

412385



CASE 3-8083/GC 585

F.C. 7+4-75

Int. Cl.:

C08F 11/07

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

por "PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR UN HOMOPOLIMERO O COPOLIMERO OLEFINICO", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA(Suiza).

- o -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Los materiales poliméricos, tal como las poliolefinas pierden normalmente sus propiedades físicas y eléctricas durante el servicio debido al deterioro oxidativo, térmico y/o a la luz ultravioleta. Con objeto de prolongar la vida de los polímeros, se adicionan a estos polímeros varios estabilizadores tal como antioxidantes y absorbedores de luz ultravioleta. Sin embargo, en algunos casos las poliolefinas no pueden estabilizarse efectivamente incluso con la adición de tales estabilizadores. Esto ocurre usualmente cuando la poliolefina está en contacto con un metal,



412385-7

- particularmente cobre, o contiene en su composición ciertas impurezas metálicas. El metal puede estar en la forma de hilo de cobre cuando la poliolefina se utiliza como un aislante de recubrimiento de hilo o puede estar presente como residuos catalíticos. En estos casos, el metal actúa como un catalizador para los procedimientos de descomposición y en general los estabilizadores adicionados a las poliolefinas no retardan substancialmente esta actividad catalítica. El resultado final es que incluso aunque se hayan adicionado estabilizadores las poliolefinas se descomponen y pierden sus propiedades físicas deseables mas pronto de lo esperado.
- 5.
- 10.

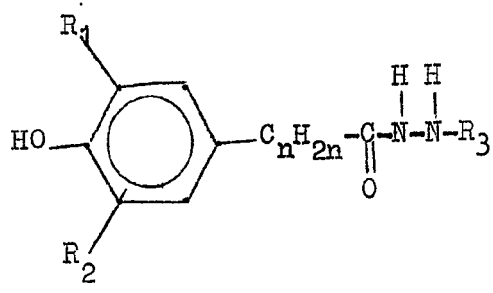
- La presente invención concierne a composiciones de poliolefina que contienen aditivos que actúan como antioxidantes y/o desactivadores metálicos. En otras palabras, cuando se incorporan los aditivos de esta invención en polímeros poliolefínicos, el efecto adverso de los metales sobre el polímero se reprime substancialmente. Los metales que pueden estar presentes en la poliolefina o que están en contacto con la poliolefina son el hierro, el níquel, el cobalto, el manganeso, el titanio, el vanadio, el cromo y el cadmio, y en especial el cobre. La presente composición comprende un polímero olefínico, tal como polietileno, polipropileno de densidad baja, media o elevada o sus copolímeros y copolímeros de etileno y una cantidad secundaria (hasta el 10%) de una alfa-olefina superior tal como el buteno-1, el hexeno-1, el octeno-1, el dodeceno-1 y similares, estabilizados con
- 15.
- 20.
- 25.

- (a) un compuesto de hidracina orgánico que es una alquilhidroxifenilalcanoilhidracina o una alquilhidroxi-



benzoihidracina que tiene la fórmula

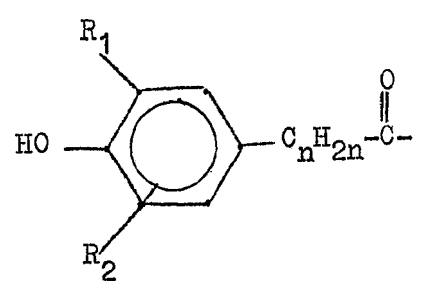
5.



en la que

- R₁ es un grupo de alquilo inferior que contiene de 1 a 5 átomos de carbono,
- 10. R₂ es hidrógeno o un grupo de alquilo inferior que contiene de 1 a 5 átomos de carbono,
- n es un número entero de 0 a 5,
- R₃ es hidrógeno, un grupo de alcancilo que contiene de 2 a 18 átomos de carbono, un grupo representado por la fórmula
- 15.

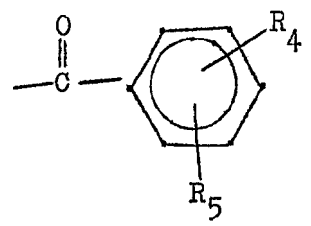
15.



20.

o un grupo de aroilo que tiene la fórmula

25.



en la que R₄ y R₅ son, independientemente, hidrógeno, alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, alcoxilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono o halógeno y

412385⁷



(b) un antioxidante fenólico.

