemplo 2

5. Una pasta preparada al molturar 2:4-dihidroxi-benzofenona (5 partes) con agua (20 partes) y un agente tensioactivo (1 parte de sulfato de sodio y laurilo) se dispersó en una solución de alcohol de polivinilo (200 partes). Esta dispersión se aplicó por rociado a un contenedor en forma de botella de polietileno moldeada por soplado y se dejó secar en una corriente de aire caliente de forma que proporcionó en la superficie de la botella una delgada capa de alcohol de polivinilo capaz de absorber la radiación ultravioleta.

10. La botella puede imprimirse y llenarse con la cantidad que se requiera y sellarse tras tratamiento con el alcohol de polivinilo.

15. La película protectora puede eliminarse de la botella o por tratamiento accidental con agua que puede ocurrir a la intemperie o por contacto deliberado con un medio acuoso.

20. Se obtienen resultados similares si la dispersión se aplica a un contenedor de copolímero de etileno/acetato de vinilo.

Ejemplo 3

25. Una película de envoltura realizada por extrusión de polietileno se revistió por medio de un rodillo con una dispersión realizada al disolver celulosa metilica (100 partes) en agua (900 partes) a la que se adicionó 2-hidroxi-4-metoxi-5-sulfobenzofenona (2,5 partes) y se secó.

30. La película con el revestimiento protector más al

403.006

= 14 =

403006

exterior puede utilizarse para propósitos de envolver y empaquetar pero cuando se desecha después del uso empieza el degradado bajo las influencias de la intemperie que incluyen la lluvia y la radiación ultravioleta.

5. Ejemplo 4

Una lámina continua de cloruro de polivinilo plastificado realizada al calandrar cloruro de polivinilo conteniendo 30 partes en peso de ftalato de dioctilo, se roció con una solución al 15% de agua/alcohol de acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado al que se había dispersado 1,0% en peso de 2,4-dihidroxibenzofenona y se secó por paso sobre un rodillo calentado. Esta lámina continua puede utilizarse para envolturas y contenedores flexibles desechables.

15. Ejemplo 5

Celulosa carboximetilica de sodio (40 partes) y 2-(2',4'-dihidroxifenil)-benzotriazol (2 partes) se adicionaron a agua (1.000 partes) y cuando estuvo disperso completamente se aplicó por inmersión a un contenedor de poliestireno formado por vacío. El contenedor se secó en una atmósfera caliente de forma que se constituyó sobre la superficie exterior una capa absorbadora de la luz ultravioleta.

25. Ejemplo 6

Una dispersión acuosa conteniendo un copolímero 90:10 de acetato de vinilo/2-otilhexil acrilato (150 partes), alcohol polivinílico (50 partes), 2,4-dihidroxibenzofenona (3 partes) y agua (400 partes) se aplicó a una película o tejido preparado a partir de polipropileno no estabilizado (que puede contener 0,01% de benzofenona) por medio de rodillos de modo que se constituye un revestimiento uniforme. Luego el material se secó por paso sobre rodillos calentados. Puede utilizarse para la fabricación de sacos para ser



403006

20 MAYO 1972

empleados como contenedores para sólidos pulverizados o granulares, encontrándose la capa protectora en la superficie exterior. Estos contenedores son estables a la luz ultravioleta y a la visible pero se degradan al exponerlos a la intemperie.

5.

Las películas y los tejidos realizados de copolímeros de cloruro de vinilo/acetato de vinilo pueden tratarse similarmente.

Ejemplo 7

10.

Una dispersión acuosa conteniendo un copolímero 90:10 de acetato de vinilo/2-etilenhoxil-acrilato (150 partes) alcohol de polivinilo (50 partes), 2,4-dihidroxibenzofenona (3 partes) y agua (400 partes) se aplicó a una película o tejido preparada a partir de polipropileno no estabilizado conteniendo 0,01% de benzofenona por medio de rodillos de forma que se constituyó un revestimiento uniforme. Luego el material se secó por paso sobre rodillos calentados. Puede utilizarse para la fabricación de sacos para ser empleados como contenedores para sólidos pulverizados o granulares, encontrándose la capa protectora en la superficie exterior. Estos contenedores son estables a la luz ultravioleta y a la visible pero se degradan al exponerlos a la intemperie.

15.

20.

Las películas y los tejidos realizados de copolímeros de cloruro de vinilo/acetato de vinilo pueden tratarse similarmente.

25.

Ejemplo 8

Una mezcla de polipropileno estabilizado utilizable comercialmente, se extrajo con acetona para eliminar los estabilizadores presentes. A 100 g del polipropileno así tratado se adicionaron luego 0,36 g (0,002 moles) de benzofenona en calidad de acelerador ultravioleta. Luego se preparó

30.

403006

= 16 =



5. una película en la forma convencional utilizando estas mezclas y la película se prensó en fusión. Esta película se laminó para formar una película colada (0,35 mm de espesor) a partir de una solución acuosa al 25% de alcohol polivinílico conteniendo 2,2% (basado sobre el alcohol polivinílico) del absorbedor ultravioleta disponible comercialmente 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-t-butilfenil)-5-clorobenzotriazol; con objeto de mantener una buena dispersión, se muclon completamente con bolas el alcohol polivinílico y el absorbedor de ultravioleta.

10. La película laminada se expuso luego a la luz ultravioleta y se siguió su degradación al medir periódicamente la resistencia a la tracción de la película laminada. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 1 anexa.

15. La figura 1 muestra asimismo los resultados obtenidos cuando la película de polipropileno que no tiene revestimiento protector se somete a la exposición de la luz ultravioleta.

