



ESPAÑA

⑩ ES	⑪ NUMERO 441.872	⑩ A 1
	⑫ FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

⑬ PRIORIDADES: ⑭ NUMERO 515.941	⑮ FECHA 18.10.74	⑯ PAIS EE.UU. de A.
---------------------------------------	---------------------	------------------------

⑰ FECHA DE PUBLICIDAD	⑱ CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C	⑲ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
-----------------------	---------------------------------------	-------------------------------------

⑳ TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE FENOLES IMPEDIDOS PARA ESTABILIZAR Y MEJORAR LA RESISTENCIA DE POLIOLEFINAS A LA DEGRADACION TERMICA CATALIZADA POR COBRE.

㉑ SOLICITANTE (S)

AMERICAN CYANAMID COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Berdan Avenue, Township of Wayne, Estado de New Jersey, EE.UU. de A.

㉒ INVENTOR (ES)

William Baptist Hardy

㉓ TITULAR (ES)

㉔ REPRESENTANTE

D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE FENOLES IMPEDIDOS
PARA ESTABILIZAR Y MEJORAR LA RESISTENCIA DE
POLIOLEFINAS A LA DEGRADACION TERMICA CATALIZA
DA POR COBRE.

Solicitante: AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad nortea-
mericana, residente en Berdan Avenue,
Township of Wayne, Estado de New Jersey,
EE.UU. de A.

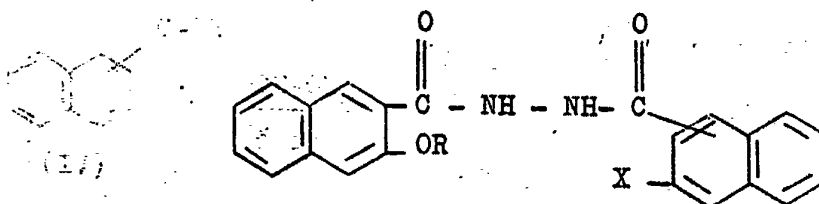
La presente invención se relaciona con la estabili-
zación de poliolefinas, especialmente aquellas en donde la ca-
dena poliolefínica contiene una pluralidad de átomos de carbo-
no terciario o puntos de ramificación, tales como polipropile-
no y polibuteno-1, contra la degradación cuando están en con-

tacto con cobre, aleaciones de cobre, óxidos de cobre, o sales de cobre. También se relaciona con ciertos compuestos nuevos, útiles en combinación con antioxidantes de fenol impedido para tal estabilización.

5 Es bien conocido que las poliolefinas están sometidas a degradación provocada por su calor, luz ultravioleta y oxígeno y que muchos materiales han demostrado inhibir tal degradación, tal como antioxidantes y absorbedores de ultravioletas. También es conocido que cobre, ya sea en la
10 forma de metal cobre, aleaciones de cobre, óxidos de cobre o sales de cobre, cataliza o sino aumenta marcadamente la susceptibilidad de poliolefinas a degradación al exponerse al calor, según se describe en Hansen y otros, J. Poly. Sci. Part A, vol. 2, págs. 587-609 (1964), Hansen y otros, Poly. Eng. & Sci., vol. 5, octubre 1965, págs. 223-226, como así
15 también en las patentes estadounidenses Nros. 3.440.210; 3.462.517 y 3.549.572. Otros metales de transición también catalizan similarmente la degradación de poliolefinas por calor. Cada una de estas referencias, y las patentes estadounidenses Nros. 3.110.696; 3.117.104 y 3.660.438; patentes
20 alemanas Nros. 2.124.641; 2.140.350; y patente belga No. 773.596, mencionan varias clases de compuestos que ya sea se conocían o fueron descubiertos como útiles para inhibir la degradación térmica catalizada por cobre de poliolefinas. La
25 clase general de antioxidantes de fenol impedido normalmente utilizadas para proveer una protección a poliolefinas contra la degradación por oxígeno fracasa en proveer una protección adecuada contra la degradación, catalizada por cobre (Hansen y otros citados antes, y la patente estadounidense No.
30 3.549.572, columna 1, reglón 65 a columna 2, reglón 12, in-

dica que la presencia del antioxidante hace en realidad pe-
or la degradación catalizada por cobre que su ausencia) si
bien han sido utilizados en combinación con algunos de los
compuestos de cobre inhibidores para proveer mejorada pro-
tección. Sin embargo, ninguno de estos compuestos ha demos-
trado ser completamente satisfactorio y el problema aún a-
guarda una solución satisfactoria. También, como se indicó
en Hansen, y otros, pág. 594 abajo, la pronosticabilidad en
esta área es muy pobre dado que compuestos similares a inhi-
bidores útiles serán frecuentemente inhibidos. Como resulta
do, el uso de poliolefinas en contacto con cobre u otros me-
tales de transición, como para aislación en un alambre de
cobre, por ejemplo, ha sido limitado.

