

229451



229451

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 POLIOLEFINAS"

M e m o r i a D e s c r i p t i v a

5. Es sabido que, bajo la influencia del calor, del oxígeno y/o de la luz, el polietileno revela fenómenos de envejecimiento. Estos se manifiestan en una decoloración del material o en un aumento de la cristalinidad, poniéndose entonces quebradizo el material en la mayoría de los casos. A consecuencia de ello, el polietileno pierde su carácter primitivo y todo su valor, como materia sintética, para la mayoría de las aplicaciones. Se ha tratado de contrarrestar estos inconvenientes mediante copolimerización y adición de otras materias adecuadas. Como adiciones estabilizadoras se han mencionado en la literatura aminas aromáticas secundarias y terciarias, derivados de la difenilamina, fenil- β -naftilaminas, di-*o*-cresilpropano y fenoles.

10.

Un polietileno obtenido por el procedimiento de baja presión -convenientemente, por ejemplo, según la Patente belga

22945 I



15. 533.362- posee un grado de cristalinidad superior al de un polietileno obtenido por el procedimiento de alta presión. Por consiguiente, en un tal producto, los inconvenientes mencionados se manifiestan por lo menos con igual intensidad. Por lo tanto, el descubrimiento de buenos estabilizadores es de la mayor importancia para el empleo práctico de tales productos de polimerización.

20. Ahora bien, se ha hecho la sorprendente comprobación de que mediante adiciones del 0,02 a 10 por ciento en peso, y preferiblemente del 0,2 a 4 por ciento en peso, de compuestos que contienen grupos epoxi y cuyo peso molecular es superior a 200, a poliolefinas, y preferiblemente a polietileno de baja presión,

25. se consigue un mejoramiento de dichos productos de polimerización. Según la invención, puede conseguirse un efecto estabilizador contra los mencionados fenómenos de envejecimiento empleando compuestos que tienen carácter alifático o que contienen también en su molécula armaduras cíclicas de hidrocarburo. Preferiblemente se añaden a las poliolefinas aquellas materias que contienen grupos epoxi, cuyo peso molecular está, comprendido entre 200 y

30. 2000.

Entre otros, han dado buenos resultados ésteres de ácidos grasos superiores, epoxilados y preferiblemente de ácidos grasos con 9-25 átomos de carbono, como ácido undecilénico, ácido oléico, ácido linoléico, ácido linolénico, ácido eleosteárico, ácido ricinoléico o sus mezclas. Convenientemente se emplean ésteres epoxilados de mezclas de ácidos grasos, como los que se

35. obtienen por ejemplo de aceite de linaza, aceite de coco, aceite de oliva, aceite de soja, aceite de ballena y aceites de hígado de pescado. También son adecuados como materias primas para la obtención de eficaces ésteres epoxilados los ácidos grasos sintéticos sin saturar, y respectivamente las mezclas de ácidos

40. grasos. También es posible emplear como adiciones los compuestos

45.

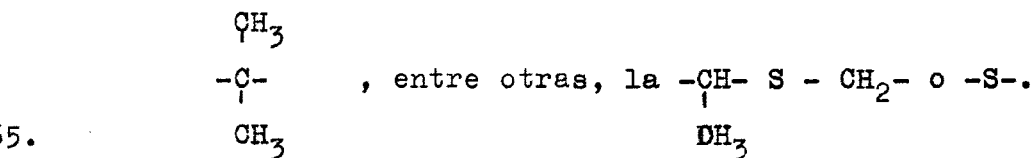


229451

obtenidos de ácidos grasos saturados con, por ejemplo, 9 a 25 átomos de carbono y por ejemplo epíclorhidrina.

50. El componente alcohol tiene una influencia menor sobre el efecto que puede obtenerse. En general, con alcoholes superiores, que por ejemplo contienen de 6 a 16 átomos de carbono, como el octanol, decanol, dodecanol, o mezclas de estos alcoholes o de alcoholes similares y de alcoholes cíclicos, como el ciclohexanol, los resultados son algo mejores que cuando se emplean otros componentes alcoholes.

55. También los compuestos resinosos con grupos epoxi, tales como por ejemplo los que pueden obtenerse de polioxicompuestos aromáticos polinucleares y de epíclorhidrina, actúan contra los mencionados fenómenos de envejecimiento del polietileno. Uno de tales compuestos está indicado en el Ejemplo 2 de la presente Memoria descriptiva. Como elemento de enlace entre los anillos del fenilo puede también actuar, en lugar de la indicada configuración



El peso molecular de los compuestos epoxi añadidos tiene que ser, como se ha dicho, superior a 200, ya que con compuestos de peso molecular inferior los productos son demasiado volátiles.

70. Es importante la comprobación de que las adiciones de compuestos alifáticos epoxilados, que en general son fluidos pero poco volátiles, proporcionan una estabilización a la luz particularmente buena. Los productos resinosos, por el contrario, que contienen en la molécula restos de hidrocarburos cíclici



22945 f

75. cos parcialmente sin saturar, protegen mejor contra la acción del calor y del oxígeno.

Además de ello, se comprobó que los compuestos que contienen grupos epoxi cubren el olor, a veces molesto, que se desarrolla en la elaboración de polietilenos de baja presión, obtenidos por ejemplo según la Patente belga 533.362.