Esta composición puede contener asimismo opcionalmente otros estabilizadores empleados comúnmente por los técnicos en la materia, tal como tiosinérgicos, fosfitos, negro de humo y similares.

5.

Ejemplos ilustrativos de grupos de alquilo inferior que están substituídos sobre la fracción fenólica son metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, tercibutilo o terciamilo. Los grupos preferidos son los alquilos terciarios. Ejemplos ilustrativos de los grupos de alquilo que tienen grupos de cadena más larga son hexilo, heptilo, octilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo u octadecilo, tanto de cadena rectilínea como de cadena ramificada. Ejemplos de grupos de alcoxilo son metoxilo, etoxilo, propoxilo o butoxilo,

10.

15.

Ejemplos ilustrativos de los grupos de alcanoil representados por R_3 pueden contener de 2 a 18 átomos de carbono.

La preparación de los compuestos de alquilhidroxifenilalcanoilhidracina empleados en esta invención se describe en la patente estadounidense 3.660.438 y en la solicitud estadounidense número de serie 231.391.

20.

Ejemplos ilustrativos de alquilhidroxifenilalcanoilhidracinas que pueden emplearse en la presente solicitud se relacionan a continuación:

25.

(A) N,N'-bis-beta- \surd 3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)propionil/hidracina.

(B) N-estearoil-N'- \surd beta-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)propionil/hidracina.

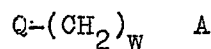
(C) N- \surd beta-(3-etil-5-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionil-N'- \surd beta-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionil/hidracina.



- (D) N-β-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxiifenil)propionil-N'-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi benzoil)hidracina
- (E) N-estearoil-N'-β-(3,5-diisopropil-4-hidroxiifenil)-propionil/hidracina.
- 5. (F) N-estearoil-N'-β-(3-metil-5-terciamil-4-hidroxiifenil)propionil/hidracina.
- (G) N-benzoil-N'-β-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxiifenil)propionil/hidracina.
- (H) N-p-dodeciloxi benzoil-N'-β-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxiifenil)propionil/hidracina.
- 10. (I) N-(2,4-dimetilbenzoil)-N'-β-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxiifenil)propionil/hidracina.
- (J) N(2,4-diclorobenzoil)-N'-β-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxiifenil)propionil/hidracina
- 15. (K) N-benzoil-N'-β-(3-metil-5-tercibutil-4-hidroxiifenil)propionil/hidracina.
- (L) N-benzoil-N'-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi benzoil)hidracina.
- (M) N(p-metilbenzoil)-N'-β-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxiifenil)propionil/hidracina
- 20. (N) N(p-etoxibenzoil)-N'-β-(3,5-di-terciamil-4-hidroxiifenil)propionil/hidracina
- (O) N-benzoil-N'-β-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxiifenil)-valeril/hidracina.

25. Ejemplos ilustrativos de antioxidantes fenólicos que pueden emplearse en las composiciones de esta invención se relacionan a continuación.

(1) Compuestos fenólicos que tienen la fórmula general

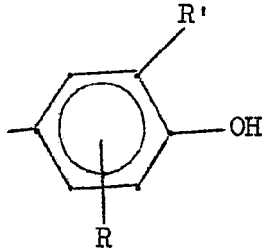




en la que

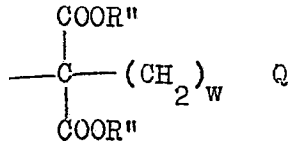
Q es

5.



A es $CR(COOR'')_2$

10.



R es hidrógeno o alquilo inferior que tiene de 1 a 5 átomos de carbono,

15.

R' es alquilo inferior que tiene de 1 a 5 átomos de carbono,

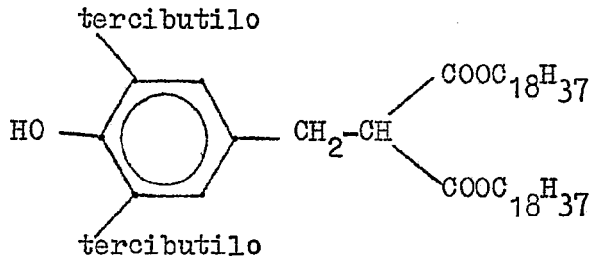
R'' es un grupo de alquilo que tiene de 6 a 24 átomos de carbono,

w es un número entero de 0 a 4.

20.

