

229222



229222

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

a favor de

FARBWERKE HOECHST AG. vormals Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, domiciliada en Frankfurt (M) - Hoechst, República Federal Alemana, por:

"PROCEDIMIENTO PARA EL MEJORAMIENTO DE PRODUCTOS DE POLIMERIZACION DE OLEFINAS Y PREFERIBLEMENTE DE ETILENO Y DE PROPILENO".

M e m o r i a   D e s c r i p t i v a

5.

La invención se refiere a la incorporación de azufre o de otros elementos del sexto grupo principal del sistema periódico en poliolefinas lineares de peso molecular elevado, a fin de estabilizar dichos compuestos polímeros. La presente invención se refiere particularmente a la estabilización de polietileno obtenido según el procedimiento a baja presión.

10.

Es sabido que los cauchos naturales y sintéticos pueden ser vulcanizados mediante tratamiento con azufre, selenio, telurio o peróxidos, eventualmente con adición de aceleradores, en caliente y, en determinadas condiciones, también a temperatura normal, obteniéndose productos que se distinguen por una elasticidad particularmente elevada.

229222



15.

En el caso de los ésteres del ácido poliacrílico, puede obtenerse una mejora de las propiedades elásticas mediante un tratamiento ulterior con azufre. Las características físicas de alcohol de polivinilo pueden ser mejoradas por vulcanización con azufre o monocloruro de azufre, eventualmente con adición de aceleradores de vulcanización. También el cloruro de polivinilo puede hasta cierto punto ser modificado en sus propiedades mediante adiciones de azufre y respectivamente disolución en azufre.

20.

Sin embargo, los últimos procedimientos mencionados no se han impuesto en la práctica porque los mejoramientos obtenidos con ellos eran demasiado pequeños.

25.

Ahora bien, se ha comprobado que pueden mejorarse productos de polimerización de olefinas, y preferiblemente de etileno y de propileno, tratándolos con elementos del 6º grupo principal, que pueden tener valencias positivas y negativas, o con compuestos de estos elementos, que pueden liberar estos elementos de manera en sí conocida.

30.

Debido a las adiciones según la invención, los mencionados polimerizados pierden su tendencia, mayor o menor, a envejecer bajo la influencia del oxígeno molecular, del calor y/o de la luz, lo que no deja de ser sorprendente.

35.

De manera especialmente ventajosa pueden mejorarse según la invención los polietilenos obtenidos por el procedimiento de baja presión.

40.

La cantidad de uno o de varios de los elementos, azufre, selenio, telurio, que según la invención son añadidos a las poliolefinas, es del 0,02 - 5%, y preferiblemente del 0,07 - 0,3%, referido al producto de polimerización.

El efecto de mejoramiento obtenible de este modo es extraordinariamente elevado. No era de prever, por ejemplo, que una muestra de polietileno de baja presión experimentara, por la incorpora-



45. ción en el rodillo de 0,1% de azufre, un mejoramiento tal que envejeciera de 30 a 300 veces más lentamente que otra muestra sin azufre sometida a igual tratamiento. La adición según la invención supera por tanto el efecto de los mejores medios de estabilización de polietileno hasta aquí conocidos.

50. Además, es sorprendente la facilidad con la cual las materias mencionadas se incorporan a los productos de polimerización. Por ejemplo, basta ya una duración de tratamiento en el rodillo de 6' para conseguir los efectos descritos.

55. Para la obtención del mencionado efecto de estabilización ha dado resultados particularmente buenos el azufre con y sin adiciones aceleradoras de acción catalítica. Pero también con otras materias, como selenio y telurio, se obtienen buenos efectos. La distribución más fina posible de estas materias se repercute favorablemente en la intensidad del efecto deseado. El azufre coloidal, por ejemplo, revela al ser incorporado en el rodillo una mejor eficacia que la flor de azufre. Lo mismo dígase del selenio coloidal rojo respecto a la modificación monoclinica.

60. Es también posible emplear materias que contienen azufre y/o las otras adiciones disueltos o combinados de algún modo y que los ceden en las condiciones de incorporación, ya que mediante adiciones de otra clase, como por ejemplo sales, no se obtiene prácticamente influencia alguna sobre el efecto de estabilización. Asimismo pueden añadirse materias de carga y colorantes, como creta, espato pesado, azul heliogeno o carmín de PV, sin perjuicio para el efecto.