20. En dicha figura, se representa en abscisas el tiempo en horas a que se someten las muestras bajo la radiación U.V., y, en ordenadas, la resistencia a la tracción en Kg/cm². La línea (1) muestra la correlación entre ambas variables en el primer caso (película laminada según el ejemplo), mientras que la línea (2) representa la misma correlación en el segundo caso (película sin revestimiento). En la zona de la línea (2) correspondiente a valores próximos a las 110 horas, 25. la película se hace muy quebradiza, y, es fácilmente pulverizable por encima de las 120 horas.

30. Para los propósitos de comparación, se previó asimismo la figura 2 que muestra los efectos de la luz ultravioleta sobre polipropileno que no contiene acelerador ultravioleta en la masa de la película de polipropileno.

403006



5. En esta figura, donde abscisas y ordenadas tienen el mismo significado descrito, la línea (3) corresponde a la correlación entre ambas variables sobre polipropileno sin acelerador pero con el estabilizador del ejemplo, mientras que la línea (4) corresponde a polipropileno sin acelerador y sin estabilizador. Al comparar las figuras 1 y 2, es muy evidente que se verifica una degradación mucho más rápida de la película de polipropileno no revestida cuando la película contiene un acelerador ultravioleta.

10.

Ejemplo 9

Cuando se reemplazó la benzofenona en el Ejemplo 2 como acelerador ultravioleta por el equivalente molar de estearato de cobre se observaron de nuevo resultados similares a los obtenidos en el Ejemplo 8.

15.

Los datos observados con el acelerador de estearato de cobre se muestran en la figura 3.

20.

En esta figura, cuyas coordenadas tienen el mismo significado descrito en el Ejemplo 8, las líneas (5), (6) y (7) representan, respectivamente, los datos obtenidos sobre la película laminada con el estabilizador de este ejemplo, sobre la película laminada con alcohol polivinílico solo (sin estabilizador), y sobre película de polipropileno no protegida. Es evidente que el uso de una película de alcohol

25.

de polivinilo que no contiene absorbedor ultravioleta no es efectiva en proporcionar resistencia a la degradación ultravioleta como se requiere, mientras que es efectiva una película conteniendo el estabilizador.

= . =

REIVINDICACIONES

30. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones

403006



nos, con prioridad de la solicitud de patente inglesa nº 16498/71 del 22 de Mayo de 1971.

5. 1.- Procedimiento para estabilizar materiales poliméricos sensibles a la luz ultravioleta, caracterizado por tratar el material con un revestimiento adherente sensible al agua que comprende un absorbedor ultravioleta.
10. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el revestimiento es tal que la transmitancia de la luz ultravioleta nociva se reduce por el 50% a lo menos.
15. 3.- Procedimiento, según la reivindicación 1 ó 2, en el que el revestimiento es un material acuoso soluble formador de película.
20. 4.- Procedimiento, según la reivindicación 3, en el que el material formador de película es alcohol polivinílico, beta-hidroxi etil celulosa, hidroxipropil celulosa, una sal de carboximetilcelulosa, celulosa metilica, almidón metilico, dextrina, gelatina, caseína solubilizada, proteína de soja o una sal de ácido poliacrílico de un copolímero de ácido estireno-maleico.
25. 5.- Procedimiento, según la reivindicación 1 ó 2, en el que el revestimiento es un material formador de película que se hincha y se destruye mediante el agua.
30. 7.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el revestimiento contiene un plastificador o un promotor de adhesión, compatibilidad o cohesión.
- 8.- Procedimiento, según la cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que el absorbedor ultravioleta es acuoso soluble.
- 9.- Procedimiento, según cualquiera de las rein-

MCE

403006

= 19 =



20 MAYO 1952

ciones precedentes, en el que el grosor del revestimiento no excede 5 micras.

10.- Procedimiento, según la reivindicación 9, en el que el grosor del revestimiento es de 1 á 2 micras.

5. 11.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el absorbedor ultravioleta es o se deriva de una 2-hidroxi-benzofenona, una 2-(2'-hidroxifenil)-S-triacina o un acrilato substituido.

10. 12.- Procedimiento, según la reivindicación 11, en el que el absorbedor de ultravioleta es:

- La 2,4-dihidroxibenzofenona,
- la 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona,
- la 2-hidroxi-4-metoxi-5-sulfobenzofenona,
- la 5-cloro-2-hidroxibenzofenona,
- 15. el 2-(2',4'-dihidroxifenil)-benzotriazol,
- el 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol,
- la 2-metoxi-4,6-bis-(2,4-dihidroxifenil)-S-triacina,
- la 2,4,6-tris-(2,4-dihidroxifenil)-S-triacina,
- el etil-2-ciano-3,3-difenilacrilato,
- 20. la N-(beta-ciano-beta-carbomtoxivinil)-2-metilindolina,
- o
- el metil-2-carbomtoxi-3-(p-metoxifenil)-acrilato.

25. 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el material polimérico es cualquier material que es inherentemente sensible a la luz ultravioleta o que puede hacerse sensible a la luz ultravioleta al componerlo apropiadamente.

30. 14.- Procedimiento, según la reivindicación 13, en el que el material polimérico, es una poliolefina, un polímero o copolímero de estireno, un poli-acrilato, un polimetacri-

mE

403006

= 20 =



lato, un poliéster saturado o insaturado, un polímero condensado de formaldehído, una poliamida o un polímero de cloruro de vinilo.

5. 15.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el material polimérico contiene un acelerador ultravioleta incorporado a la masa del material polimérico.

10. 16.- Procedimiento, según la reivindicación 15, en el que el acelerador ultravioleta es acetofenona, benzofenona, eosina, fluoresceína, o una sal metálica.

17.- Procedimiento, según la reivindicación 16, en el que la sal metálica es una sal de cobre, de hierro, de manganeso o de cobalto.

15. 18.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el material polimérico se vuelve inherentemente sensible a la luz por variaciones en el proceso de polimerización.

