



234584

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE ARTÍCULOS DE MANUFACTURA DE POLÍMEROS ELEVADOS LINEALES DE PROPILENO", a favor de la firma italiana MONTECATINI, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, residente en MILÁN (Italia), via F. Turati, nº 18.

- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a la preparación de materiales alargados, es decir, materiales tales como filamentosos, materiales en cinta o película que tienen un espesor pequeño en comparación con su longitud. Un objeto de la presente invención es el proporcionar un procedimiento perfeccionado para la preparación de tales materiales a partir de polímeros elevados lineales y cristalizables de propileno. Tales polímeros pueden ser preparados, por ejemplo, por la polimerización a baja presión de propileno en presencia de catalizadores preparados a partir

5.

10.



234567

de compuestos organo-metálicos y compuestos de metales de los grupos IVa, Va y VIa del sistema periódico.

5. Hemos encontrado que los polímeros cristalizables de propileno que tienen una viscosidad intrínseca, determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C, mayor que 2, sólo pueden ser manipulados para formar películas con dificultad bajo las condiciones de temperatura y presión usuales en la extrusión de material fundido y otros procedimientos configuradores. En realidad hemos encontrado necesario someter los polímeros a un proceso de degradación controlada a fin de hacerlos de más fácil manipulación bajo las condiciones de temperatura y presión normalmente utilizadas en la formación de materiales termoplásticos.

15. De los polímeros parcialmente degradados así obtenidos es posible conseguir por procedimientos convencionales, tales como la extrusión o moldeo por inyección, películas, fibras y artículos moldeados que tengan buenas propiedades mecánicas, particularmente después de orientación por estirado en caliente.

20. Un objeto de la presente invención es el proporcionar un procedimiento mediante el que se puede preparar materiales alargados directamente de polímeros lineales cristalizables, de elevada viscosidad intrínseca, y por consiguiente conseguir en el material terminado incluso mejores propiedades mecánicas y eléctricas que en el caso de tales materiales cuando son obtenidos de polímeros degradados.

25. De acuerdo con la presente invención se proporciona un procedimiento para la preparación de un material alargado, tal como se ha definido anteriormente, el cual comprende el hacer pasar una corriente de polímero elevado lineal y cris-

30.

- 3- 234584 29



- talizable de propileno en solución en un disolvente del mismo a través de un líquido que tenga una temperatura de 20 a 40°C, con el cual el disolvente es miscible pero en el que el polímero es insoluble, hasta que el disolvente ha sido eliminado de la corriente y la corriente se ha convertido en una corriente sólida del polímero, y en extraer la corriente sólida de polímero, del líquido. En una forma preferida del procedimiento, el polímero es hecho pasar al interior del líquido a través de una rendija y el polímero es extraído del líquido en forma de una película. En otra forma preferida del procedimiento el polímero es introducido en el líquido a través de una hilera apta para formar una pluralidad de finas corrientes y el polímero de dichas corrientes es convertido en una pluralidad de filamentos que son extraídos en forma de un hilo.
5. Ventajosamente la corriente es estirada mientras está en el líquido. Las calidades de polímero preferidas para su empleo en el procedimiento son aquellas que tienen una viscosidad intrínseca, medida en tetrahidronaftaleno a 130°C, de 0.5 a 7.
10. Además de permitir la manufactura de polímeros de elevada viscosidad intrínseca en materiales alargados de alta resistencia mecánica sin un tratamiento previo degradador, la presente invención también tiene la ventaja de permitir, a causa de la relativamente baja temperatura a que es posible trabajar, el uso de cantidades relativamente pequeñas de estabilizadores que pueden, de acuerdo con una característica del invento, estar contenidos en la solución, por ejemplo en una cantidad de 0.05 a 0.5% en peso. Los estabilizadores son capaces de funcionar eficazmente cuando están dispersados homogéneamente en la solución y no sufren el efecto deletéreo de las más elevadas temperaturas a que son sometidos
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



234584

en procedimientos que implican el uso de una masa fundida de polímero.

Las relativamente bajas temperaturas que entran en cuenta también permiten el empleo de tipos de estabilizadores que no podrían ser utilizados de otro modo.