Ejemplos ilustrativos de los compuestos mostrados anteriormente son

25.



di-n-octadecil-alfa-(3-tercibutil-4-hidroxi-5-metil-bencil)malonato

di-n-octadecil-alfa-(3-tercibutil-4-hidroxi-5-metil-



412385

-bencil)malonato que se publica en la patente holandesa número 6.711.199, 19 de febrero de 1968.

di-n-octadecil-alfa,alfa'bis-(3-tercibutil-4-hidroxi-
-5-metilbencil)malonato que se publica en la patente holandesa número 6.803.498, 18 de Septiembre de 1968.

5.

(2) Compuestos fenólicos que tienen la fórmula general

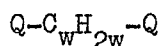


Ejemplos ilustrativos de los compuestos mostrados anteriormente son

10.

2,6-di-tercibutil-p-cresol
2-metil-4,6-di-tercibutilfenol y similares.

(3) Compuestos fenólicos que tienen la fórmula



15.

2,2'-metilen-bis(6-tercibutil-4-metilfenol)
2,2'-metilen-bis(6-tercibutil-4-etilfenol)
4,4'-butiliden-bis(2,6-di-tercibutilfenol)
4,4'-(2-butiliden)-bis(2-tercibutil-5-metil-2,2'-metilen-
-bis(1-metilciclohexil)-4-metilfenol).

(4) Compuestos fenólicos que tienen la fórmula

20.

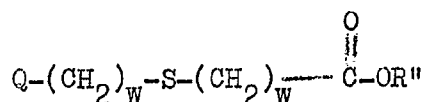


Ejemplos ilustrativos de tales compuestos son

2,5-di-tercibutilhidroquinona
2,6-di-tercibutilhidroquinona
2,6-di-tercibutil-4-hidroxianisol.

25.

(5) Compuestos fenólicos que tienen la fórmula



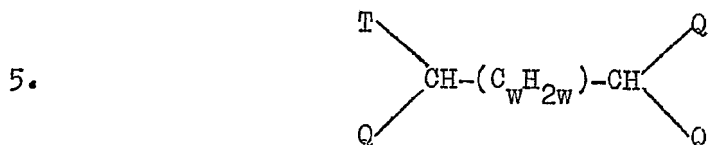
Ejemplos ilustrativos de tales compuestos son octadecil-(3,5-dimetil-4-hidroxibenciltio)-acetato,



412385

dodecil-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencil)-propio
nato.

(6) Compuestos fenólicos que tienen la fórmula



en la que

T es hidrógeno

R ó Q es como se ha definido anteriormente.

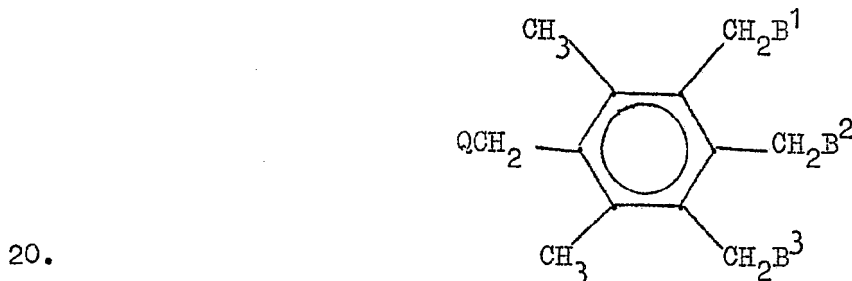
10. Ejemplos ilustrativos de tales compuestos son

1,1,3-tris(3,5-dimetil-4-hidroxi-fenil)-propano

1,1,3-tris(5-tercibutil-4-hidroxi-2-metilfenil)-butano

1,1,5,5-tetraquis-(3'-tercibutil-4'-hidroxi-6'-metilfe
nil)-n-pentano.

15. (7) Compuestos fenólicos que tienen la fórmula



en la que

B¹, B² y B³ son hidrógeno, metilo ó Q, previsto que cuan-
do B¹ y B³ son Q entonces B² es hidrógeno o meti-
lo y cuando B³ es Q entonces B¹ y B² son hidróge-
no o metilo.

25.

Ejemplos ilustrativos de tales compuestos son

1,4-di(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencil)-2,3,5,6-tetra
metilbenceno

1,3,5-tri(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencil)-2,4,6-tri

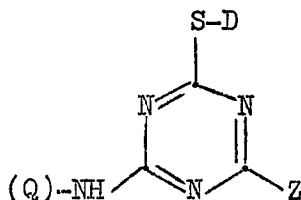
412385



metilbenceno.