20. 19.- Procedimiento según la reivindicación 19, en que el material polimérico es un copolímero de otileno o propileno con monóxido de carbono, un 1,2-polibutadieno, o un polímero conteniendo unidades carbonilo cetónicas enlazadas a un átomo de carbono del polímero modular.

20.- Procedimiento para estabilizar materiales poliméricos sensibles a la luz ultravioleta.

25. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 20 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras y acompañada de los dibujos reglamentarios.

Madrid, a 20 de Mayo de 1972

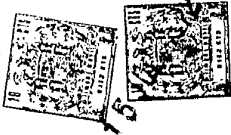
p.a.

JAIME ISÉRN

~~_____~~

firmado: JOSÉ F. NÚÑO

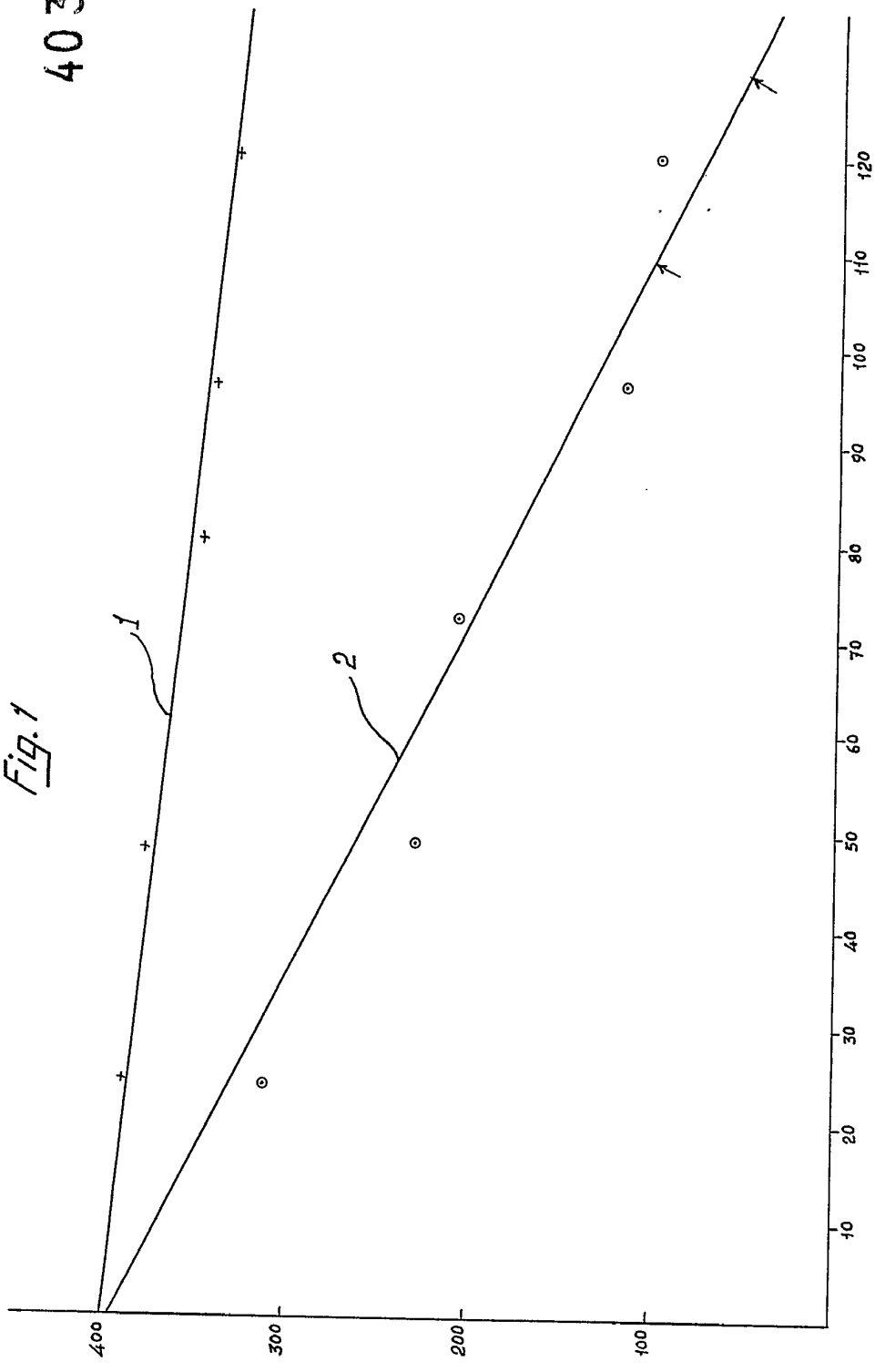
403006



403006

403006

Fig. 1



Madrid, 20 de Mayo de 1903

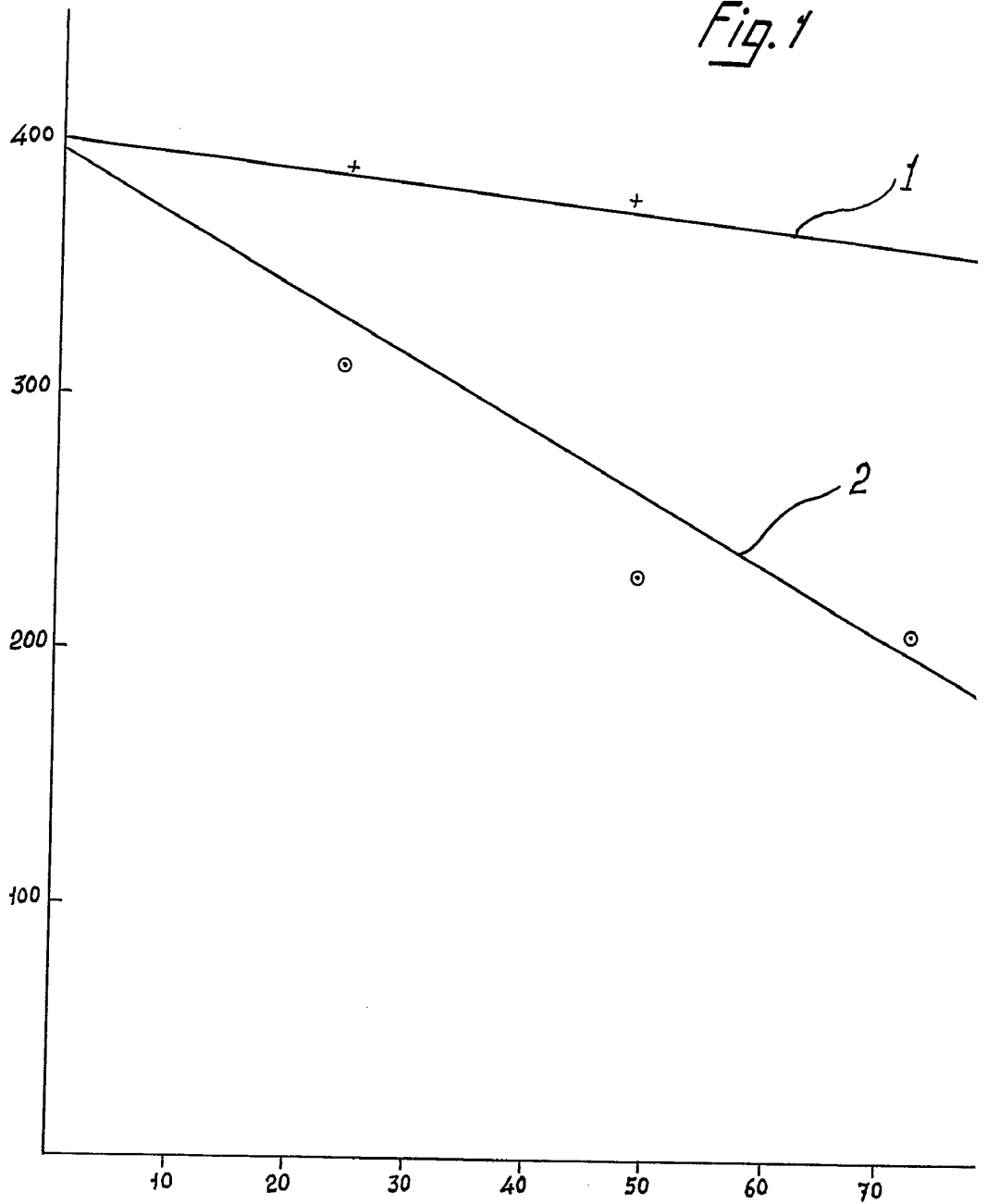
P.º. J. F. NIETO

JOSE F. NIETO

Prof. Reginald John William Reynolds

403006

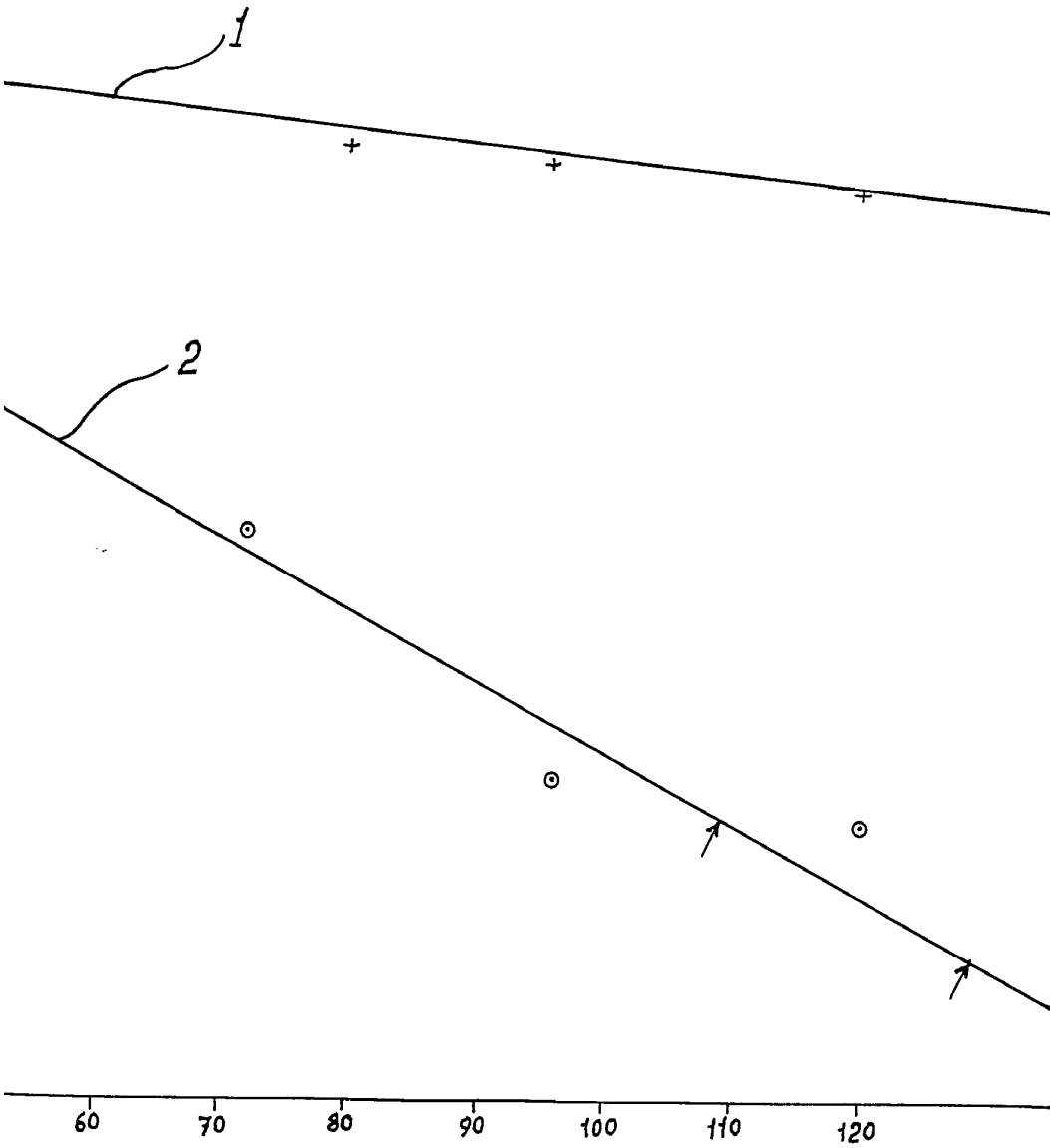
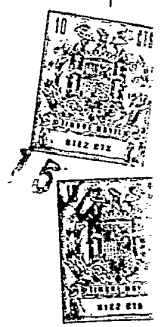
Fig. 1