(I) De acuerdo con la presente invención, se ha halla-
do que compuestos de la fórmula:

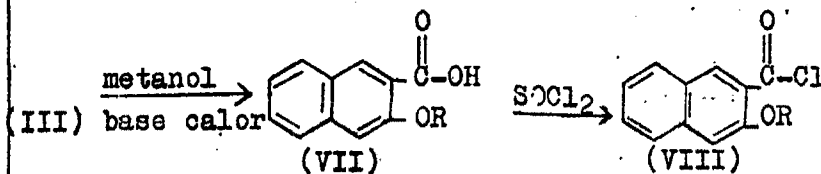
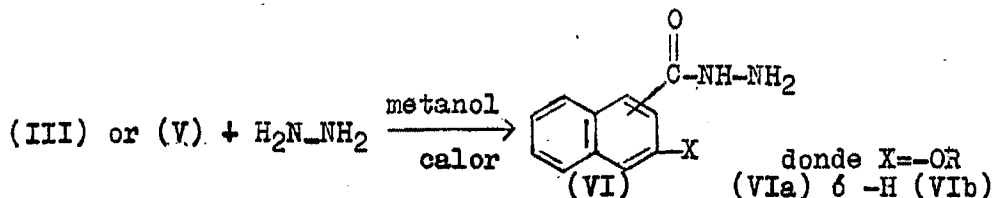
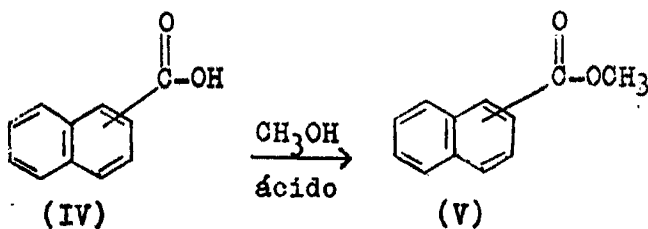
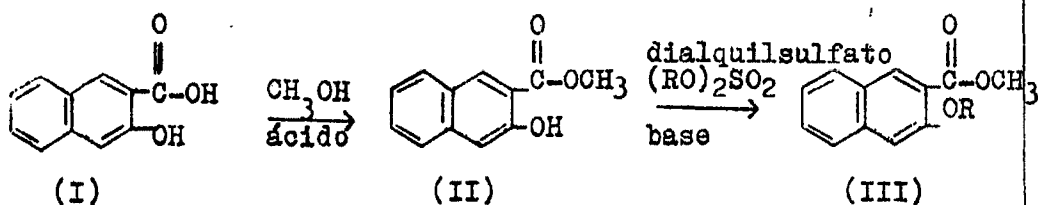


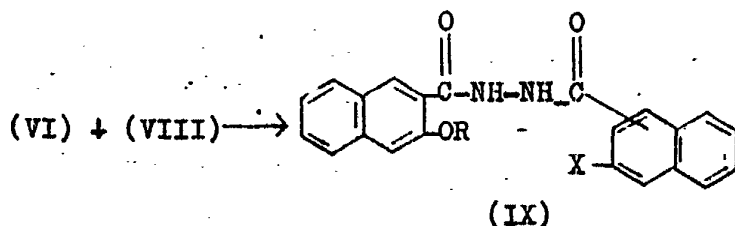
en donde R es un alquilo de 1 a 8 átomos de carbono y X es
hidrógeno o -OR, son eficaces para inhibir la degradación
de poliolefinas catalizadas por cobre u otro metal de trans-
sición, particularmente aquellas que tienen una pluralidad
de átomos de carbono terciario o puntos de ramificación, ta-
les como polipropileno, cuando se utiliza en combinación
con antioxidantes de fenol impedido.

Estos compuestos pueden fácilmente prepararse me-
diante diversas sucesiones de reacciones orgánicas conven-
cionales.

Por ejemplo, pueden prepararse haciendo reaccionar cloruro de 3-alcoxi-2-naftoilo (preparado haciendo reaccionar cloruro de tionilo con ácido 3-alcoxi-2-naftoico) con la naftoilhidracina apropiada (por ejemplo 3-alcoxi-2-naftoilhidracina hecha haciendo reaccionar metil 3-alcoxi-2-naftoato con hidracina o α - δ β-naftoilhidracina haciendo reaccionar α - δ β-naftoato con hidracina).