(8) Compuestos fenólicos que tienen la fórmula

5.



en la que

Z es NHQ, -S-D ó -O-Q

D es un grupo de alquilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono o $-(C H_{2w})-S-R''$

10.

Ejemplos ilustrativos de tales compuestos son

2,4-bis-(n-octiltio)-6-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triacina

15.

6-(4-hidroxi-3-metil-5-tercibutilanilino)-2,4-bis-(n-octiltio)-1,3,5-triacina

6-(4-hidroxi-3,5-dimetilanilino)-2,4-bis-(n-octiltio)-1,3,5-triacina

6-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilanilino)-2,4-bis-(n-octiltioetiltio)-1,3,5-triacina

20.

6-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilanilino)-4-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-2-(n-octiltio)-1,3,5-triacina

2,4-bis(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilanilino)-6-(n-octiltio)-1,3,5-triacina.

Los estabilizadores de triacina fenólicos anteriores

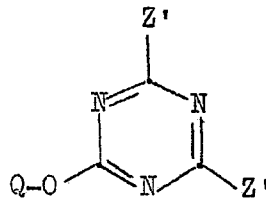
25.

se describen más plenamente en la patente estadounidense 3.255.191.

(9) Compuestos fenólicos que tienen la fórmula



412385



5. en la que
Z' es -O-Q, -S-D ó -S-(C_wH_{2w})-SD
Ejemplos ilustrativos de tales compuestos son
2,3-bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenoxi)-6-(n-octil-
tio)-1,3,5-triacina
10. 2,4,6-tris-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-1,3,5-
-triacina.
6-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-2,4-bis-(n-octil-
tio)-1,3,5-triacina
6-(4-hidroxi-3-metilfenoxi)-2,4-bis-(n-octiltio)-1,3,5-
-triacina
15. 6-(4-hidroxi-3-tercibutilfenoxi)-2,4-bis-(n-octiltio)-1,3,5-
-triacina
6-(4-hidroxi-3-metil-5-tercibutilfenoxi)-2,4-bis-(n-
-octiltio)-1,3,5-triacina
20. 2,4-bis-(4-hidroxi-3-metil-5-tercibutilfenoxi)-6-(n-
-octiltio)-1,3,5-triacina
2,4,6-tris-(4-hidroxi-3-metil-5-tercibutilfenoxi)-1,3,5-
-triacina
6-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-2,4-bis-(n-octil-
tiopropiltio)-1,3,5-triacina
25. 6-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-2,4-bis-(n-dode-
ciltio)-1,3,5-triacina
2,4-bis-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-6-butiltio-
-1,3,5-triacina

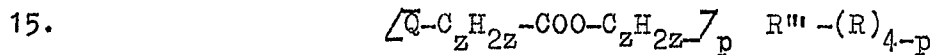


412385 MAR 1971

- 2,4-bis(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-6-(n-octadeciltio)-1,3,5-triacina
- 2,4-bis-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-6-(n-dodeciltio)-1,3,5-triacina
- 5. 2,4-bis-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-6-(n-octiltiopropiltio)-1,3,5-triacina
- 2,4-bis-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-6-(n-octiltioetiltio)-1,3,5-triacina
- 10. 2,4-bis-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-6-(n-dodeciltioetiltio)-1,3,5-triacina.

Los estabilizadores de triacina fenólicos anteriores se describen más plenamente en la patente estadounidense 3.255.191.

(10) Compuestos fenólicos que tienen la fórmula



en la que

- p es un número entero de 1 a 4 y
- R''' es un radical tetravalente seleccionado de hidrocarburos alifáticos que tienen de 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente el radical tetravalente derivado del grupo metílico,
- 20. mono- y ditioéteres alifáticos que tienen de 1 a 30 átomos de carbono,
- mono- y diéteres alifáticos que tienen de 1 a 30 átomos de carbono y
- 25. z es un número entero de 0 a 6.

Ejemplos ilustrativos de tales compuestos son

Sub-clase I

3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionato de n-octa

412385



- decilo
- 2-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-acetato de n-octadecilo
- 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenzoato de n-octadecilo
5. 3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilbenzoato de n-hexilo
- 3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilbenzoato de n-dodecilo
- 3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionato de neo-dodecilo
- beta-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionato de dodecilo
10. alfa-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenil)-isobutirato de etilo
- alfa-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenil)-isobutirato de octadecilo
15. alfa-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenil)-propionato de octadecilo.