4

Fig. 1

43006
403006



Madrid, a 20 MAYO 1973

p.o. ~~JOSE FERN~~
p.p. ~~[Signature]~~

Firmado: JOSE F. NIETO

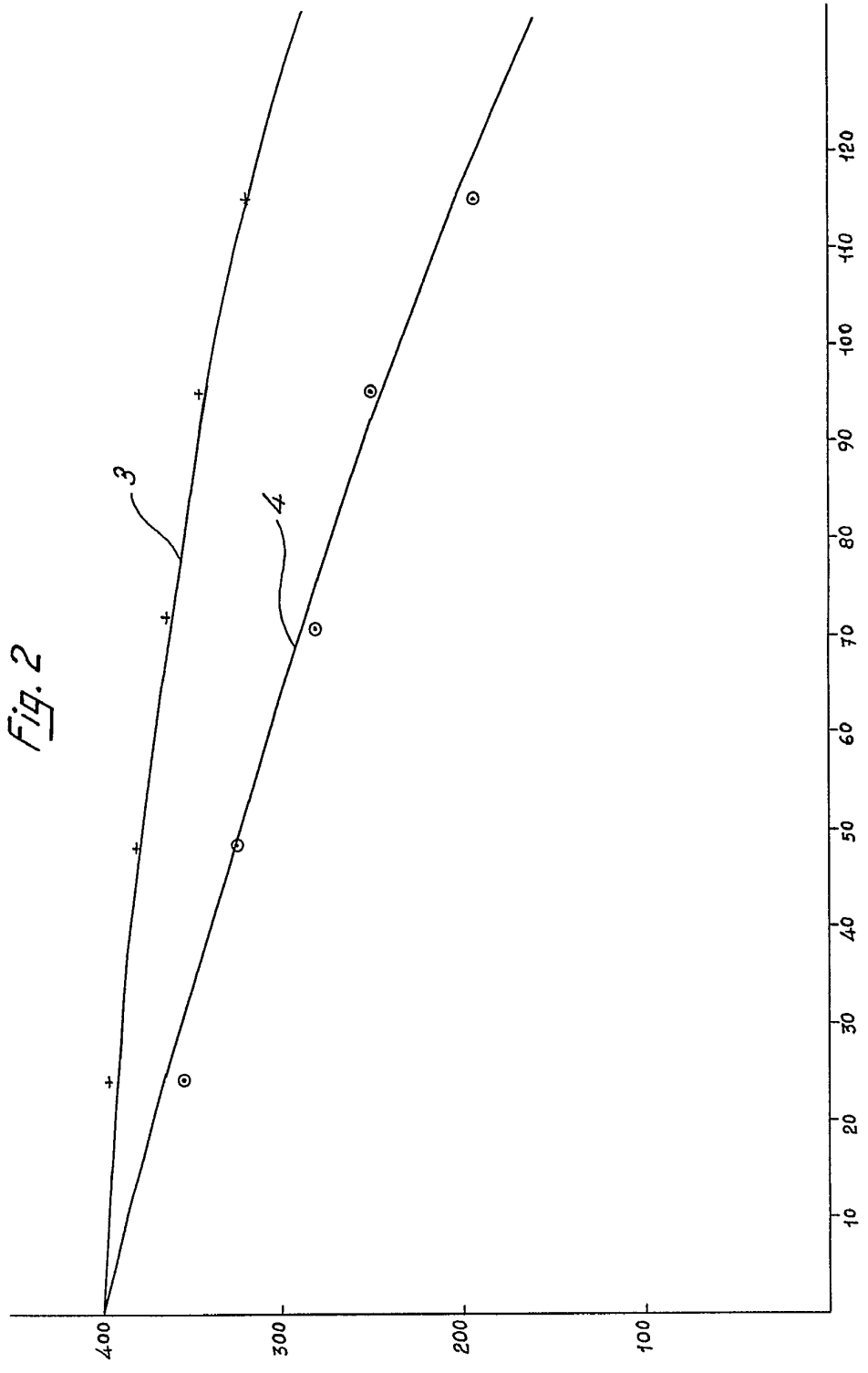
403006

403006

403006



Fig. 2



Madrid, 26 de Mayo 1972

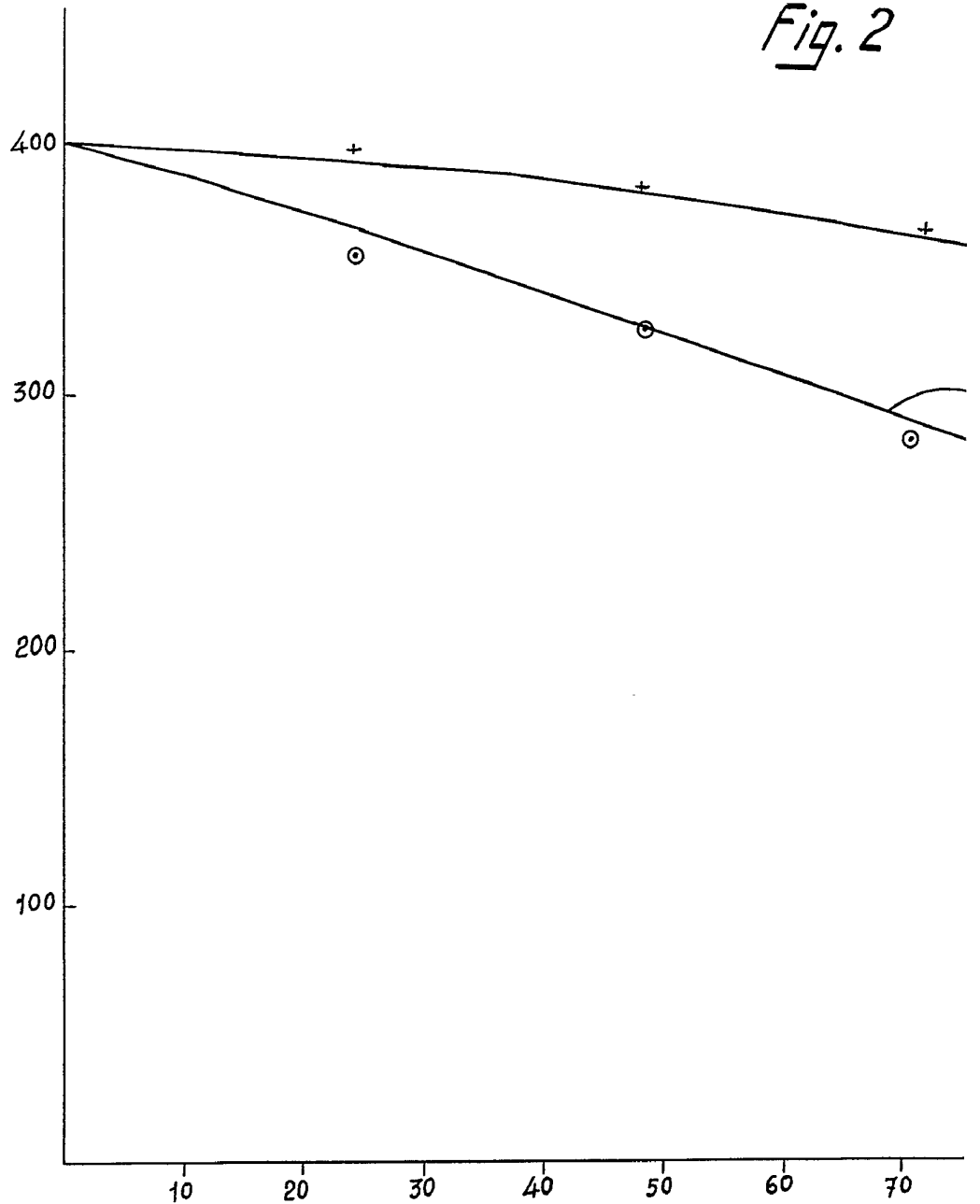
