

AÑO 1958

Expediente núm. .....



245268

# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

**PATENTE DE** Invención. 245268

## MEMORIA DESCRIPTIVA

*que se acompaña a la solicitud de*

una **PATENTE DE** Invención. por 20 años, en España

*a favor de*

Argus Chemical Corporation.

....., de nacionalidad  
Americana.

domiciliado en Brooklyn U.S.A.

calle de .....

núm. ....

*por:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE MATERIAS PLÁSTICAS POLIOLEFINICAS.

Nº 10533

Agente Sr. D. Franco José Javier Plaza.

245268



245268

MEMORIA DESCRIPTIVA  
DE UNA PATENTE DE INVENCION POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA A FAVOR DE ARGUS  
CHEMICAL CORPORATION, DE NACIONALIDAD NORTEAMERICANA, RESIDENTE EN BROO-  
KLYN (NUEVA YORK) EE.UU.

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIAS PLASTICAS POLIOLEFINICAS".



245268

El presente invento se refiere a materias plásticas poli-olefínicas que contienen en mezcla un compuesto mercaptoes-tánico como agente de conservación de la viscosidad.

5.- En las materias plásticas de poliestileno y polipropile-  
no, por ejemplo, el "índice de fusión" es una particularidad importante. Dicho índice tiene relación con la viscosidad. Más específicamente, el porcentaje de extrusión (gramos en 10 minutos) a 190° C a través de un orificio de 2,0955 mms. de diámetro bajo una fuerza de 2160 kgs. que obra sobre un  
10.- émbolo de 9,5504 mms. de diámetro de cara, es el que aplica la presión a la materia plástica poli-olefínica, estando des- crito todo ello en la especificación A.S.T.M. D 1238-52 T (American Society for Testing Materials).

15.- Para una muestra comercial normal de polietileno, se halla un índice de fusión de 0,68. Cuando dicha muestra se mantiene a 130°C durante cuatro horas antes de hacer el en- sayo como anteriormente, el índice de fusión aumenta aproxi- madamente el 5%. Si se mantiene durante ocho horas a 130°C y se experimenta seguidamente, el índice de fusión aumenta  
20.- el 112%. Para la misma muestra de polietileno en que se ha mezclado un representante de uno de los agente de conserva- ción de la viscosidad considerados, en la proporción del 0,5% del peso del polietileno, el índice de fusión es de 0,71. El aumento del índice por calentamiento es tan peque- ño, que queda comprendido en la gama de error experimenta  
25.- o no tiene importancia hasta un tiempo total de calentamien- to de 48 horas a 130°C. Cuando se prolonga el período de calentamiento, no siempre hay aumento perjudicial del por- centaje de extrusión, y para un calentamiento de 120 horas,  
30.- el porcentaje de extrusión ha comenzado en realidad a dis- minuir ligeramente.

Por consiguiente, se considera que el presente ager- te de conservación de la viscosidad introduce cierto cambio

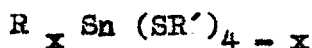


5.- secundario lento, por ejemplo, la formación de un complejo molecular, de manera que compense poco más o menos cualquier disminución de viscosidad, con la que de lo contrario habría que contar, en la materia plástica de polietileno mantenida a temperatura elevada. Los antioxidantes de polietileno sugerido o utilizados por otros, no muestran dicha acción.

10.- El polipropileno, sin el agente de conservación de la viscosidad del invento, se licúa fluyendo libremente cuando se le expone a una temperatura de unos 200°C durante un tiempo relativamente corto. Cuando se mezcla con el agente de conservación del invento, el polipropileno se plastifica.

15.- Además el presente aditivo disminuye considerablemente el desarrollo de fragilidad tanto del polietileno como del propileno, por exposición a la luz.

20.- El presente invento comprende materias plásticas poliolefínicas que contienen en mezclas como agente de conservación de la viscosidad, un compuesto mercaptoestámico, más especialmente un mercáptido de alcolestano, cicloalcolestano o arilestano de fórmula:



25.- en la que R es un radical hidrocarburo monovalente en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>; y SR' es el radical de un mercaptan HSR'. En cada caso el átomo de estaño está unido directamente al azufre del grupo o grupos mercapto y x es un número entero dentro del intervalo de 1 a 3.

