

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

10 ES	11 NUMERO	466.727	12 A1
	21		
	22	FECHA DE PRESENTACION	

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
4901/77	7 de febrero de 1.977	INGLATERRA
5326/77	9 de febrero de 1.977	"

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION  
PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR POLIMEROS DE PROPILENO.

71 SOLICITANTE (S)  
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
Imperial Chemical House, Millbank, Londres SW1P 3JF, Inglaterra

72 INVENTOR (ES)  
PETER STEWART MOORE

73 TITULAR (ES)  
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

74 REPRESENTANTE

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar polímeros de propileno que contienen aditivos inorgánicos adsorbentes, tales como talco, asbestos, creta o piedra caliza, que impiden la estabilización de los polímeros de propileno. Por el término "polímeros de propileno" se quiere dar a entender homopolímeros de propileno o copolímeros que comprenden al menos 50% en peso de propileno polimerizado.

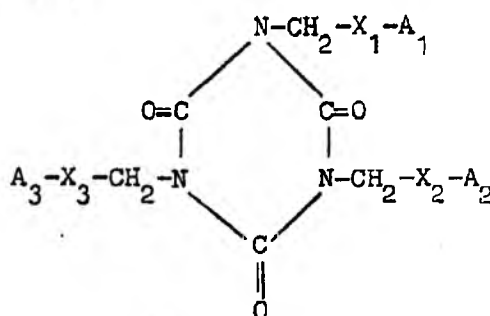
Los aditivos inorgánicos adsorbentes impiden la estabilización de los polímeros de propileno debido probablemente a que adsorben a los compuestos fenólicos estéricamente impedidos normalmente utilizados como antioxidantes en los polímeros de propileno. En consecuencia, la Patente británica No. 1.247.802 ha sugerido la adición, a los polímeros de propileno, de varias sustancias tales como resinas epoxi sin curar que son absorbidas sobre el aditivo inorgánico en preferencia a los antioxidantes fenólicos impedidos. Muchas de estas sustancias, particularmente las resinas epoxi adecuadas, son costosas y muchas de ellas son líquidos viscosos que resultan difíciles de dispersar en los polímeros de propileno. Se ha descubierto ahora que si el grupo antioxidante fenólico estéricamente impedido se enlaza a un anillo isocianurato y se emplea con los compuestos de azufre orgánicos sinérgicos usuales, pueden conseguirse entonces una mejora útil en la estabilización sin necesidad de emplear una sustancia tal como un compuesto epoxi. Estas mejoras se consiguen a pesar del hecho de que los antioxidantes isocianurato del tipo descrito en la Patente británica No. 1.259.179 no constituyen los antioxidantes más potentes cuando se utilizan en los polímeros de propileno.

En consecuencia, esta invención proporciona una

composición de polímero de propileno que comprende:

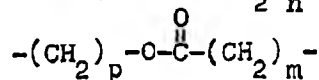
- a) 10 a 85 % (con preferencia 15 a 60%) en peso de la composición, de un aditivo inorgánico adsorbente,
- b) un antioxidante isocianurato consistente en un éster fenólico estericamente impedido de ácido isocianúrico y
- c) un compuesto orgánico de azufre del tipo que sinergiza con los antioxidantes fenólicos impedidos.

Preferiblemente, el isocianurato tiene la fórmula general:



en la que A<sub>1</sub> es un grupo que contiene un fenol estericamente impedido;

A<sub>2</sub> y A<sub>3</sub> son independientemente hidrógeno, un grupo alquilo con hasta 11 átomos de carbono o preferiblemente un grupo que contiene un fenol estericamente impedido, prefiriéndose en especial que A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> y A<sub>3</sub> sean el mismo grupo; X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> y X<sub>3</sub> son independientemente el grupo  $-(\text{CH}_2)_n-$  o el grupo:

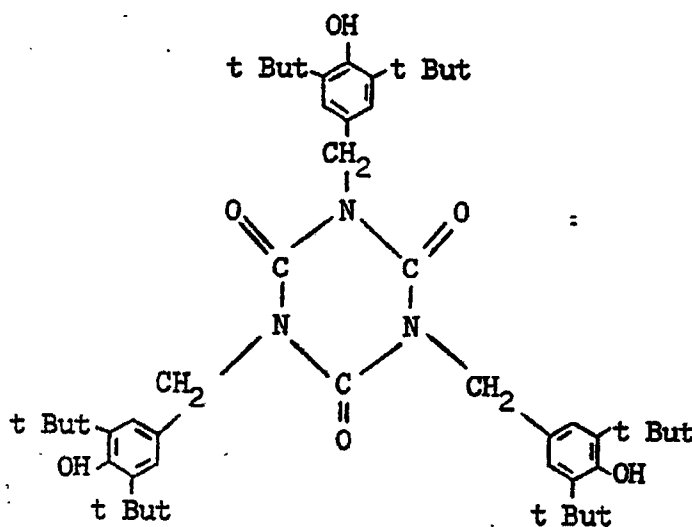


en donde n y p son independientemente, 0, 1, 2 ó 3 y m es 1, 2, 3 ó 4. Preferiblemente, n es 0, p es 1 y m es 2.

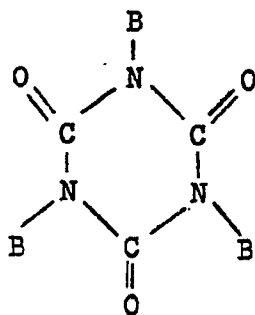
Los fenoles impedidos comprenden un grupo hidroxilo estericamente impedido. El grupo hidroxilo está impedido preferiblemente por grupos terc-butilo en posición orto con respecto al grupo hidroxilo. El fenol impedido está preferi-

blemente unido al resto del compuesto isocianurato mediante un enlace para con respecto al grupo hidroxilo impedido. En consecuencia, los dos isocianuratos preferidos (es decir, n es 0 ó p es 1 y m es 2) tienen las fórmulas:

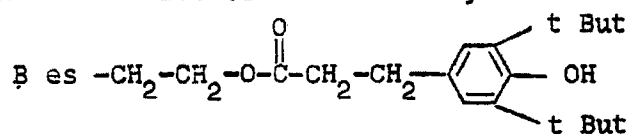
5



y:



en donde t But es terc-butilo y



10

Las composiciones contienen preferiblemente de 0,01 a 6 % (normalmente de 0,08 a 1 %) en peso del isocianurato a menos que se intenten utilizar como mezclas madre en

cuyo caso pueden contener hasta 12 % en peso de isocianurato.

Los compuestos orgánicos de azufre que sinergizan con los antioxidantes fenólicos estericamente impedidos, incluyen mercaptanes y sulfuros de cadena larga (por ejemplo C<sub>10</sub> a C<sub>22</sub>), pero los compuestos preferidos son tiodialcanoatos de dialquilo en especial cuando los grupos alquilo contienen de 10 a 22 átomos de carbono y los ácidos alcanóicos contienen de 2 a 6 átomos de carbono. Ejemplos específicos son tiodipropionato de dilaurilo y tiodipropionato de diestearilo. Las composiciones contienen preferiblemente de 0,01 a 10% (normalmente de 0,1 a 0,5 %) en peso de compuesto orgánico de azufre, a menos que se intenten utilizar como mezclas madre, en cuyo caso pueden contener hasta 15 % en peso de compuesto orgánico de azufre. Más específicamente, las composiciones pueden contener de 0,5 a 3 % (basado en el polímero de propileno) del compuesto orgánico.

Los polímeros de propileno son con preferencia cristalinos y/o termoplásticos y tienen preferiblemente un índice de flujo en fundido de 0,5 a 50% (normalmente 1 a 20) g/10 minutos, medido según la norma británica 2782: Parte 1/105C/1970 empleando una carga de 2,16 kg pero realizada a 230°C. Los copolímeros comprenden preferiblemente de 2 a 20% en peso de etileno y correspondientemente de 98 a 80% en peso de propileno.

Los aditivos inorgánicos adsorbentes no solo incluyen talco y carbón, sino también asbestos, carbonato cálcico (especialmente piedra caliza y creta cocolítica) y también polvo de pizarra, mica, arcilla, sulfato de bario y cuerpos huecos compuestos de diversos silicatos de aluminio, por ejemplo los descritos en la Patente británica No. 1.292.112. Pre-

feriblemente, el tamaño medio de partícula en número de los aditivos inorgánicos es inferior a 30 micras y con frecuencia es del orden de 0,1 a 15 micras, si bien los negros de humo empleados pueden tener tamaños de partícula tan bajos como de 10 milimicras.