Sub-clase II

- 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenzoato de 2-(n-octiltio)etilo
- 3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilacetato de 2-(n-octiltio)etilo
20. etilo
- 3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilacetato de 2-(n-octadeciltio)etilo
- 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenzoato de 2-(n-octadeciltio)etilo
25. 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenzoato de 2-(2-hidroxietiltio)etilo
- bis(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)acetato de 2,2'-tio dietanol
- bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)propionato de die



412385

- tilglicol
- 3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxiifenil)propionato de 2-(n-octadeciltio)etilo
5. bis-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxiifenil)propionato de 2,2'-tiodietanol
- N,N-bis- $\sqrt{\text{etilen}}$ -3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxiifenil)propionato de estearamida
- N,N-bis- $\sqrt{\text{etilen}}$ -3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxiifenil)propionato de n-butylimina
10. 3,5-di-tercibutil-4-hidroxiibenzoato de 2-(2-estearoiloxietiltio)etilo
- 7-(3-metil-5-tercibutil-4-hidroxiifenil)heptanoato de 2-(2-hidroxi-etiltio)etilo
- 7-(3-metil-5-tercibutil-4-hidroxiifenil)heptanoato de 2-(2-estearoiloxietiltio)etilo.
- 15.

Sub-clase III

- bis- $\sqrt{3}$ -(3,5-di-tercibutil-4-hidroxiifenil)propionato de 1,2-propilenglicol
- bis- $\sqrt{3}$ -(3,5-di-tercibutil-4-hidroxiifenil)propionato de etilenglicol
20. bis- $\sqrt{3}$ -(3,5-di-tercibutil-4-hidroxiifenil)propionato de neopentilglicol
- bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxiifenilacetato) de etilenglicol
25. 2,3-bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxiifenilacetato) de 1-n-octadecanoato de glicerina
- tetraquis-3-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxiifenil)propionato de pentaetiltritol
- etano-tris-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxiifenil)propiona

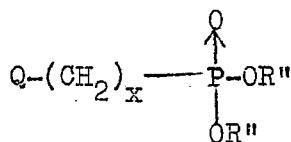


4123857

- to de 1,1,1-trimetilol
- hexa- $\sqrt{3}$ -(3,5-di-tercibutil-4-hidroxiifenil)propionato de sorbitol
- 5. tris- $\sqrt{3}$ -(3,5-di-tercibutil-4-hidroxiifenil)propionato de 1,2,3-butantriol
- 7-(3-metil-5-tercibutil-4-hidroxiifenil)heptanoato de 2-hidroxi-etilo
- 7-(3-metil-5-tercibutil-4-hidroxiifenil)heptanoato de 2-estearoiloxi-etilo
- 10. bis- $\sqrt{3}$ -(3',5'-tercibutil-4-hidroxiifenil)propionato de 1,6-n-hexandiol.

Los estabilizadores de éster fenólico anteriores de las sub-clases I, II y III se describen más claramente en las patentes estadounidenses 3.330.859, 3.441.575 y 3.644.482.

- 15. (11) Compuestos fenólicos que tienen la fórmula



en la que

- 20. x es un número entero 1 ó 2.

Ejemplos ilustrativos de tales compuestos son 3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencilfosfonato de dioctadecilo

- 25. 3-tercibutil-4-hidroxi-5-metilbencilfosfonato de di-n-octadecilo

1-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxiifenil)-etanofosfonato de di-n-octadecilo

3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencilfosfonato de di-n-tetradecilo



412385

3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencilfosfonato de di-n-hexa decilo

3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencilfosfonato de didocosilo

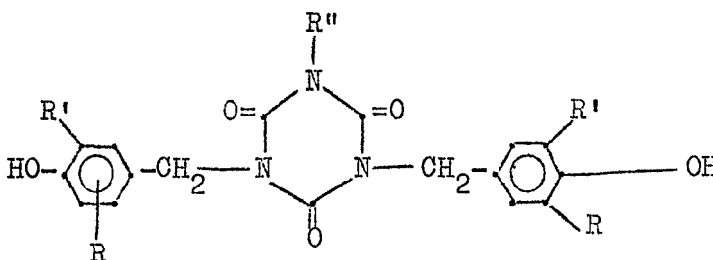
3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencilfosfonato de di-n-octa decilo.

5.

Los fosfonatos fenólicos de dialquilo superior anteriores se describen más plenamente en la patente estadounidense 3.281.505.

(12) Compuestos fenólicos que tienen la fórmula

10.