30.- Ejemplos de R son los grupos alcoilo en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalcoilo en C<sub>3</sub> y superiores, y arilo en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, como los radicales butilo, hexilo, dodecilo, ciclopentilo, ciclohexido, hexahidrotoluido, fenilo, naftilo y bencilo.

La R' en SR' representa un radical hidrocarburo simple y puede ser, por tanto, uno de los grupos representados



245268

5.- por R. Pero el radical hidrocarburo R' puede contener también grupos sustituyentes, como un grupo hidróxilo (OH) no esterificado o esterificado, carboxilo (COOH), éster carboxílico (COOR'') y carboxamida (CONR'''), siendo R'' un radical alcoílo en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, y R''', ya hidrogeno, un radical hidrocarburo monovalente en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, o los dos. Asimismo, SR' puede representar el radical de un xantato.

10.- Ejemplos de mercaptanes no sustituidos que consttuyen grupos SR' apropiados son el mercaptán butílico, hexílico, octílico, dodecilico, octadecílico, fenílico, nafílico y bencilico.

15.- Ejemplos de mercaptanes sustituidos son el cercaptoetanol, la tioglicerina, el laurato de mercaptoestanol (hidroxilo esterificado), el adipato de dimercaptoetanol, el ftalato de dimercaptoetanol, el ácido tioglicólico, el ácido mercaptosuccínico, el tioglicolato de octilo, el ditioglicolato de etilenoglicol, el mercaptosuccinato de dibutilo, la diamilamida o morfolinamida de ácido tioglicólico, la dibutilamida de ácido gamma-tiobutírico, y el xantato de isopropilo o de octilo.

25.- Unos radicales alcoílo particularmente adecuados en los mercaptocompuestos de la clase descrita son, por ejemplo, los alcoílo en C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>. Dichos radicales producen agentes de conservación cuyo olor es tan ligero que no resulta perjudicial; que no son esencialmente volátiles a las temperaturas de utilización de las materias plásticas de polietileno, y que son compatibles con el polietileno, es decir, que a todas las temperaturas de utilización no se separan de éste.

30.- Los compuestos mercaptoestánnicos que se utilizan se preparan mediante una técnica y procedimientos convencionales. Así, se mezclan ácidos alcoilestannónicos de



245268

-5-

fórmula tipo  $R-Sn \begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$ , los óxidos de dialcoilestano  $R_2 SnO$  o los hidróxidos de trialcoilestano  $R_3 SnOH$ , con la proporción estequiométrica de un mercaptán  $R'SH$ . Los grupos  $R$  y  $R'$  en las materias elegidas son los que deben aparecer como  $R$  y  $R'$ , respectivamente, en el compuesto mercaptoestánico acabado, cuya fórmula se ha dado ya anteriormente. El agua formada en la reacción se elimina de cualquier manera corriente, por ejemplo, mediante destilación azeotrópica de la mezcla de reacción por medio de un líquido azeotrópico químicamente inerte que se ha mezclado con ella, por ejemplo, benceno, tolueno o xileno.

5.-

10.-

Asimismo, se puede preparar los compuestos mercaptoestánicos a partir de un cloruro organoestánico, como  $R_2 SnCl_2$  y mercaptán  $R'-SH$  en la proporción para suministrar una H del grupo  $-SH$  para cada átomo de Cl en dicho compuesto organoestánico. En la citada eventualidad conviene en algunos casos calentar la materia de reacción en contacto con un agente admisor del ácido clorhídrico que se separa por escisión, por ejemplo, carbonato sódico o un aceptor de ácido convencional análogo.

15.-

20.-

Como polietileno se utiliza el polietileno ramificado corriente (alta presión) como el Dynh o el Alathon, el polietileno lineal (baja presión) como el Grex, el Super-Dylan o el Hy-Fax, ó cualquier otra calidad comercial de polietileno.

25.- El polipropileno utilizado es el producto comercial, siendo un ejemplo el polipropileno isotáctico del procedimiento Ziegler vendido con el nombre de Pro-Fax.

La proporción de agente de conservación de la viscosidad es aproximadamente del 0,01-2% del peso de la poliolefina y, normalmente, del 0,05-1%.