5.

Numerosos compuestos orgánicos presentan suficiente poder de disolución para los polímeros de propileno que entran en cuenta, por ejemplo ciertos disolventes hidrocarbura-
dos, tales como las varias fracciones del petróleo, jalea de petróleo, parafina, tolueno, xileno, tetrahidronaftaleno, decahidronaftaleno, mezclas de difenilo y éter difenílico; hidrocarburos halogenados tales como tetracloroetano, clorobenceno, ortodichlorobenceno, alfa-cloronaftaleno y dibromuro de etileno; cetonas tales como metil-etil-cetona, ciclopentanona y ciclohexanona; alcohol cetílico, ciclohexanol, acetato de butilo, acetato de isoamilo, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, butilenglicol, nitrobenzoceno, benzonitrilo y tiofeno. Esta acción disolvente, no obstante, usualmente aparece sólo por encima de cierta temperatura mínima que depende de la naturaleza del disolvente y que generalmente se encuentra entre 60 y 120°C. De hecho el polipropileno es prácticamente insoluble en frío.

10.

15.

20.

Entre los disolventes relacionados anteriormente, los más adecuados para su empleo en la formación de la solución, son las fracciones de keroseno y otros hidrocarburos alifáticos que hierven a 170-250°C.

25.

Tal como es usual en la preparación de soluciones de polímeros elevados, la solución es formada preferiblemente dispersando primero el polímero en el disolvente frío y calentando entonces la dispersión mientras se agita hasta que

30.

- 5 -

234584



es completamente homogénea.

5. El líquido empleado en el procedimiento preferiblemente consiste en a lo menos un alcohol alifático inferior y/o a lo menos una cetona alifática. Cuando la solución entra en contacto con el líquido, el polímero es precipitado como un gel dúctil y claro, o substancialmente claro, que puede ser estirado para orientar las moléculas, aumentando con ello la coherencia, resistencia a la tracción y elasticidad del producto terminado.
10. La temperatura del líquido es mantenida adecuadamente entre 20 y 40°C, según el tipo de líquido utilizado y el tipo de artículo extruído a través del líquido. Se obtiene los mejores resultados cuando la solución tiene una temperatura de 100 a 180°C cuando es introducida en el líquido.
15. En el dibujo adjunto se ilustra esquemáticamente una forma preferida del procedimiento y del aparato para el mismo. En el dibujo se ha indicado un autoclave 1 provisto de un agitador 2 y una camisa 3 para calentar la solución de polipropileno. La solución es hecha pasar por la válvula 4 a la
20. bomba 5 y luego es extruída a través de la hilera 6 en forma de filamentos 7 que son coagulados en el líquido 8 contenido en el recipiente 9. Los filamentos, después de pasar sobre los rodillos 10 y 11, son recogidos en un hilo y devanados sobre la bobina 12.
25. La invención es ilustrada por los siguientes ejemplos que muestran preparaciones específicas de hilos a partir de soluciones de polipropileno.

E J E M P L O 1.

30. Utilizando el aparato indicado en el dibujo, se prepara una solución dispersando a temperatura ambiente 20 partes

7 - 234584



una relación de estiraje de 1:10. El hilo así obtenido tiene las siguientes características

5.	Viscosidad intrínseca	3.3
	Tenacidad	5.9 g/den.
	Alargamiento a la rotura	15%
	Número	72 deniers

EJEMPLO 3.

Sé realiza otro experimento de hilatura utilizando el aparato indicado en el dibujo y empleando una solución al 10. 80% de un polipropileno de viscosidad intrínseca 0.9 en una fracción de keroseno de punto de ebullición 170-200°C, la cual contiene como estabilizador 0.2% de difenilamina y 0.2% de salicilato de fenilo, basados sobre el peso del polímero.

La solución es extruída a una temperatura de 180°C en alcohol isopropílico mantenido a una temperatura de 25-30°C. El procedimiento, por lo demás, es similar al del ejemplo 2. El hilo obtenido tiene las siguientes características

15.	Número	152 deniers
	Viscosidad intrínseca	0.9
	Tenacidad	3.9 g/den.
20.	Alargamiento a la rotura	14%

Por medio de aparatos y procedimientos similares es posible obtener materiales alargados de varios tipos, tales como películas, cintas o monofilamentos a partir de soluciones de propileno, ilustrando los siguientes ejemplos la preparación de tales materiales.