80. Otras adiciones como colorantes (rojo sólido B de PV, azul Heliogen), pigmentos (rojo G Cadmopur, bióxido de titano) y cargas (barita, creta), no influyen sensiblemente en la eficacia de los mencionados compuestos. Mediante adiciones de estabilizadores en sí conocidos puede a veces conseguirse un ulterior aumento de la eficacia.

Ventajoso es, además, el hecho de que las mencionadas adiciones no originan sino un cambio muy pequeño del color de la materia artificial.

90. Aun cuando ya se conoce el procedimiento de emplear compuestos epoxi como adiciones estabilizadoras para el cloruro de polivinilo, sin embargo, se trata en este caso de un problema de estabilización completamente distinto, y precisamente del problema de impedir la separación de HCl y respectivamente la combinación por compuestos epoxi de HCl eventualmente separado.

95. Pero el polietileno no contiene cloro en la molécula, por lo que no puede tampoco separar HCl. Sin embargo, en la estabilización de polietileno por compuestos epoxi se trata de impedir fenómenos de cristalización y de oxidación.

100. Para el nivel del efecto obtenible es importante una buena distribución, en la materia artificial, de las adiciones estabilizadoras. Los líquidos, por ejemplo, pueden ser añadidos cómodamente sobre rodillos, en amasadoras, prensas de extrusión



229451

- u otros adecuados dispositivos de mezcla. Los cuerpos sólidos
105. pueden ser añadidos a la materia sintética sobre rodillos o mediante agitación, en forma de polvo o en otro estado de fina distribución, eventualmente también en forma de solución, dejándose que el disolvente, lo más volátil posible, se evapore por sí mismo o eliminándolo del producto de polimerización con ayuda de un
110. ligero tratamiento térmico, eventualmente apoyado por la renovación de la atmósfera superior. También en la polimerización o en la sucesiva preparación es posible una adición de compuestos estabilizadores, por ejemplo en forma de soluciones o de suspensiones.
115. Ejemplo 1
- Se deja caer lentamente en gotas, sobre una placa de polietileno de baja presión aplicada sobre un rodillo, 0,5 % en peso de butiléster de ácido de grasa de soja epoxilado, y luego se introduce en el polietileno durante 7' mediante un buen cilindro.
120. A continuación se quita la placa, se corta en tiras y, una vez enfriada, se desmenuza en una granuladora. Con el producto de granulación se hacen en una prensa de inyectar plaquitas de 1 mm de espesor y se las expone en el fadeómetro a una prueba de exposición a la luz. Si se compara con este producto una muestra
125. de polietileno de baja presión tratada de manera exactamente igual pero que no contiene adición alguna del mencionado agente de estabilización, se comprueba después de 800 horas de exposición a la luz que la muestra sin agente de estabilización revela cierta decoloración moreno-amarillenta, mientras que en la muestra
130. con el butiléster de ácido de soja epoxilado no puede prácticamente comprobarse todavía cambio alguno de color.

Ejemplo 2

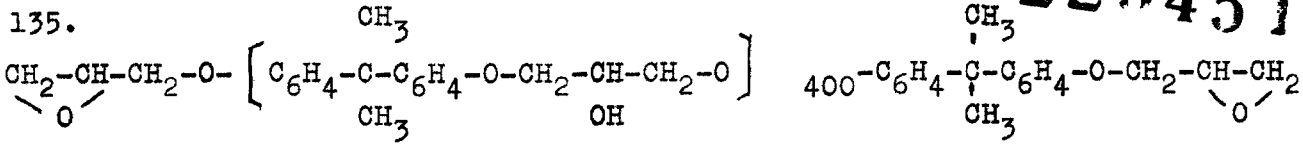
Se pulveriza finamente un compuesto epoxi de carácter resinoso, por ejemplo



229451

229451

135.



140.

1% en peso del mismo es distribuido bien, mediante un mecanismo agitador, en polietileno de baja presión en polvo, y a continuación se incorpora con la materia sintética, durante 6', en una amasadora calentada a 140°C. Con el material plástico aun caliente se fabrican en un molde, en una prensa precalentada a 150°C. y a una presión específica de compresión de 220 kg/cm², hojas de 1 mm de espesor. Si se templen dichas hojas prensadas después de

145.

enfriamiento a 120°C. con entrada de aire y se compara con ellas una muestra tratada de manera exactamente igual pero sin adición de compuesto resinoso epoxi, se comprueba que las muestras que contienen las adiciones requieren, para ponerse frágiles, de 12 a 16 veces más tiempo que las muestras sin adición.

150.

REIVINDICACIONES
=====

155.

1).- Procedimiento para el mejoramiento de poliolefinas, preferiblemente de polietileno de baja presión, caracterizado por el hecho de añadirse al polietileno un 0,02 - 10% en peso, y preferiblemente un 0,2 - 4 % en peso, de compuestos que contienen grupos epoxi y cuyo peso molecular es superior a 200.

160.

2).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de añadirse a la poliolefina, además, otras materias como colorantes, pigmentos, cargas u otros agentes de estabilización.

3).- Procedimiento según las reivindicaciones 1) y 2), caracterizado por añadirse de manera en sí conocida los compuestos activos mencionados durante la misma polimerización o el tratamiento ulterior de los productos de polimerización.

4).- PROCEDIMIENTO PARA EL MEJORAMIENTO DE POLIOLEFINAS.



229451

Esta Memoria consta de 7 hojas mecanografiadas y foliadas por una sola de sus caras.

Madrid, a 15 de noviembre de 1956.

Paulina