Esta sucesión completa de reacción puede ilustrarse como sigue:





5

Se comprenderá que estos compuestos (compuesto IX) pueden adicionalmente estar sustituidos en las porciones moleculares de naftaleno, particularmente en los anillos alejados del puente de bis (carbonil) hidracina con sustituyentes inertes que no interfieren con la capacidad de estos compuestos para funcionar como inhibidores de cobre, tales como grupos alquilo inferior o halógeno. Sin embargo, por razones de economía, generalmente se prefiere que no estén presentes en estos compuestos sustituyentes adicionales.

10

15

Para la estabilización efectiva de poliolefinas contra degradación catalizada por cobre, estos compuestos deben utilizarse en combinación con un antioxidante de fenol impedido que son comercialmente utilizados en poliolefinas. Ilustrativos de estos antioxidantes de fenol impedido son 6,6'-di-t-butil-4,4'-bis-o-cresol; 4,4'-metileno-bis(3-metil-6-t-butilfenol); 2,6-di-t-butil-4-metilfenol; 2,2'-tiobis(4-metil-6-t-butilfenol); 4,4'-tiobis(3-metil-6-t-butilfenol); 2,2'-metileno-bis(4-etil-6-t-butilfenol); los benxilésteres de ácidos β -(hidroxi sustituido) propiónico descritos en la patente estadounidense Nº 3.649,667; tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil) isocianurato de las patentes estadounidenses Nros. 3.531.483 y 3.637.582; bis-, tris, y tetraquis-(4-t-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil) tiolésteres de la patente estadounidense Nº 3.810.929; 2,4,6-trialquil-3-(alquiltiometilen superior) fenoles de la patente es

20

25

30

tadounidense N° 3.660.352; bis-tiometilen-2,4,6-trialquil-
fenoles 1,3,4-tiadiazol-puenteado de la patente estadouni-
dense N° 3.676.449; o pentaeritritil tetraquis-3-(3,5-di-t-
butil-4-hidroxi-fenil) propionato de la patente estadouni-
dense N° 3.285.855, vendido como Irganox 1010.

En general, estos compuestos y los antioxidantes
de fenol impedido son utilizados a concentraciones totales
de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 10% en peso de
poliolefina, y preferiblemente dentro de la gama de 0,05%
a 3% en peso. El antioxidante de fenol impedido se utiliza
en una cantidad suficiente para estabilizar la poliolefina
contra degradación térmica en ausencia de cobre, como se
describe en las referencias al mismo procedentes. El com-
puesto de hidracina se utiliza en una cantidad suficiente
para reducir el efecto del cobre en tal degradación térmica
en presencia de antioxidante de fenol impedido. Generalmen-
te se utilizan aproximadamente cantidades iguales de cada
uno si bien esta combinación puede utilizarse en una rela-
ción en peso de 10:1 a 1:10 dependiendo del uso a la cual
se ha de poner la poliolefina y el ambiente a la cual se ha
de exponer. La composición de poliolefina estabilizada por
esta combinación estabilizadora también puede contener o-
tros aditivos, como colorantes, agentes espumantes, plasti-
ficantes, pigmentos, etc. como es la práctica convencional.

Los siguientes ejemplos ilustran esta invención.

EJEMPLO 1

A 50 g de ácido 3-hidroxi-2-naftoico(I) que se ex-
tendieron en 200 ml de metanol, se agregaron 10 ml de ácido
sulfúrico concentrado y la mezcla de reacción se agitó a re-
flujo durante 4 horas, se enfrió, se diluyó con agua, y los

sólidos resultantes se filtraron y se secaron en vacío. Se obtuvieron 53,25 g de un sólido amarillo (99% de rendimiento) que se recrystalizó en hexano para proporcionar 50,1 g de metil 3-hidroxi-2-naftoato puro (II).

55

Mientras se agitaron 24,5 g de (II) y 16,5 g de dimetil sulfato en 100 ml de metanol a 0-5°C, se agregó gota a gota 7,5 g de hidróxido de potasio en 25 ml de metanol y la mezcla de reacción se agitó durante 12-15 horas a temperatura ambiente. La mezcla se evaporó en vacío y el residuo se mezcló con agua y se extrajo con éter. El extracto El extracto de éter se lavó varias veces con solución de hidróxido de potasio al 5% y se evaporó en vacío para proporcionar 15,4 g de un aceite amarillo, que se identificó por espectroscopia de infrarrojo como metil 3-metoxi-2-naftoato (III).