15.

en la que

R, R' y R'' son como se ha definido anteriormente.

Ejemplos ilustrativos de los compuestos mostrados anteriormente son

20.

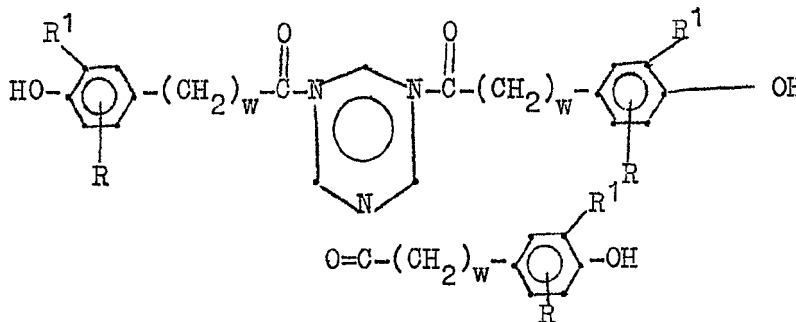
1,3,5-tris(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-s-triacin-2,4,6-(1H, 2H, 3H)-triona

1,3-bis(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)5-n-hexil-s-triacin-2,4,6-(1H, 2H, 3H)-triona

1,3-bis(3-tercibutil-5-metil-4-hidroxibencil)-etilenurea.

(13) Compuestos fenólicos que tienen la fórmula

25.





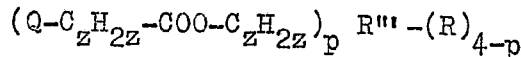
en la que

R, R¹ y w son como se ha definido anteriormente.

Ejemplos ilustrativos de los compuestos mostrados anteriormente son

- 5. 1,3,5-tris(3,5-di-tercibutil-4-hidroxihidrocinamoil)
hexahidro-s-triacina
- 1,3,5-tris(3-metil-5-tercibutil-4-hidroxihidrocinamoil)
hexahidro-s-triacina
- 1,3,5-tris(2,5-di-tercibutil-4-hidroxihidrocinamoil)
hexahidro-s-triacina.

Los compuestos fenólicos preferentemente empleados en esta invención son los compuestos que tienen la fórmula



en la que

- 15. Q, R, R''', p y z son como se ha definido anteriormente.

El compuesto más preferido es el tetraquis- $\sqrt{3}$ -(3', 5'-di-tercibutil-4'-hidroxifenil)propionato de pentaheritritol.

- 20. Existen composiciones de esta invención en la concentración de 0,01 a 5% en peso de la resina y más preferentemente de 0,05 a 1%.

Además de los compuestos de hidracina orgánicos y antioxidantes también pueden estar presentes en las composiciones de esta invención sinérgicos tal como fosfitos de tipo dipropionato de dilaurilo o tiodipropionato de distearilo, estabilizadores térmicos, negro de humo, materiales colorantes, pigmentos, amortiguadores y otros aditivos que a veces se incorporan en las poliolefinas por razones particulares.

- 25. Ya que la oxidación de las poliolefinas es lenta a

412385-7



temperatura ambiente, incluso en ausencia de estabilizadores, la comprobación de los efectos de los desactivadores metálicos se acelera usualmente al conducir los ensayos a temperaturas más elevadas con objeto de obtener resultados dentro de un tiempo razonable. Por esta razón los ensayos descritos a continuación se condujeron a temperaturas elevadas.

5. Procedimiento para la determinación de la estabilidad térmica de copolímeros de polipropileno con tamiz de cobre incluido.

10. Los aditivos como se indica en la tabla I que sigue, se molieron en caliente directamente en un copolímero de propileno-etileno (Hercules SB271). Luego se embebió un tamiz de cobre de 180 x 180 mallas (pulgada lineal) de 10 miles de grosor de diámetro en el polímero estabilizado al moldear por compresión el polímero a 420°F para proporcionar una muestra de 20 miles. Se consideró que las muestras se malograban cuando se observó de coloración verde o amarillo oscuro y/o agrietamiento.

20.

TABLA I

Ejemplo nº	Formulación	Horas para el fisurado		
		150°C	140°C	120°C
1	0,2 % compuesto A ^(a)	150	870	870
2	0,2 % antioxidante 1	100	360	460
3	0,2 % compuesto A +			
25.	0,2 % Antioxidante 1	520	1090	>2240+
4	0,2 % compuesto G ^(a)			
	0,2 % antioxidante 1	440	870	1500+

(a) - Se refiere a los compuestos marcados relacionados anteriormente.

