



19 ES	11	NUMERO	10 A 1
	21	452730	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		26-10-76	

PATENTE DE INVENCION

P.- 64.208

K 4176 SPA

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
626.017	28-10-75	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08L	

64 TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA REDUCIR LA EXUDACION DE ACEITE DE UNA COMPOSICION"

71 SOLICITANTE (S)
SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda

73 INVENTOR (ES)
Robert Gardiner Lutz

75 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

1 La invención se refiere a un procedimiento para
reducir la exudación de aceite de una composición que com-
prende un copolímero de bloques hidrogenado selectivamente.
También se refiere a artículos configurados que se obtienen
5 usando tales composiciones.

Es sabido que los copolímeros de bloques
hidrogenados selectivamente que tienen por lo menos dos
bloques polímeros de un hidrocarburo aromático mono-alque
nílico o mono-alquenilidénico y por lo menos un bloque po
10 límero parcial o totalmente hidrogenado de un hidrocarburo
diénico conjugado alifático, poseen ciertas ventajas. Sin
embargo, su capacidad de tratamiento deja algo que desear.
Esto puede ser mejorado extendiendo los copolímeros de blo-
ques con ciertos polímeros olefínicos. Además, las mezclas
15 pueden ser extendidas con aceites para extender caucho con
objeto de mejorar la capacidad de tratamiento y disminuir el
coste de la composición final. No obstante, las composicio-
nes que resultan muestran exudación de aceite después de
exponer a radiación actínica.

20 La exudación de aceite se presenta en las
composiciones que comprenden un copolímero de bloques hi-
drogenado selectivamente, una poliolefina y aceite después
de la operación de moldeo por inyección, lo que inevitable-
mente da como resultado tensiones superficiales. No tienen
25 lugar fenómenos adversos durante el período inicial. Even-
tualmente, una película delgada de aceite, que es en gran
parte idéntica al aceite de extensión, exuda hacia la super-
ficie y forma una película superficial pegajosa que gradual-
mente se espesa por envejecimiento prolongado o exposición
30 a la luz. Por exposición aún mayor se pone de manifiesto que

1 el aceite se absorbe en el artículo configurado. Los ex-
2 pertos en la técnica reconocerán que incluso la presencia
3 temporal de una superficie oleosa, puede dar como resulta-
4 do una desventaja técnica sustancial. La presencia del
5 aceite no sólo es antiestética sino que también ocasiona
6 dificultades de adherencia a substratos o a películas de
7 pintura.

8 El objeto de la invención es por tanto un
9 procedimiento para reducir o eliminar la exudación de
10 aceite de composiciones extendidas con aceite que compren-
11 de un copolímero de bloques hidrogenado selectivamente y
12 una poliolefina.

13 Se ha encontrado que la exudación de aceite
14 se reduce al mínimo o se evita por la presencia de fenoles
15 con impedimento estérico y benzotriazoles.

16 Actualmente, conforme a la invención, se
17 proporciona un procedimiento para reducir la exudación
18 de aceite de una composición que comprende

19 (a) 100 partes en peso de un copolímero de
20 bloques hidrogenado selectivamente que tiene por lo menos
21 dos bloques polímeros A de un hidrocarburo aromático mono-
22 -alquenílico o mono-alquencilidénico y por lo menos un co-
23 polímero de bloques parcial o totalmente hidrogenado B de
24 un hidrocarburo diénico conjugado alifático;

25 (b) 5-150 partes en peso de una poliolefina;

26 (c) 10-175 partes en peso de un aceite para
27 extensión de caucho; caracterizado porque la exudación de
28 aceite se reduce mediante la adición de 0,2-5 partes en
29 peso de un fenol con impedimento estérico, un benzotriazol
30 o una mezcla de estos agentes reductores de la exudación

1 de aceite.

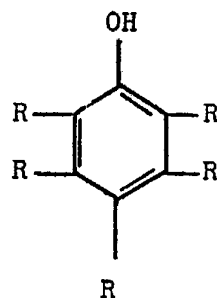
El copolímero de bloques hidrogenado selectivamente presente en la composición según la invención, puede tener una estructura lineal, ramificada o radial. 5 Puede ser obtenido mediante polimerización secuencial de bloques utilizando un iniciador de litio tal como un alcohol-litio. Alternativamente, puede ser usado un agente de copulación en la producción del copolímero de bloques obteniéndose como resultado un producto lineal, ramificado 10 o radial. El copolímero de bloques que resulta se hidrogena selectivamente después.