P.O. J. P. UBERNE

PROF. REGINALD JOHN WILLIAM REYNOLDS

Prof. Reginald John William Reynolds

403006

Fig. 2



403006
403000

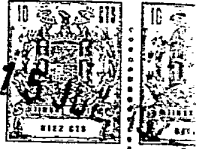
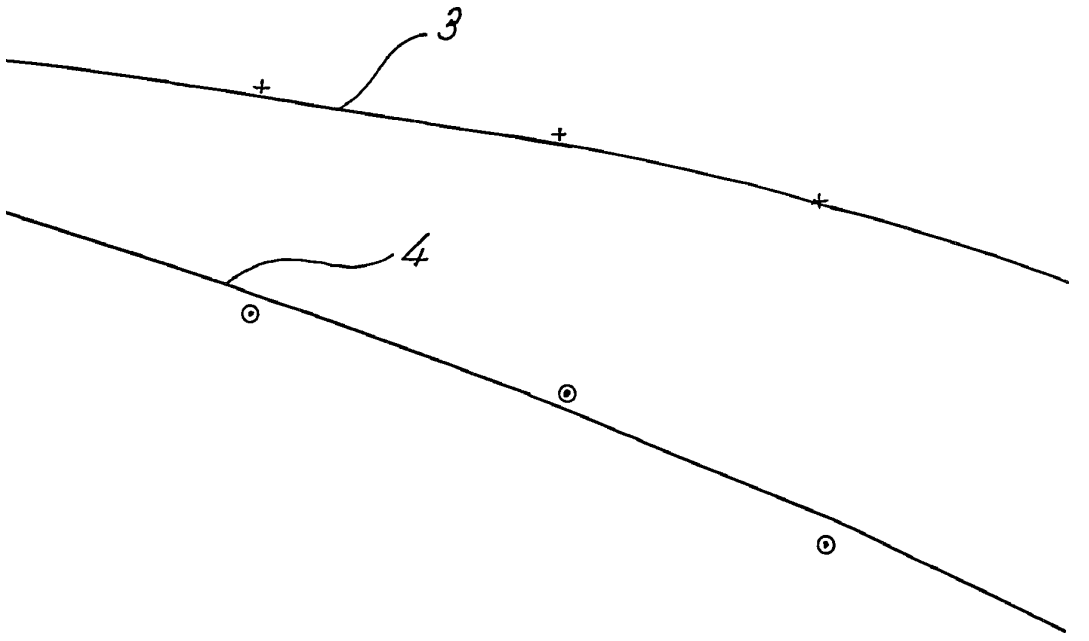


Fig. 2



60 70 80 90 100 110 120

Madrid, a 20 MAYO 1972

p.a.