412385



+ - En este momento se terminó el ensayo.

El antioxidante 1 es tetrakis- β -(3',5'-di-terci-
butil-4'-hidroxifenil)propionato de pentacritritol.

5. Se obtuvo estabilización similar cuando se em-
plearon los compuestos A y G en una concentración de 0,05%
y se empleó antioxidante 1 en una concentración de 0,1%.

10. Asimismo se obtiene estabilización similar como
se muestra en la tabla I cuando se reemplazan los compues-
tos A y G con los compuestos B, D, F, J y K y el antioxidan-
te 1 se reemplaza con los compuestos antioxidantes siguien-
tes :

1,3,5-tris(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-s-triacina-
2,4,6-(1H, 3H, 5H)-triona

15. beta-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)propionato de octa-
decilo

3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil-fosfonato de dioctade -
cilo

2,4-bis-(n-octiltio)-6-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxianili-
no)-1,3,5-triacina

20. 2,4-bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenoxi)-6-(n-octiltio)-
-1,3,5-triacina

2,2-bis-(3',5'-di-tercibutil-4'-hidroxibencil)malonato de
dietilo

25. 2,2-bis-(3',5'-di-tercibutil-4-hidroxibencil)malonato de
di-n-octadecilo

2,2-bis-(3',5'-di-tercibutil-4-hidroxibencil)malonato de
difonilo.

Los aditivos como se indica en la tabla II que
sigue, se molieron en seco en polietileno de baja densidad

412385



(resina DYNK-2 de Union Carbide) y se extruyó a 450°F. El material extruido se nodulizó y luego se reextruyó a 450°F sobre alambres de cobre desestañado 22 AWG. La tabla II muestra la estabilidad del alambre revestido con polietileno envejecido al horno a 120°C. Las muestras se consideró que se degradaban cuando se observó decoloración verde o amarillo oscura y/o fisuración.

TABLA II

Ejemplo nº	Formulación	Horas para el resquebrajado a 120°C
10. 5	No estabilizado	50
6	0,1 % antioxidante 1	140
7	0,1 % Compuesto A + 0,1 % Antioxidante 1	1000
15. 8	0,2 % Compuesto A + 0,2 % Antioxidante 1	1500

Se obtienen resultados ligeramente más pobres o mejores cuando la concentración del compuesto A es de 0,01% y 5% respectivamente, y específicamente ahora cuando la concentración de antioxidante 1 se varia de 0,05 a 1%.

20. Procedimiento para determinar el efecto de las condiciones de procesado.-

25. Se molió en seco homopolímero de polipropileno con los estabilizadores indicados en la tabla III que sigue y el extruder se dispuso a tres temperaturas diferentes. Tras la extrusión, se ombebió un tamiz de cobre de 10 milles en el polímero por moldeo por compresión a 420°F para proporcionar muestras de 20 milles. Luego las muestras se envejecieron en el horno a 140°C. Se consideró que las



muestras habian degradado en la primera aparición de de - coloración y/o fisuración. Los resultados de este ensayo se registran en la tabla III siguiente.

TABLA III

5.	Ejemplo nº	Formulación	Horas para el agrietado al envejecer en horno a 140°C tras extrusión a		
			437°F	482°F	550°F
	9	0,2 % Antioxidante 1	160	<70	<70
	10.	0,2 % Compuesto A + 0,2 % Antioxidante 1	1330	870	310

EJEMPLO 11

15. Copolímero de etileno y hexen-1- (conteniendo aproximadamente 6% de hexeno-1) se formuló con 0,5% del compuesto C y 1 % de bis(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionato de tiodietilenglicol o 1,1,1-trimetiloletano-tris-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)propionato y con ello se revistió alambre de cobre como se ha descrito en el procedimiento para la preparación de las composiciones para la

20. tabla II. Estas composiciones se han encontrado que son muy estables bajo las condiciones de ensayo,

25. La invención se ha descrito con respecto a ciertas realizaciones preferidas y varias modificaciones y variaciones de las mismas serán obvias a las personas técnicas en la materia. Por consiguiente es de comprender que tales modificaciones y variaciones deben incluirse dentro del espíritu y del objeto de esta invención.