Los bloques polímeros A formados a partir de un hidrocarburo aromático mono-alquénico o mono-alqueni 15 lidénico pueden tener un peso molecular promedio en número comprendido entre 7.500 y 50.000. El bloque polímero B formado a partir de un hidrocarburo diénico conjugado alifático puede tener un peso molecular promedio en número com 20 prendido entre 10.000 y 125.000. Por lo menos el 90% de los dobles enlaces alifáticos residuales del bloque polímero diénico B puede estar hidrogenado. Preferiblemente por lo menos 98% de estos dobles enlaces están hidrogenados.

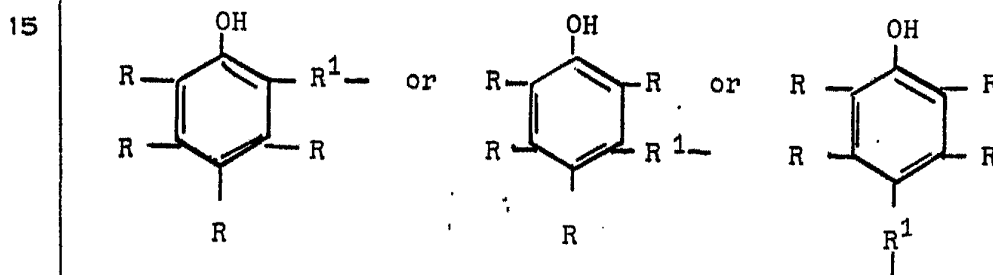
Los bloques polímeros A pueden formarse a partir de estireno, alfa-metil-estireno o terc-butil-estireno. 25 El bloque polímero B puede formarse a partir de butadieno o isopreno. El copolímero de bloques puede tener la estructura lineal poliestireno-polibutadieno-poliestireno o poliestireno-poliisopreno-poliestireno.

Tal y como se usa en esta Memoria la expresión 30 "un fenol con impedimento estérico" se entiende que incluye

1 un fenol o alcoholen-bisfenol de fórmula:



10 en la que R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alcohilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, con tal que por lo menos uno de los R en posición orto con respecto al grupo OH sea un grupo alcohilo o un grupo alcoholeno sustituido, y en la que, adicionalmente, un R puede ser un grupo de fórmula



20 en donde R¹ es un grupo alcoholeno que tiene de 1 a 3 átomos de carbono en la cadena y de 1 a 8 átomos de carbono en el grupo, y R es un grupo tal como se ha definido antes.

25 Son ejemplos de estos fenoles:

2-metilfenol

2,6-diterc-butil-4-metilfenol

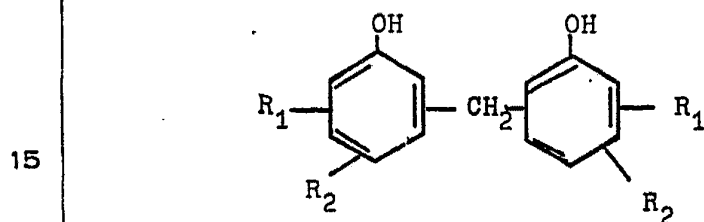
2-metil-6-isopropilfenol

2-terc-butil-4-metilfenol

30 2-amilfenol

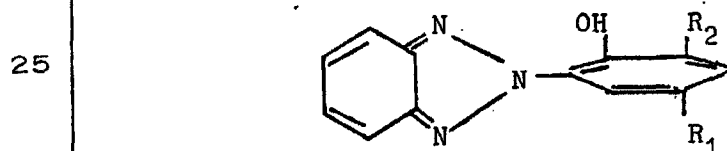
- 1 2-nonilfenol
 2-dodecilfenol
 2-tetradecilfenol
 metilen-bis-2(2,6-diterc-butil)fenol
 5 [2,2-bis(2-hidroxifenil)]propano
 2-eicosilfenol
 2,4,6-triicosilfenol
 1,3-bis(2-hidroxifenil)-2-metil-2-t-butilpropano
 y mezclas de estos fenoles.

10 Los fenoles con impedimento preferidos incluyen metilen-bisfenoles que tienen la configuración general



en donde R^1 y R^2 son radicales alcohilo que tienen de 2 a 5 átomos de carbono cada uno. La especie preferida es el 2,2-metilen-bis(4-etil-6-terc-butilfenol).