70. Menciónese que también la adición de peróxidos -como por ejemplo peróxido de benzofilo, peróxido de metiletilquetona, con empleo de aceleradores- a los productos de polimerización de olefinas provoca una estabilización. Aquí no se verifica evidentemente acción



75. alguna de oxígeno molecular, ya que no se produce descomposición alguna.

Si a los productos de polimerización se les incorporan además adecuados estabilizadores, por ejemplo fenoles o aminas aromáticas, se verifica un ulterior mejoramiento de la estabilidad de las muestras.

80. Mediante empleo de sustancias que catalizan el mejoramiento, como el disulfuro de tiuramo o mercaptobenzotiazol, es posible reducir la duración de la incorporación. Por ejemplo, al emplearse adecuados aceleradores en el rodillo puede obtenerse en 4' el mismo efecto que con 6-10' de tratamiento en el rodillo sin acelerador. También el empleo de sustancias reguladoras, como el disulfuro xantógeno diisopropílico es ventajoso en muchos casos.

85. La cantidad necesaria de aceleradores es muy pequeña. En las series de ensayos realizados era, por ejemplo, del 2-30% de la cantidad de azufre y respectivamente selenio empleada.

90. La incorporación de las materias mencionadas a los productos de polimerización puede efectuarse convenientemente, entre otros, en rodillos, prensas, máquinas de extrusión, tornillos mezcladores, amasadoras, y respectivamente, por fusión, pudiendo también realizarse durante la fabricación misma de los productos de polimerización o durante el tratamiento de los productos, por ejemplo recurriendo a soluciones coloidales, tales como entre otras pueden obtenerse haciendo pasar ácido sulfhídrico por ácido sulfuroso.

95. Con una suficiente solubilidad de los productos de polimerización puede también obtenerse una buena estabilización de la muestra a temperatura normal en solución con monocloruro de azufre, con o sin vehículos especiales. Este procedimiento es importante especialmente para productos de bajo peso molecular de elevada solubi-

100.

229222



105. lidad. Tales productos pueden ser obtenidos especialmente para determinados fines, o también pueden ser separados por distintos procedimientos en sí conocidos de un producto de polimerización de más alto peso molecular. El disolvente tiene que ser adaptado al caso particular. Los hidrocarburos aromáticos, los hidrocarburos clorados, las cetonas y los éteres son principalmente de considerar como disolventes para estos fines.

110. A consecuencia de la adición según la invención, por ejemplo de azufre, a las poliolefinas, no se verifica, en contraposición a los conocidos procedimientos, vulcanización alguna, lo que resulta demostrado por la intensidad de las bandas de doble enlace en los espectros infrarrojos. Al incorporarse azufre o los otros elementos del sexto grupo principal del sistema periódico en mezclas de polietileno o de polipropileno con productos polímeros, como ser el poliestirol, el polibutileno o el cloruro polivinílico, se observa igualmente un efecto estabilizador en los casos en que las partes por peso de polietileno y/o de polipropileno son del 60% cuando menos. La invención también se refiere a mezclas estabilizadas conteniendo únicamente polietileno y polipropileno.

115. Productos obtenidos por la copolimerización del etileno o del propileno con el estirolo, el butileno o el isobutileno también pueden estabilizarse según el procedimiento de la presente invención. Por la aplicación de las adiciones resultan también estabilizados los copolímeros conteniendo únicamente etileno y propileno.

120. Ejemplo 1:

125. Se aplica sobre un rodillo calentado una placa de polietileno, se espolvorea uniformemente sobre la misma un 0,3% de azufre coloidal y se cilindra durante 9' mezclando bien la placa. Luego



135. se quita la placa, se corta en tiras y se desmenuzan éstas en una granuladora. Con este producto granulado se hacen en una máquina de moldear por inyección unos cuerpos planos. Si de estos cuerpos se cortan tiras, se comprueba que éstas, sometidas a una temperatura de 100°, se ponen frágiles sólo después de transcurrido un tiempo 50 veces mayor que el requerido por muestras, obtenidas y probadas a título de comparación en las mismas condiciones, pero sin adición de azufre.