30.- En un procedimiento de formulación se añade la poliolefina, normalmente en forma granulada o en polvo, a cilindro mezcladores calentados, o a otro tipo de máquina para la for-



245268

- mulación del polietileno. Se mantienen la temperatura en un punto tal, que la poliefina se reblandezca suficientemente para mezclarse bien con el agente de conservación del índice de fusión. Dicho agente de conservación, en la mezcla en el laminador, se aplica adecuadamente sobre la superficie de la materia plástica sobre los cilindros, por ejemplo, de un extremo a otro de los cilindros de alimentación sobre los cilindros calentados. Se continua la mezcla a una temperatura de 120-162°C., aproximadamente, variando algo la temperatura exacta a emplear con la temperatura de reblandecimiento de la polielefina particular elegida, hasta que la mezcla sea esencialmente uniforme. Luego se corta en hojas la composición resultante, que se reducen a la dimensión y forma deseada para la venta o según su empleo.
- 5.-
- 10.-
- 15.- Se tiene el proposito de explicar más el invento mediante una descripción en relación con los ejemplos específicos siguientes de su realización. En dichos ejemplos, y en cualquier otra parte de esta memoria, las proporciones se expresan en partes en peso, salvo indicación contraria.
- 20.- EJEMPLO 1. Se calientan 100 partes de Dynn (polietileno alta presión) hasta la temperatura de reblandecimiento, se lamina sobre cilindros calentados que giran a velocidades diferentes (temperatura de la laminación, de unos 140°C), y se forma una cinta continua. A este se añaden 0,25 partes de dibutil-estaño-dilaurilmercaptido (aditivo A) sobre toda la superficie.
- 25.-
- 30.- El aditivo tiene como fórmula  $(C_4H_9)_2Sn (SC_{12}H_{25})_2$ . La laminación y la mezcla continúan hasta que el agente conservador de viscosidad se haya incorporado de manera homogénea al Dynh, lo que exige unos 5 minutos. La materia plástica caliente resultante se corta en hojas. El producto enfriado está listo para su empleo como materia plástica.



245268

5.- Para el ensayo de estabilidad en caliente, se cortan tiras de dimensiones aproximadamente iguales de unos 25,4 x 38,1 x 1,016 mms. cada una. Se calientan en un horno a 205°C y se saca una muestra cada quince minutos para su observación. Se comparan los resultados de la tabla que se da más abajo con la materia plástica Dynn a la que no se ha incorporado el aditivo.

	Color de la materia plástica en hoja después de calentar a 205°C. durante:		
	0 min.	45 min.	105 min.
ninguno (control)	ninguno	jaspeado pardo	jaspeado pardo oscuro
A,0,25%	ninguno	prácticamente ninguno.	prácticamente ninguno (*)

15.- (\*) aproximadamente igual a la muestra de control después de 15 minutos.

20.- EJEMPLO 2. Se mezclan a mano 100 partes de polvo Grex (polietileno baja presión) con 0,5 partes de tributil-estaño-isopropilxantato:  $(C_4H_9)_3Sn(SnOOC_3H_7)$ , aditivo B; luego se coloca la mezcla en un laminador de dos cilindros calentados a 155°C. La laminación produce una hoja continua que se trabaja mediante corte y laminado hasta que el agente conservador de viscosidad se haya constituido de manera homogénea con la resina, lo que exige unos 10 minutos. Luego se cortan muestras como se describe en el ejemplo 1, y se calientan en un horno durante 2 horas a 205°C, retirando muestras cada quince minutos para observar el cambio de color.

30.- En la muestra de control, a la que no se ha añadido agente de conservación, el cambio de color comienza al cabo de 15 minutos y se intensifica esencialmente hasta 2 horas. En la muestra que contiene el xantato, no hay cambio de color esencial en 2 horas a 205°C.



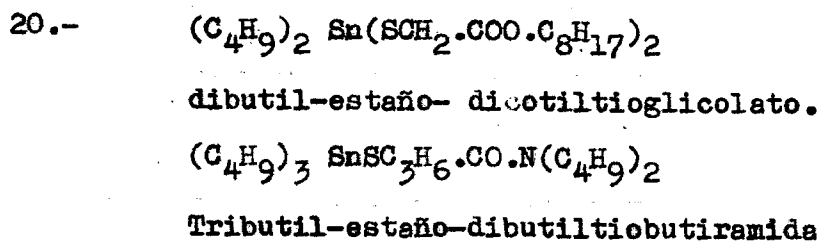
245268

Los resultados de la conservación de viscosidad por la materia plástica que contiene el aditivo son los que se han mencionado anteriormente y que se dan más completos a continuación en forma de tabla.