25.



234584

EJEMPLO 4.

5. Se mezcla un polímero de propileno de viscosidad intrínseca 4.1 con 0.5% en peso de dilaurato de dibutil-estaño; de esta mezcla se prepara una solución al 30% en peso en una fracción de keroseno de punto de ebullición 170-200°C.

10. La solución es esparcida a una temperatura de 170°C, a través de una estrecha rendija, en forma de una película uniforme, sobre la superficie de un tambor rotativo sumergido en un baño de alcohol butílico mantenido a una temperatura de 35-40°C. El alcohol butílico elimina el disolvente de la película, dejando con ello sobre el tambor rotativo una película de polipropileno que es separada del tambor tan pronto como emerge del baño coagulante; la película es secada, 15. estirada en agua a 100°C en ambas direcciones con una relación de estiraje de 1:4 y sometida a un tratamiento térmico a 140°C durante 3 segundos. Las características de la película terminada son las siguientes.

20.	Viscosidad intrínseca	3.9
	Carga de rotura a la tracción	15 kg/mm ²
	Alargamiento a la rotura	36%

EJEMPLO 5.

25. Se extruye una solución al 23% de un polipropileno de viscosidad intrínseca 5.1 en una fracción de keroseno de punto de ebullición 170-200°C, que también contiene 0.7% en peso, basado sobre el polímero, de fosfito de dieniletilo como estabilizador, a una temperatura de 160°C, a través de una boquilla de 0.5 mm de diámetro, en etanol mantenido a

- 9 -

234584

29



una temperatura de 25-30°; el filamento pasa sobre un rodillo y luego sale del etanol. Entre la boquilla extrusora y el rodillo el filamento es estirado con una razón de 2:1. A fin de mejorar las propiedades del filamento, éste puede ser sometido a ulteriores operaciones de estirado y tratamientos térmicos.

5. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios, tiempos y temperaturas más adecuados en cada caso, así como, con los porcentajes más convenientes, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.



234584

N O T A

234584

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana nº 4833 del 30 de Marzo de 1956.

5. 1. Procedimiento para la preparación de artículos de manufactura de polímeros elevados lineales de propileno, particularmente un material alargado tal como se ha definido anteriormente, c a r a c t e r i z a d o porque comprende el hacer pasar una corriente de un polímero elevado lineal y cristalizable de propileno en solución en un disolvente del mismo a través de un líquido que tiene una temperatura de 10. 20 a 40°C, con el cual el disolvente es miscible pero en el cual el polímero es insoluble, hasta que el disolvente ha sido eliminado de la corriente y ésta se ha convertido en una corriente sólida del polímero, y el extraer la corriente sólida de polímero del líquido.
15. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el polímero es introducido en el líquido a través de una rendija y el polímero sólido es extraído del líquido en forma de una película.
20. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero es introducido en el líquido a través de una hilera apta para formar una pluralidad de finas corrientes, y el polímero de estas corrientes es convertido en una pluralidad de filamentos que son extraídos en 25. forma de un hilo.



234584

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la corriente es estirada mientras se encuentra en el líquido.
 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el polímero tiene una viscosidad intrínseca, medida en tetrahidronaftaleno a 130°C, de 0.5 a 7.
 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el disolvente es un hidrocarburo alifático que hierve a 170-250°C.
 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el polímero está presente en la solución en una concentración de 15 a 80% en peso.
 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la solución contiene un estabilizador térmico para el polímero en una cantidad de 0.05 a 0.5% en peso.
 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la solución tiene una temperatura de 100 a 180°C cuando es introducida en el líquido.
 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el líquido consiste en a lo menos un alcohol y/o a lo menos cetona alifática.
 11. Procedimiento para la preparación de artículos de manufactura de polímeros elevados lineales de propileno.
- Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de doce hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras, acompañadas de una lámina de dibujos.