Aunque el empleo de sustancias tales como compuestos epoxi, que son adsorbidas sobre los aditivos inorgánicos antes que los antioxidantes, no es esencial para el rendimiento de esta invención, sin embargo el empleo de tales sustancias consigue una mejora incluso mayor en la estabilización de los polímeros de propileno. En consecuencia, las composiciones de esta invención pueden comprender adicionalmente de 0,01 a 5 % (con preferencia de 0,1 a 1,3 %) en peso del aditivo inorgánico, de una sustancia que es adsorbida en el aditivo inorgánico antes que el isocianurato, reduciendo así la impedancia de la estabilización de la composición por el aditivo inorgánico. Cuando la composición ha de emplearse como mezcla madre, la misma puede contener una cantidad tan grande como de 15 % en peso de la sustancia. Preferiblemente, la sustancia contiene un grupo polar para facilitar la adsorción en el aditivo inorgánico, un grupo no polar para realzar la compatibilidad con el polímero orgánico y tiene un peso molecular con preferencia superior a 300.

Ejemplos de las mismas incluyen:

- a) amidas: N,N'-etilen-bis-estearamida o los productos de condensación de dietanolamina y ácidos carboxílicos;
- b) metacrilatos de polimetilo;
- c) polioles alifáticos: polietilenglicol, glicerina o manitol;
- d) sulfuros: bis(dimetiltiocarbamil)disulfuro;

- e) ácidos aminobenzóicos;
- f) aminas alifáticas de cadena larga;
- g) poliéteres; y
- h) más preferiblemente epóxidos.

5                   Una descripción más completa de estas sustancias se puede encontrar en la Patente británica No. 1.247.802.

10                   Los epóxidos preferidos son las resinas epoxi sin curar del tipo descrito en las páginas 294 a 306 del volumen 8 de la segunda edición de "Encyclopedia of Chemical Technology" editado por R E Kirk y D F Othmer y publicado por John Wiley de New York. Las resinas epoxi más comunes son los productos de condensación de epiclorhidrina y bisfenol A. La eficacia estabilizante del isocianurato es superior cuando la resina epoxi empleada es un líquido viscoso.

15                   Muchos de los aditivos inorgánicos adsorbentes contienen iones de metal de transición posiblemente como impurezas y resulta bien conocido que tales iones pueden catalizar la degradación oxidativa de los polímeros de propileno. En consecuencia, a veces es beneficioso añadir los llamados "desactivadores metálicos" a las composiciones de esta invención.

20                   Los desactivadores metálicos son compuestos orgánicos que complejan con los iones de metal de transición para reducir la capacidad del ión de catalizar la degradación oxidativa de los polímeros de propileno. Desactivadores metálicos típicos

25                   se describen en las Patentes británicas Nos. 1.219.783 y 1.166.949 y los desactivadores metálicos de particular interés incluyen pentaeritritol, hidrazida de N-salicil-N'-salicilidina, oxanilida, oxamida y preferiblemente melamina o bis(bencilidenedrazida) de ácido oxálico.

30                   Las composiciones pueden contener ingredientes

convencionales tales como estabilizantes de la luz, pigmentos, antiácidos (por ejemplo óxido de calcio) y auxiliares del procesado (por ejemplo jabones tales como estearatos de sodio o calcio).

5 Las composiciones de esta invención son adecuadas para utilizarse en la fabricación de componentes de ingeniería que requieren el empleo de polímeros de propileno con una gran resistencia a la deformación en caliente y que experimenten menos contracción cuando se enfrían, especialmente cuando se  
10 enfrían después del moldeo. Componentes típicos que pueden ser fabricados a partir de las composiciones son tapas de distribuidores, tapas para cajas de escobillas y tapas para cadenas de cronometraje para vehículos de motor. Las composiciones se pueden convertir también en hojas mediante extrusión y/o  
15 técnicas de laminado. Técnicas de laminado típicas incluyen el calandrado y la colada por rodillos fríos y en particular la adaptación del proceso de calandrado en donde la composición fundida se alimenta desde un extruder o mezclador intensivo a la línea de presión creada entre un par de rodillos paralelos.  
20 Las hojas (con preferencia de 0,05 a 0,5 mm de espesor) producidas de este modo se pueden termoconformar a recipientes tales como cubas para grasas comestibles, bandejas para chocolate y cajas para fines agrícolas. Las hojas más gruesas (por ejemplo de 0,5 a 2 mm) se pueden termoconformar (por ejemplo en  
25 vacío) para formar artículos que incluyen componentes de vehículos de motor, particularmente embellecedores tales como fascias, paneles de puertas, revestimientos de suelos y frentes, arcos para ruedas, embellecedores de asientos para coche y estantes de distribución. Igualmente, se pueden emplear  
30 para producir rellenos de torres de refrigeración y rellenos para el tratamiento de efluentes. Para ciertos productos podría

ser de utilidad llenar el artículo conformado con un material de espuma celular adecuado, por ejemplo espuma de poliuretano, u otra estructura soporta. Igualmente se puede hacer uso de la técnica de conformado en vacío.