5.-	Agente conservador añadido en % en relación con el polietileno	Aumento del índice de fusión en % después de calentar a 130°C. en horas:			
		Índice de fusión original.			
		4	8	48	120
	ninguno (control)	0,68	+ 5	+112	n/experim.
10.-	B, 0,5	0,71	prácticamente constante.	ligera disminución.	

EJEMPLO 3. Se sigue exactamente el modo operatorio del ejemplo 1 ó 2, salvo que el agente de conservación de la viscosidad que se utilizaba allí se sustituye por 0,2-0,75 partes de uno cualquiera de los otros agentes de conservación de la viscosidad revelada más arriba.

A continuación se dan fórmulas ilustrativas de ésteres y amidas representativos comprendidos en estos otros agentes de conservación.



25.- EJEMPLO 4. Se sigue el modo operatorio del ejemplo 1, salvo que el polietileno que allí se utilizaba se sustituye por polipropileno isotáctico (Pro-Fax), y se eleva suficientemente la temperatura de laminación para reblandecer la composición de polipropileno u dibutil-estaño- dilauril-mercaptido en una composición muy manejable, es decir a 155°C o un poco más.

La mezcla de polipropileno y mercáptido se corta en hojas como de costumbre, y las hojas se someten a ensayos.



245268

La materia conserva su forma de hoja, sin licuarse, a 205°C durante 60 minutos aproximadamente.

El polipropileno en hojas, fabricado de la misma manera, pero sin mercáptido estabilizador, se licúa en dicho ensayo al cabo de 15 minutos.

5.-

En otro ensayo en el que la proporción de dicho mercáptido es del 0,5% del peso del polipropileno, la hoja no se licúa durante 2 horas de calentamiento a 205°C.

10.-

La eficacia del dibutil-estaño-dilauril-mercáptido como agente de conservación de la viscosidad queda demostrada igualmente por la estimación en un Plastógrafo Brabender, como se describe en Rubber World de octubre de 1947, página 62. Dicho instrumento mide la consistencia relativa de la materia plástica a una temperatura elevada. Esto se efectúa por

15.-

medio de un dinamómetro unido a una unidad mezcladora calentada. El dinamómetro registra la resistencia ofrecida por la materia experimentada a la acción mezcladora de las paletas. Dichos valores se registran continuamente en gramos-metros de momento de torsión. Cuanto más elevado es el momento de torsión obtenido, tanto mayor es la consistencia de la materia, y, por consiguiente, tanto mayor es su peso molecular.

20.-

Los resultados de la estimación se reproducen en la tabla que sigue, cuando la temperatura de la unidad mezcladora es de 190°C y la unidad funciona a razón de 63 revoluciones por minuto.

25.-

Después de: Consistencia del polipropileno conteniendo cantidades variables en (%) de dibutil-estaño-dilauril-mercáptido a 190°C en gramos-metros de momento de torsión.

		0%	0,25%	0,50%
30.-	2	1600	2.700	3.400
	3	1130	2.050	3.380
	4	840	1.860	2.780
	5	680	1.680	2.400



-10-

245268

	6	580	1.560	---
	8	440	1.400	2.160
	10	360	1.260	2.080
	14	260	810	1.960
5.-	18	205	500	1.770
	22	-	-	1.570
	26	-	-	1.450
	30	-	-	1.330
	35	-	-	920
10.-	40	-	-	560

En la preparación de la materia para dicho ensayo en el Brabender, se introduce generalmente la muestra en el mezclador en el primer minuto de funcionamiento. La muestra se reblande al cabo de los minutos. La forma de la curva obtenida indica que la muestra alcanza la temperatura de ensayo de 190°C después de unos 5 minutos de funcionamiento del mezclador. Una comparación de las consistencias después de 5 minutos indica que el polietileno solo sufre una pérdida muy apreciable de viscosidad durante el tiempo necesario para calentar la carga a la temperatura deseada. Las lecturas más elevadas de consistencia para las composiciones que contienen el dibutil-estaño-dilauril-mercáptido indican que este último compuesto impide una pérdida de viscosidad durante el período inicial de calentamiento.