20 El benzotriazol que puede estar presente en la composición según la invención puede comprender cualquier benzotriazol que tenga la fórmula general



30 en la que R_1 es un radical alcohilo que tiene de uno a seis átomos de carbono y R_2 es un radical alcohilo que

1 tiene de uno a seis átomos de carbono o hidrógeno. Son ejemplos:

2(2-hidroxi-3,5-di-n-hexilfenil)benzotriazol

2(2-hidroxi-5-metilfenil)benzotriazol

5 2(2-hidroxi-5-terc-butilfenil)benzotriazol

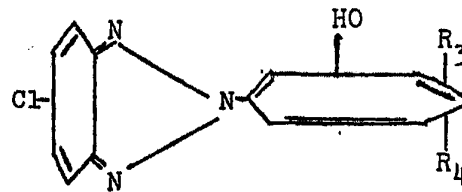
2(2-hidroxi-3-metil-5-isoamilfenil)benzotriazol

2(2-hidroxi-3-hexil-5-isopropilfenil)benzotriazol

2(2-hidroxi-3,5-dimetilfenil)benzotriazol.

10 En una realización específica el 2(2-hidroxi-5-metilfenil)benzotriazol produjo resultados sobresalientes.

Los benzotriazoles preferidos están clorados, teniendo la configuración general



20 en la que R_3 y R_4 son radicales alcohilo que tienen de 2 a 5 átomos de carbono cada uno. La especie preferida es el 2-(3',5'-diterc-butil-2'-hidroxifenil)-5-cloroben-zotriazol.

25 Los fenoles con impedimento estérico y los benzotriazoles se encuentran presentes preferiblemente en una cantidad de 0,75-2 partes en peso por 100 partes en peso de los copolímeros de bloques.

30 El aceite para extender caucho que se encuentra presente en la composición según la invención, puede ser un aceite de hidrocarburo, parafínico, nafténico o aromático, aceites relativamente no volátiles por lo menos bajo las condiciones físicas a que la composición podría estar

1 expuesta habitualmente. De preferencia se encuentra presente en una cantidad comprendida entre 50 y 125 partes en peso por 100 partes en peso del copolímero de bloques.

5 La poliolefina que se encuentra presente en la composición según la invención puede ser un homopolímero tal como polietileno y polipropileno o un copolímero que puede ser un copolímero rematado, al azar o de bloques.

10 La poliolefina se encuentra presente preferiblemente en una cantidad de 10 a 125 partes en peso por 100 partes en peso del copolímero de bloques.

Una composición preferida es la siguiente:

a) un copolímero de bloques que tiene la configuración poliestireno-polibutadieno completamente hidrogenado-poliestireno.

15 b) Polipropileno

c) Aceite mineral para extender caucho

d) 2,2'-metilen-bis[4-etil-6-terc-butilfenol]

e) 2-(3',5'-diterc-butil-2'-hidroxifenil)-5-clorobenzotriazol.

20 Se hace hincapié en que la presente invención se refiere a composiciones que comprenden por lo menos los tres componentes esenciales, incluyendo el copolímero de bloques hidrogenado selectivamente. Ya que los bloques diénicos han sido hidrogenados sustancialmente de modo completo, los
25 problemas de estabilidad normales encontrados con los polímeros diénicos sin hidrogenar, son mínimos. Así pues, la sensibilidad al oxígeno normal, al ozono y a la luz tienen poca importancia en los copolímeros de bloques hidrogenados en las propiedades principales (resistencia a la tracción,
30 viscosidad y fluidez en estado fundido). Por otra parte, se

1 ha encontrado que el problema de la exudación del aceite
es de capital importancia en la utilidad de los compuestos
de copolímeros de bloques hidrogenados, pero que no afecta
de modo apreciable a la utilidad, de composiciones que
5 comprenden los copolímeros de bloques sin hidrogenar.

Pueden encontrarse presentes otros ingredien-
tes para efectuar la composición tales como resinas, car-
gas, pigmentos y estabilizadores. Los ingredientes pue-
den ser mezclados mediante procedimientos de mezclado en
10 seco, o en una operación de mezclado típica en un mezcla-
dor Banbury y la mezcla así formada se somete después a
una operación de configuración tal como moldeo por compresión
o a alguna forma de moldeo por extrusión o extrusión.

15 Los ejemplos siguientes ilustran la reducción
en exudación de aceite obtenida mediante el uso de la pre-
sente invención.