5 Las hojas pueden grabarse en relieve empleando una herramienta de grabado (preferiblemente un rodillo a presión) y/o pueden laminarse a otros materiales laminares tales como películas, géneros tejidos, de punto, afieltrados y otros  
10 ~~géneros textiles no tejidos~~ o plásticos revestidos con géneros tejidos. La laminación se puede efectuar durante la realización de la técnica de laminación empleada para formar las hojas o se puede llevar a cabo por extrusión de la composición fundida sobre el material laminar.

15 La invención se ilustra adicionalmente por los siguientes ejemplos, de los cuales los A hasta H son comparativos. Los porcentajes indicados se ofrecen en peso, basado en el peso de la composición.

#### EJEMPLOS 1 a 6 y A HASTA E

20 Un homopolímero de propileno de índice de flujo en fundido 4 se mezclan en fundido con 40% de talco, 2 % de óxido de calcio, 1% de negro de humo, 0,2 % de estearato de calcio y diversas cantidades de tiodipropionato de dilaurilo (DLTDP) junto con varias cantidades de antioxidantes y resinas  
25 epoxi, como se indica en la Tabla 1. Las resinas epoxi son condensados de epiclorhidrina y bisfenol A, vendidos con los nombres registrados "Araldite" ó "Epikote" 1002.

30 Las composiciones obtenidas se moldean por compresión para formar placas de 1,6 mm de espesor. Las placas se colocan en un horno de aire mantenido a una temperatura como la especificada en la Tabla 1. Después de permanecer las

muestras en el horno de aire durante varios días, las mismas exhiben un agrietado superficial, indicándose en la Tabla 1 el tiempo necesario para que ocurra dicho agrietado.

5 Podrá observarse que a las concentraciones de antioxidante de 0,2 %, el antioxidante isocianurato produce mejores resultados que los antioxidantes I y II, incluso aunque estos últimos se utilicen junto con una resina epoxi. Por otra parte, cuando el isocianurato se combina con una resina epoxi, podrá observarse que su rendimiento es incluso mejor.

10

TABLA 1

Ejemplar	Anti-oxidante	Cantidad, %	Cantidad % de DLTDP	Compuesto epoxi	Cantidad, %	Temperatura del horno °C.	Tiempo necesario para agrietarse (días)
1	isocianurato	0,2	0,5	-	-	160	*12
2	isocianurato	0,2	0,5	-	-	150	31
A	I	0,2	0,5	"Araldite"	0,5	150	19
B	I	0,3	0,5	"Araldite"	0,75	150	29
C	I	0,3	0,5	"Araldite"	1,00	150	34
D	II	0,2	0,5	"Araldite"	0,5	150	19
E	II	0,4	0,75	"Araldite"	0,75	150	22
3	isocianurato	0,2	0,5	"Araldite"	0,5	150	34
4	isocianurato	0,3	0,75	"Araldite"	0,75	150	70
5	isocianurato	0,2	0,5	"Epikote" 1002	0,5	150	63
6	isocianurato	0,4	0,5	"Epikote" 1002	0,5	150	70

El isocianurato es 1,3,5-tris(3,5-diterc-butyl-4-hidroxibencil)isocianurato.  
 Anti-oxidante I es tetra- $\beta$ -diterc-butyl-4-hidroxifenil)propionato de penta-eritritilo  
 Anti-oxidante II es 1,1,3-tris(2'-metil-5'-terc-butyl-4-hidroxifenil)butano.

\* Los resultados obtenidos a 160°C son aproximadamente la mitad de los obtenidos a 150°C; es decir 12 días a 160°C.

\*\* Se empleó estearato de sodio en lugar de estearato de calcio en los ejemplos D y E.

5

EJEMPLOS F HASTA H

Con el fin de comparar la eficacia de los antioxidantes en ausencia de talco y negro de humo (los cuales son aditivos adsorbentes), se moldean muestras idénticas de homopolímero de propileno conteniendo solamente 0,5% de tiodipropionato de dilaurilo, 0,2 % de estearato de calcio y 0,2 % de un antioxidante como se indica en la Tabla 2. Las muestras se colocan en un horno de aire mantenido a 150°C y en la Tabla 2 se anota el tiempo necesario para que se agrieten las mismas.