El prolipropileno solo alcanza una consistencia de 1.000 gramos-metros, 3,4 minutos después de ser introducido en el mezclador. Cuando se añade el 0,25% del mercáptido, no se obtiene una consistencia de 1.000 gramos-metros hasta después de 12 minutos en el mezclador. La utilización de dicho mercáptido en una proporción del 0,5% eleva a 34,2 minutos el tiempo para obtener una consistencia de 1.000 gramos-metros.



EJEMPLO 5. Se sigue el modo operatorio del ejemplo 4, salvo que el dibutil-estaño-dilauril-mercáptido que se utilizaba como agente de conservación de la viscosidad se sustituye por uno cualquiera de los otros mercáptidos citados, en proporciones iguales de peso.

5.-

Las composiciones preparadas como se ha descrito y que contienen el mercáptido muestran una disminución muy importante en el porcentaje de desarrollo de la fragilidad en el momento de una exposición a la luz.

10.-

En el establecimiento de dichos ensayos para el efecto de la luz ultravioleta, se exponen muestras, preparadas como se ha descrito en los ejemplo en una cámara oscura tipo XW a una temperatura de 52°C. Con el polipropileno

15.-

(Pro-Fax) fabricado por el procedimiento Ziegler, la muestra que contiene el 0,5% de mercáptido puede doblarse en ángulo agudo y es flexible, es decir que resiste múltiples dobleces rígidos antes de romperse. Por otro lado, el mismo Pro-Fax mezclado y cortado en hoja, se rompe por un doblez en un ángulo inferior a 180°C., efectuándose dichos ensayos después de 60 horas de exposición.

20.-

En un ensayo análogo con el polietileno del procedimiento Ziegler (a la vez el Hy-Fax y el Super-Dylan) efectuado durante 165 horas, las dos muestras preparadas sin mercáptido se rompen cuando se doblan en un ángulo mucho menor de 180°C. Con el 0,5% de dibutil-estaño-dilauril mercáptido incorporado según se ha descrito durante la fabricación de las materias plásticas, aumentan mucho la flexibilidad y la tenacidad.

25.-

30.-

Se comprende que se desean cubrir todos los cambios y modificaciones de los ejemplos del invento elegidos aquí a título de ejemplo ilustrativo, que no se aparten del espíritu ni del ámbito del invento.



245268

NOTA

En resumen, la presente solicitud recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

- 5.- 1ª.- Procedimiento para la obtención de materias plásticas poliolefínicas, caracterizado porque la composición plástica comprende una poliolefina, elegida en el grupo consistente en polietileno y polipropileno, y un agente de conservación de la viscosidad en mezcla con aquella, siendo compatible el agente conservador con la poliolefina y no volátil esencialmente, hallándose aproximadamente en la proporción del 0,01-2% del peso de la poliolefina y consistiendo en un compuesto de fórmula:  $R_xSn(SR')_{4-x}$  en la que R es un radical hidrocarburo monovalente en  $C_1-C_{18}$  escogido en el grupo consistente en grupos alcoílo, cicloalcoílo y arilo, x es un número entero dentro del intervalo de 1 a 3, y R' es un componente monovalente elegido en los grupos representados por R; pero R' puede contener también grupos sustituyente como el grupo hidroxilo, hidroxilo esterificado, carboxilo, éster carboxílico y carboximida; SR' puede representar también el radical de un xantato.
- 10.- 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª., caracterizado en que la poliolefina es polietileno ramificado.
- 15.- 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª., caracterizado en que la poliolefina es polietileno lineal.
- 20.- 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª., caracterizado en que la poliolefina es polipropileno.
- 25.- 5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª., caracterizado en que el agente de conservación de la viscosidad es dibutil-estaño-didodecil-mercáptido.
- 30.- 6ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª ca-



245268

racterizado en que el agente de conservación de la viscosidad es tributil-estaño-isopropil-xantato.

7a.- PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIAS PLASTICAS POLIOLEFINICAS.

5.-

Según se describe en la presente memoria que consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid a 12 NOV. 1958