La composición básica fue la siguiente:

Copolímeros de bloques	100	partes	en	peso
Polipropileno	40	"	"	"
20 Penrico EX263 Oil	150	"	"	"

El copolímero de bloques tenía la estructura
poliestireno-polibutadieno completamente hidrogenado -po-
liestireno con un peso molecular por bloque de 25.000-
100.00-25.000.

25 Se moldearon por inyección placas que medían
10 cm x 10 cm x 0,16 cm, y se expusieron a Lámparas so-
lares GE en un equipo que se asemejaba al requerido en el
ensayo de Fadeometer, ASTM 0928 Método B, hasta que tuvo
lugar la máxima exudación de aceite. Para estos ensayos,
30 se modificaron muestras de la composición básica con uno o

1 más de los aditivos siguientes, obteniéndose los cambios
 en exudación máxima de aceite que se indican a continua-
 ción:

Tabla 1

Muestra	Partes en peso				
	A	B	C	D	E
Aditivo;					
Tetraquis[metilen-3-					
-(3',5'-di-terc-butyl-					
10 -4'-hidroxifenil)propio					
nato/metano	1,0		1,0		
Dilauriltiodipropionato		1,72	1,0		
2,2'-bis(4-metil-6-terc-					
-butilhidroxifenil)metano				0,58	
15 2(3',5'-di-terc-butyl-					
-2'-hidroxifenil)-5-clo					
robenzotriazol					1,22
Máxima exudación de aceite,					
mg/6,45 cm ²	1,2	1,5	2,1	0,6	1,0

20 Puede apreciarse el bajo nivel de exudación de
 aceite en especial en las Muestras D y E, que son según la
 invención. La cantidad de exudación de aceite se determinó
 pesando la placa, secando el aceite de la superficie con
 papel y volviendo a pesar la muestra para determinar la
 25 pérdida de peso debida a la pérdida de aceite.

Se preparó una segunda serie de muestras en
 donde la composición básica antes indicada se modificó con
 180 partes de carbonato de calcio y 2 partes en peso de un
 poliepóxido. Las placas moldeadas por inyección de las
 30 dimensiones anteriores contenían la misma serie de aditivos

enumerada en la Tabla 1. Las muestras fueron expuestas a una lámpara UV fluorescente y se determinó la exudación máxima de aceite según se ha indicado anteriormente. La Tabla 2 muestra los resultados obtenidos.

Tabla 2

<u>Muestra</u>	<u>Partes en peso</u>			
	<u>F</u>	<u>G</u>	<u>H</u>	<u>I</u>
Tetraquis[metilen-3-(3',5'-di- -terc-butil-4'-hidroxifenil)pro- pionato]metano	0,5			
Dilauriltiodipropionato	0,5			
2,2'-bis(4-metil-6-terc- -butilhidroxifenil)metano		1,0		1,0
2(3',5'-di-terc-butil-2'- -hidroxifenil)-5-cloro- benzotriazol			1,0	1,0
Máxima exudación de aceite, mg/6,45 cm ²	1,8	0,2	0,1	0,0

Puede apreciarse que las muestras G, H, e I, todas ellas según esta invención, mostraron una exudación de aceite excepcionalmente baja.

El ensayo (QUV) se llevó a cabo en una cámara de exposición acelerada a la intemperie, con aire en circulación, a temperatura controlada, empleando lámparas de luz fluorescente cuya producción lumínica se asemejaba mucho a la de la luz solar sin filtrar, en el extremo del espectro de longitud de onda corta, no produciendo virtualmente radiaciones más cortas de 295 nm.

1

5

- REIVINDICACIONES -

10

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

20

25

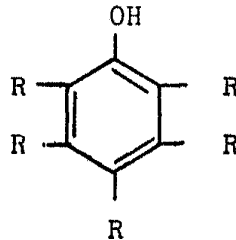
1ª.- Un procedimiento para reducir la exudación de aceite de una composición que comprende (a) 100 partes en peso de un copolímero de bloques hidrogenado selectivamente que tiene por lo menos dos bloques polímeros A de un hidrocarburo aromático mono-alquenílico o mono-alquenilidénico y por lo menos un bloque polímero B, parcial o totalmente hidrogenado, de un hidrocarburo diénico conjugado alifático; (b) 5 - 150 partes en peso de una poliolefina; y (c) 10 - 175 partes en peso de un aceite para extensión de caucho, caracterizado porque la exudación de aceite se reduce mediante la adición de 0,2-5 partes en peso, por 100 partes en peso de copolímero de bloques, de un fenol con impedimento estérico, un benzotriazol o una mezcla de estos agentes reductores de la exudación de aceite.