JAIWE ISERN

Ed. D.

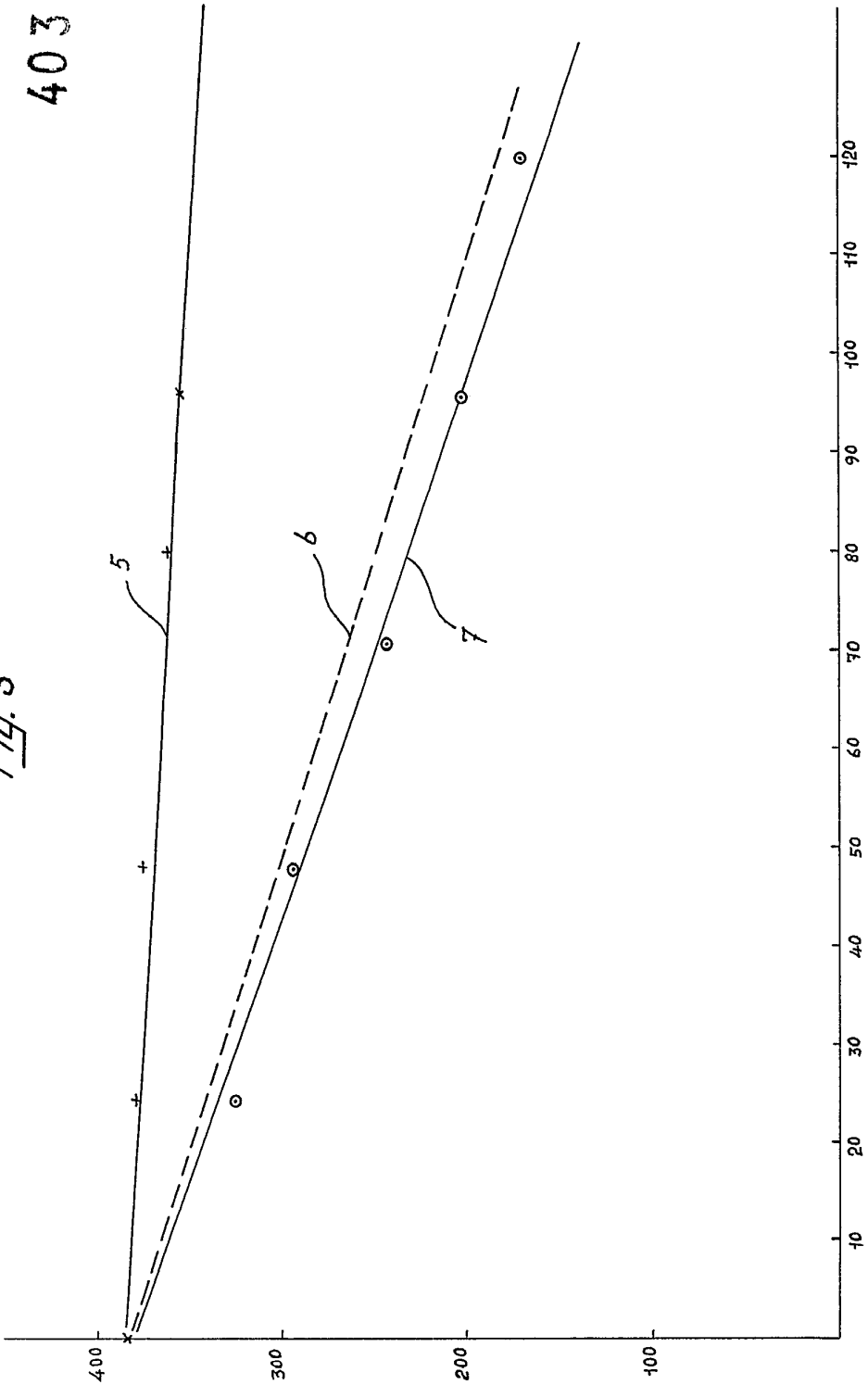
Elaborado: JOSE F. NIETO

40300

40300

Fig. 3

403006



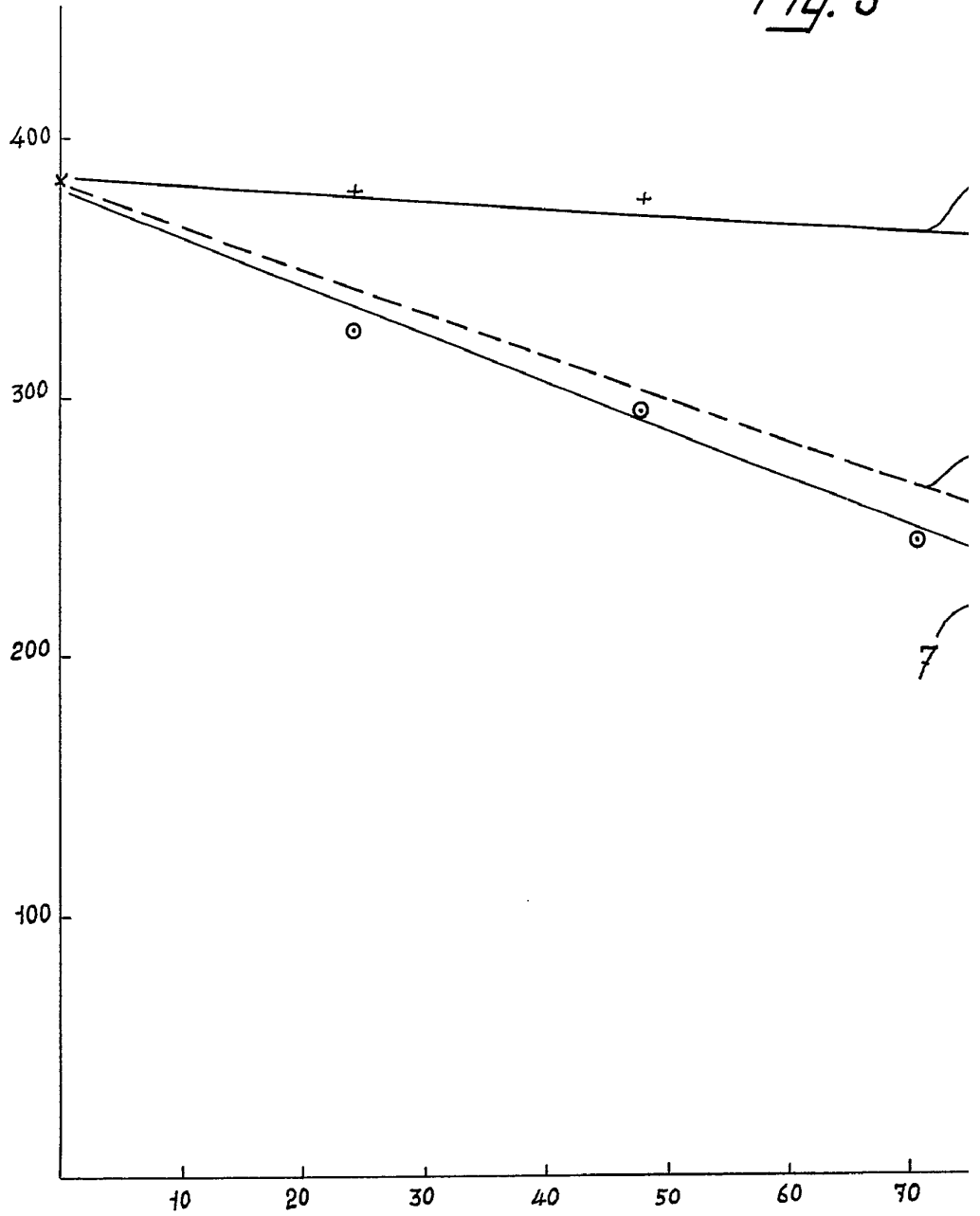
Madrid a 20 MARC 1973

P.O. DE REUSEN

Francisco JOSE F. NIETO

403000

Fig. 3



7