110

115

A 15,4 g de (III) disueltos en 50 ml de metanol, se agregaron 4,5 g de granulos de hidróxido de potasio y la mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 3 horas, luego se enfrió, se diluyó con agua y se extrajo con éter para eliminar fracciones oleosas. La solución acuosa se acidificó con ácido sulfúrico diluido y el producto se filtró, se lavó con agua y se secó para proporcionar 12,6 g de un sólido amarillo pálido, ácido 3-metoxi-2-naftoico (VII) con fusión a 132-133°C. Recrystalización en metanol proporcionó 9,76 g de cristales amarillo pálido de (VII) con fusión a 132,5-134,1°C.

220

225

A 4,55 g de (VII) suspendido en 25 ml de benceno, se agregaron 3,57 g de cloruro de tionilo. La mezcla se sometió a reflujo durante varias horas y el solvente se eliminó para proporcionar un producto resinoso amarillo seco, clo

30

ruro de 3-metoxi-2-naftoilo, (VIII).

EJEMPLO 2

5 A 13,9 g de (III) se agregaron 25 ml de metanol y 3,2 g de hidracina anhidra. La mezcla de reacción se agitó a reflujo durante 6 horas y el solvente se eliminó, dejando un sólido que se filtró, se lavó con agua, y se secó para proporcionar 12,7 g de un producto sólido con fusión a 115-120°C. La recristalización de este sólido en benceno proporcionó 9,6 g de plaquetas beige de 3-metoxi-2-naftoílhidracida (VIa) con fusión a 121,5-123,5°C.

10 A una solución de 4,9 g de (VIa) en 30 ml de piridina caliente se agregó una solución de (VIII) en 25 ml de tetrahidrofurano y la mezcla de reacción se agitó durante aproximadamente 15 minutos y se diluyó con agua. El producto sólido se filtró, se lavó con agua, metanol, y ligroína para proporcionar 6,9 g de un sólido beige. Recristalización en diacetato de glicol proporcionó 6,5 g de plaquetas de color canela de N,N'-bis(3-metoxi-2-naftoíl) hidracina (IXa) con fusión a 260,5-263°C.

20 EJEMPLO 3

A 93 g de etil 2-naftoato se agregaron 300 ml de etanol absoluto y 125 g de hidracina anhidra. La mezcla de reacción se sometió a reflujo durante aproximadamente 16 horas, se enfrió a temperatura ambiente, y los cristales blancos formados se filtraron. Recristalización en etanol (300ml) proporcionó 78 g de cristales amarillo pálido de 2-naftoílhidracina (VIb) con fusión a 145-147°C.

25 A una suspensión de 1,90 g de (VIb) en 10 ml de piridina seca se agregó una solución de 2,20 g de (VIII) en 5-10 ml de tetrahidrofurano. La mezcla de reacción se dejó

30

reposar durante aproximadamente 1 hora, se diluyó con agua, el precipitado se filtró, se lavó con agua y metanol para proporcionar 3,32 g de producto sólido con fusión a 194-196°C. La recristalización en metil celosolve proporcionó 3,1 g de N-(3-metoxi-2-naftoil)-N'-(2-naftoil) hidracina (IXb) con fusión a 194-196°C.

De manera similar, puede utilizarse etil 1-naftoa-to para preparar N-(3-metoxi-2-naftoil)-N'-(1-naftoil)-hidra-cina.

EJEMPLO 4

Se preparó una pluralidad de muestras para ensa-yar mediante el siguiente procedimiento. En un jarro de 0,47 lt, se mezcló en seco el aditivo apropiado o combinación de aditivos (como se indica en la siguiente tabl) con 40 g de un copolímero de etileno y propileno de calidad de alambre y cable, de fusión-flujo 4,0 (Hércules). La mezcla luego se molió en un molino plástico de dos rodillos a 170°C durante 3 minutos. El polímero molido luego se moldeó en una pluralidad de película de 0,457 mm \pm 0,051 mm a 210°C calentando en una prensa durante 3 minutos bajo una presión 28,4 toneladas. Las películas luego se enfriaron por aire forzado. Una pieza cuadrada de 2,86 cm y 0,406 mm de espesor de un tamiz de cobre de malla 60 se limpió calentando en tricloroeti leno y secando en aire, luego de lo cual se colocó entre dos piezas de película de polímero previamente preparada y se moldeó por compresión a 210°C durante 1,5 minutos para formar un laminado de por lo menos 0,66-0,70mm de espesor. El laminado se envejeció en un horno con corriente forzada a 140°C y la eficacia de los varios aditivos se midió en tér-minos del tiempo (en horas) para que el polímero se vuelvie-

se quebradizo. Los resultados obtenidos:

	<u>Inhibidor de Cobre</u>	<u>Envejecimiento en Horno a 140°C Horas hasta Quebrantabi- lidad</u>
5	Ninguno	XX 7
	Ninguno	XXX 170
	Producto (IXa) del Ej. 2	XXXX 8
	Producto (IXb) del Ej. 3	XXXX 8
	Producto (IXa) del Ej. 2	X 1900-1917
10	Producto (IXb) del ej. 3	X 1420-1437

Notas: **X** Los inhibidores de cobre se utilizan a una concentración de 0,2% en combinación con 0,2% de pentaeritritil tetraquis-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato, un antioxidante de fenol obstaculizado.

XX Ningún inhibidor de cobre y ningún antioxidante utilizado.

15 **XXX** Solo 0,2% de antioxidante, ningún inhibidor de cobre utilizado.

XXXX Solo 0,2% de inhibidor de cobre, ningún anti oxidante utilizado.

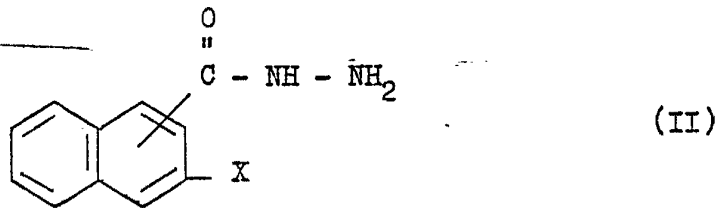
20 Es claro a través de los datos en la tabla precedente que (a) estos inhibidores de cobre no tienen propiedades estabilizantes significativos contra la degradación térmica catalizada por cobre de polipropileno cuando se utilizan solos, (b) el antioxidante de fenol obstaculizado convencional provee una pobre estabilización contra degradación

25 térmica catalizada por cobre de polipropileno cuando se utiliza sólo, y (c) las combinaciones de estos inhibidores de cobre con el antioxidante de fenol obstaculizado convencional proporciona un nivel muy elevado de protección contra degradación térmica catalizada por cobre de polipropileno.

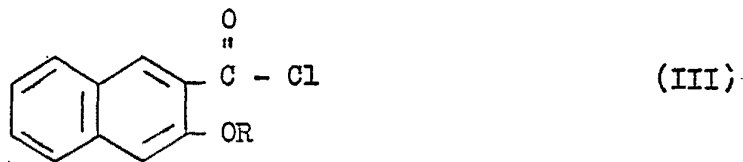
30

REIVINDICACIONES

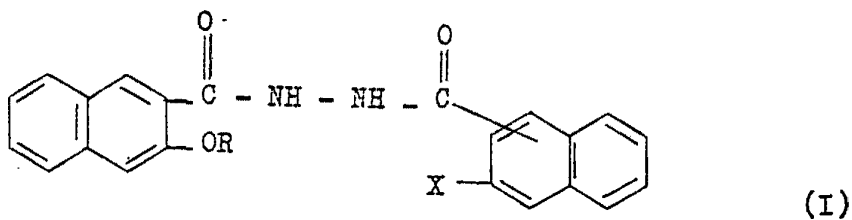
5 1.- Procedimiento de obtención de fenoles impedidos para estabilizar y mejorar la resistencia de poliolefinas a la degradación térmica catalizada por cobre, caracterizado porque en una primera etapa, se hace reaccionar un compuesto de fórmula:



en la que X es hidrógeno ó el grupo -OR en donde R es alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, con un compuesto de fórmula



en la que R se define como anteriormente y, en una segunda etapa, el compuesto resultante de fórmula:



15 en la que X y R se definen como anteriormente, se incorpora en un antioxidante de fenol impedido.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de fórmula (I) se incorpora en te traquis-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxi-fenil) propionato de pentae

ritritilo como antioxidante de fenol impedido.

5 3.- Procedimiento de obtención de fenoles impedidos para estabilizar y mejorar la resistencia de poliolefinas a la degradación térmica catalizada por cobre, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 7 OCT. 1977

AMERICAN CYANAMID COMPANY

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO

P. P. Firmado: J. Suarez Diaz