10

TABLA 2

15

Ejemplo	Anti-oxidante	Tiempo necesario para agrietarse (días)
F	* isocianurato	80
G	** I	114
H	** II	90

\* Como se especifica en la Tabla 1.

20

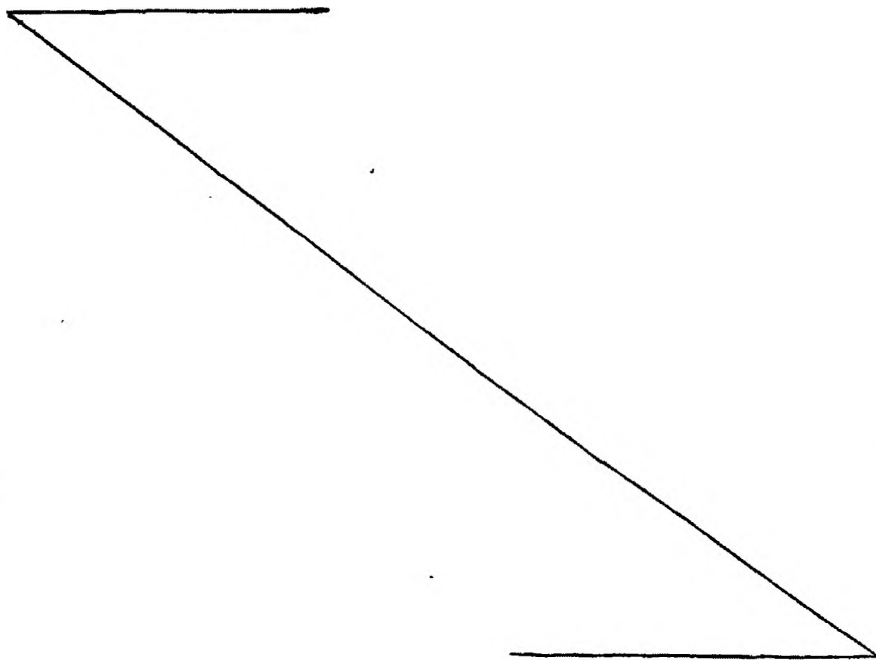
La superioridad del isocianurato en presencia de los aditivos inorgánicos adsorbentes contrasta con su inferioridad en ausencia de tales aditivos.

En las composiciones que con tienen sustancias que son adsorbidas sobre los aditivos inorgánicos en preferencia a los antioxidantes, es conveniente especificar las concentra-

25

5 ciones de los isocianuratos y compuestos de azufre como porcentajes en peso basados en el peso de polímero de propileno en la composición. Por ejemplo, dicha composición puede contener de 0,01 a 6 % (preferiblemente de 0,08 a 1 %) en peso de isocianurato y de 0,1 a 10% (con preferencia de 0,5 a 3 %) en peso del compuesto de azufre, estando basados los porcentajes en el polímero de propileno de la composición. El polímero de propileno puede ser, por ejemplo, un homopolímero o un copolímero de propileno con hasta 20% en peso de etileno. Igualmente, en presencia de las sustancias preferentemente adsorbidas, 10 la gama de concentraciones de aditivo se puede ampliar a 3-95% en peso, basado en el peso de la composición.

15 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

5

1.- Procedimiento para estabilizar polimeros de propileno, caracterizado porque comprende las etapas de fundir el polímero de propileno y hacer reaccionar en dicha fusión polimérica, y a la temperatura de fusión de la misma, de 3 a 95% en peso, con respecto al peso del polímero, de un aditivo inorgánico adsorbente con 0,01 a 12% en peso, con respecto al peso del polímero, de un antioxidante que contiene un grupo fenólico estericamente impedido y consistente en un éster de ácido isocianúrico, en presencia de 0,1 a 15% en peso, con respecto al peso del polímero, de un tiodialcanoato de dialquilo del tipo que sinergiza con antioxidantes fenólicos impedidos.

10

15

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el aditivo inorgánico adsorbente es talcoo.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se efectua en presencia de 0,01 a 5% en peso, basado en el peso del aditivo inorgánico, de una sustancia que se adsorbe en el aditivo inorgánico adsorbente antes que el isocianurato.

20

4.- Procedimiento para estabilizar polimeros de propileno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

25

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

Madrid, 15 DIC. 1978

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. M. GÓMEZ ACEBO Y POMBO  
p. p. Firmado: J. Suarez Díaz