403006

403006

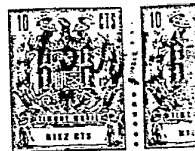
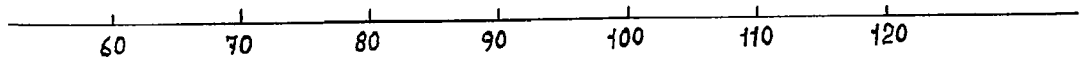
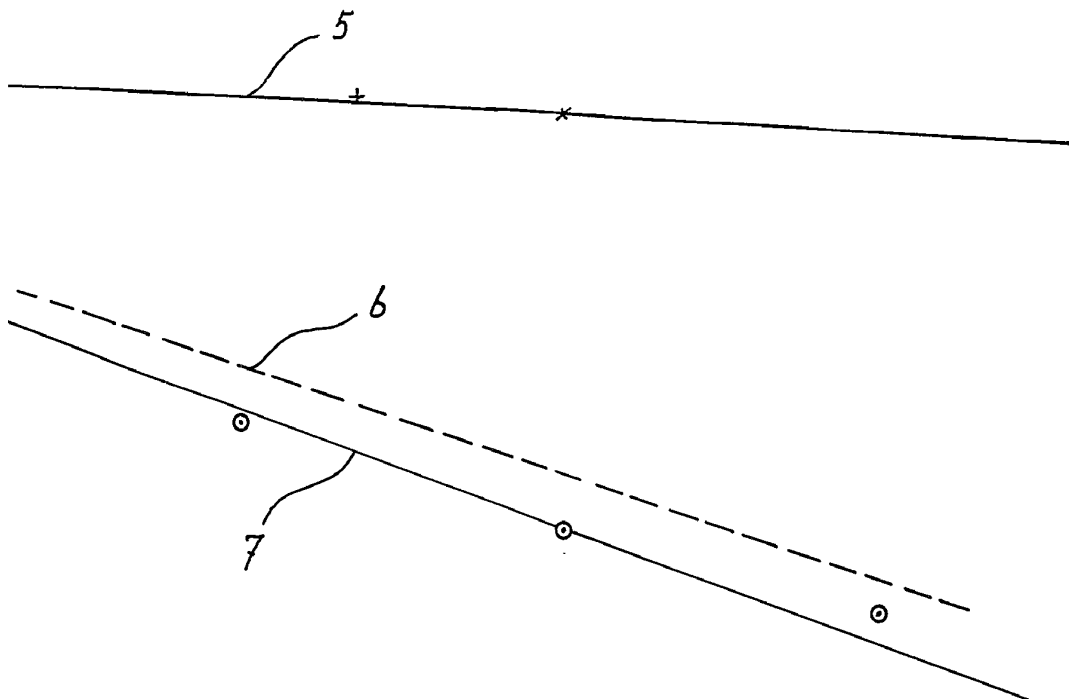


Fig. 3



Madrid, a 20 MAYO 1972

p.o. J. F. N. ETO
p. p. *[Handwritten signature]*

Firmado: JOSE F. N ETO