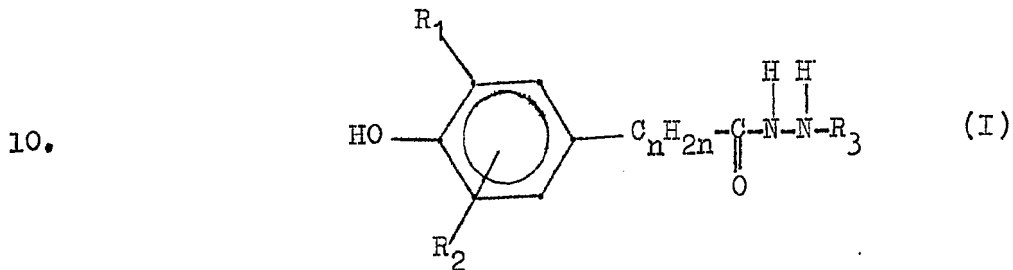
REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declara-



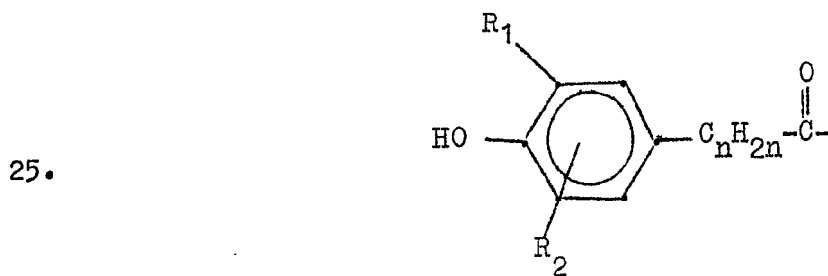
ran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente U.S.A. número 232.959 del 8 de marzo de 1972.

- 5. 1.- Procedimiento para estabilizar un homopolímero o copolímero olefínico, caracterizado por combinarse con él de 0,01 a 5% en peso de un compuesto de hidracina orgánico que tiene la fórmula I



en la que

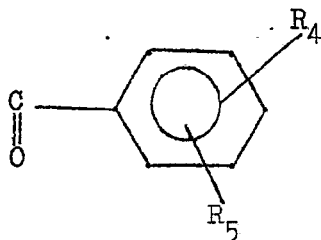
- 15. R_1 es un grupo de alquilo inferior que contiene de 1 a 5 átomos de carbono,
- R_2 es hidrógeno o un grupo de alquilo inferior que contiene de 1 a 5 átomos de carbono,
- n es un número entero de 0 a 5,
- 20. R_3 es hidrógeno, un grupo de alcanilo que contiene de 2 a 18 átomos de carbono, un grupo representado por la fórmula



Be



o un grupo de aroilo que tiene la formula



5. en la que

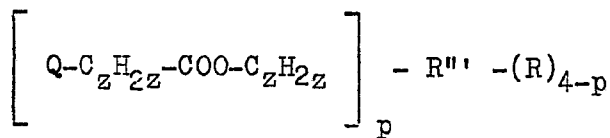
R_4 y R_5 son, independientemente, hidrógeno, alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, alcoxilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono o halógeno, y de 0,01 a 5% en peso de un antioxidante fenólico.

10.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por combinarse un compuesto de la formula I, en la que R_1 y R_2 son grupos de tercialquilo.

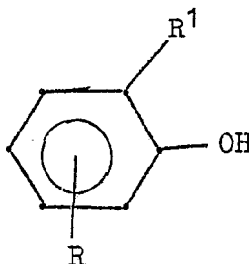
15.

3.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por combinarse un antioxidante fenólico de la formula



20.

en la que Q es



25.

en donde

R es hidrógeno o un grupo de alquilo inferior, que tiene de 1 a 5 átomos de carbono,

R^1 es un grupo de alquilo inferior que tiene de 1 a 5 átomos de carbono y

30.



-7180

5. Rⁿ es un radical tetraavalente seleccionado de hidrocarburos alifáticos que tienen de 1 a 30 átomos de carbono, mono y ditio-éteres alifáticos que tienen de 1 a 30 átomos de carbono, y mono y diéteres alifáticos que tienen de 1 a 30 átomos de carbono,

z es un número entero de 0 a 6, y

p es un número entero de 1 a 4.

10. 4.- Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el homopolímero o copolímero olefínico es polietileno, polipropileno, copolímero de etileno y propileno o copolímero alfa-olefínicos superiores de etileno.


15. 5.- Procedimiento para estabilizar un homopolímero o copolímero olefínico.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 23 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 7 de marzo de 1973.

JOSE F. NIETO

20. p.a.

P. P. 
firmado: JOSE F. NIETO

MLA.