30

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se usa como agente reductor de la

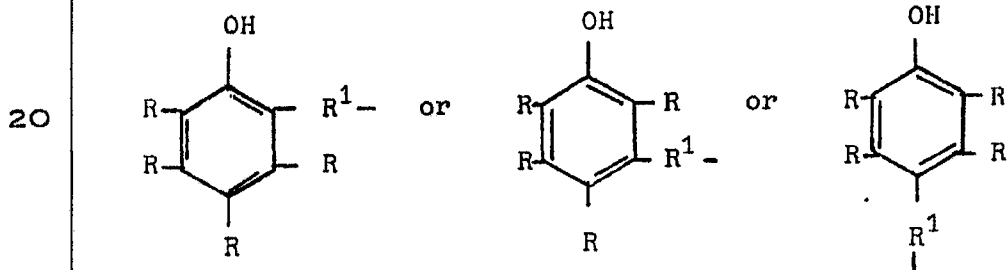
1 exudación de aceite un fenol o alcoholen-bisfenol de la
 fórmula siguiente:

5



10

en la que R representa un átomo de hidrógeno o un grupo
 alcoholo de 1 a 20 átomos de carbono, con tal que por lo
 menos un R en posición orto con respecto al grupo OH sea
 15 un grupo alcoholo o un grupo alcoholeno sustituido, y en
 donde, adicionalmente, un R puede ser un grupo de fórmu-
 la

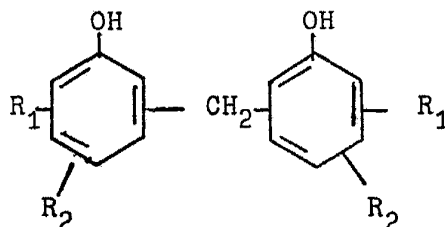


25 en donde R¹ es un grupo alcoholeno de 1 a 3 átomos de car-
 bono en la cadena y de 1 a 8 átomos de carbono en el gru-
 po, y R es un grupo como se ha definido anteriormente.

3^a.- Un procedimiento según la reivindicación
 2^a, caracterizado porque se usa como agente reductor de la
 exudación de aceite un metilen-fenol que tiene la fórmula
 general siguiente

30

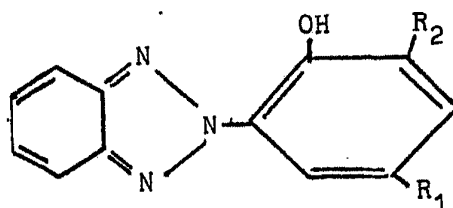
1
5



en la que R_1 y R_2 son radicales alcohilo que poseen de 2 a 5 átomos de carbono cada uno.

4^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque se usa como agente reductor de la exudación de aceite un benzotriazol que tiene la fórmula general siguiente

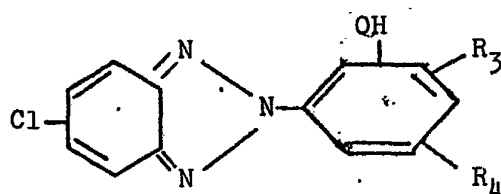
15



20 en la que R_1 es un radical alcohilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y R_2 es un radical alcohilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o hidrógeno.

25 5^a.- Un procedimiento según la reivindicación 4^a, caracterizado porque se usa como agente reductor de la exudación de aceite un benzotriazol clorado que posee la configuración general siguiente:

30



1 en la que R_3 y R_4 son radicales alcohilo que tienen de 2 a 5 átomos de carbono cada uno.

5 6^a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente reductor de la exudación de aceite se añade en una cantidad de 0,75 - 2 partes en peso por 100 partes en peso del copolímero de bloques.

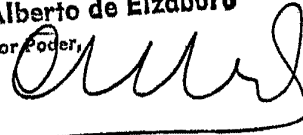
10 7^a.- UN PROCEDIMIENTO PARA REDUCIR LA EXUDACION DE ACEITE DE UNA COMPOSICION.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

15 Madrid, 26. OCT. 1976
P.A.

20 Alberto de Elzaburu
Por Poder,



25

30


fb.