234584

29



Madrid, a 29 de Marzo de 1957

MONTECATINI, Societa Generale per
l'Industria Mineraria e Chimica.

p.a.

JAIMESERN MIRALLES

R. P.

tr:mo
mr.

234584

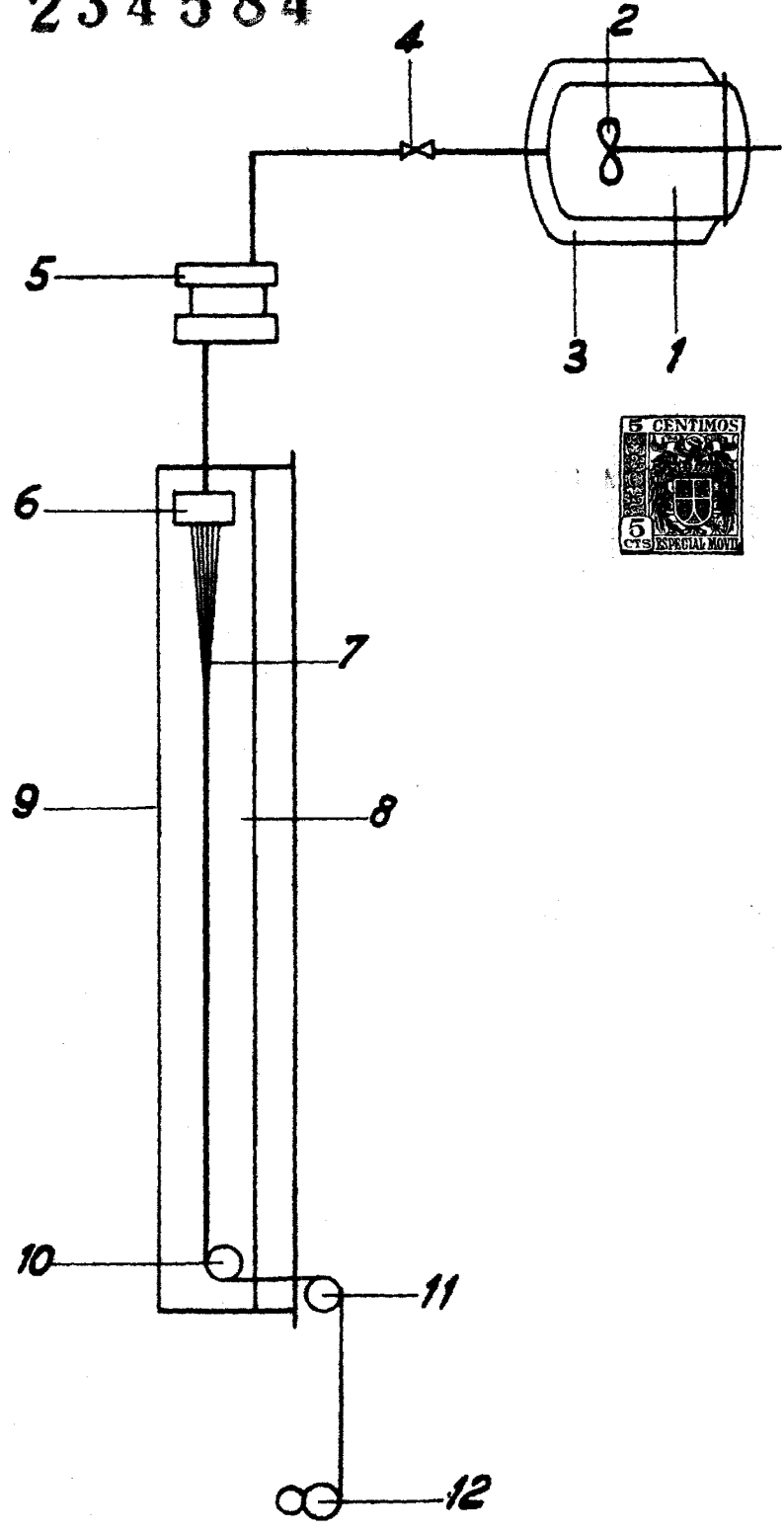


Fig. 1

Madrid, 20 Mayo 1957

Jaime Isern

p.p.