140. Ejemplo 2:

En una amasadora calentada se plastifica polietileno obtenido por un procedimiento de baja presión con un 5% de talco y se añade luego azufre coloidal y respectivamente selenio amorfo en una cantidad de 0,4% y 0,1% de mercaptobenzotiazol como sustancia aceleradora. Después de un buen amasado del material, se saca éste, se lleva aún caliente a una placa de moldeo de 0,5 mm de espesor preparada en una prensa previamente calentada y se deja reposar el material durante 6 minutos, a 160° C., bajo una presión de 200 Kg/cm<sup>2</sup>. Después del enfriamiento se abre la prensa y se saca la placa de prensado. Si se cortan de la placa acabada pequeños trozos de muestra y se templan a 120°, se comprueba que esta muestra necesita para ponerse frágil un tiempo 35-200 veces mayor que el requerido por placas de prensado obtenidas y ensayadas en las mismas condiciones sin adición de azufre o de selenio.

155. Ejemplo 3:

Polipropileno en polvo es reducido en forma de placa sobre un rodillo calentado, después de lo cual se le añade un 0,5% de azufre coloidal y se lamina durante 10' mezclando bien la placa. Luego, se saca la placa y se prensa en una prensa calentada a 125° hasta obtener una hoja de 1 mm de espesor. Una vez enfria-

160.

229222



165. da, se cortan de ésta hoja tiras. Si se templen dichas tiras a 110° y se las compara con trozos de hoja sin la mencionada adición de azufre obtenidos de la misma manera, se comprueba que las muestras tratadas con adición de azufre necesitan para ponerse frágiles un tiempo de 5 a 17 veces mayor que el requerido por las muestras sin azufre. Además, en las muestras con azufre se comprueba un mejoramiento de las propiedades de elasticidad.

Ejemplo 4:

170. En un copolímero pulverulento obtenido a partir de etileno y de propileno según el procedimiento a baja presión y conteniendo un 2 - 40 partes por peso de propileno se introduce a la temperatura ambiente con auxilio de un dispositivo mezclador, un 0,25 % de azufre coloidal y un 0,02% de disulfuro de tiuramo, aplicándose entonces dicha mezcla sobre un rodillo calentado a unos 135° C y sometiéndola sobre éste a un tratamiento muy cuidadoso durante 10 minutos. Luego se retira del rodillo caliente la película que se corta en tiras y se granula. Con el granulado obtenido se preparan cuerpos planos en una máquina de moldear por inyección a una temperatura máxima de 240° C del rodillo. Si se recorta los fondos de dichos cuerpos y se los temple a 110° C en una cámara secadera, se observa que se ponen frágiles sólo después de transcurrido un tiempo cerca de 30 veces mayor el requerido por muestras obtenidas y probadas en las mismas condiciones, pero sin las adiciones de más arriba.

175.

180.

185.

REIVINDICACIONES

190. 1).- Procedimiento para el mejoramiento de productos de polimerización de olefinas y preferiblemente de etileno y de propileno, caracterizado por el hecho de tratarse dichos productos de polimerización con elementos del 6° grupo principal, que pueden te-



ner valencias positivas y negativas, o con compuestos de dichos elementos, que pueden liberar de manera en sí conocida dichos elementos.

195. 2).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de añadirse una sustancia que acelera la vulcanización.

3).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de mezclarse con las poliolefinas un 0,02 - 5% de adiciones, referidas al producto de polimerización.

200. 4).- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 3, caracterizado por el hecho de mejorarse polietileno obtenido según el procedimiento a baja presión.

5).- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 3, caracterizado por el hecho de mejorarse mezclas de poliolefinas.

205. 6).- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 3, caracterizado por el hecho de mejorarse copolímeros de olefinas.

7).- Procedimiento para la obtención de poliolefinas estabilizadas.

210. 8).- PROCEDIMIENTO PARA EL MEJORAMIENTO DE PRODUCTOS DE POLIMERIZACION DE OLEFINAS Y PREFERIBLEMENTE DE ETILENO Y DE PROPILENO.

Esta Memoria consta de 8 hojas, mecanografiadas y foliadas por una sola de sus caras.

Madrid, a 3 de Agosto de 1956.

*Cauland*