

AÑO 1958

Expediente núm.



245285

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCION 245285

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCION** por 20 años, en España

a favor de la firma

CHEMISCHE WERKE HULS AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionalidad

alemana domiciliado en **MARL (Kreis Recklinghausen) Alemania**

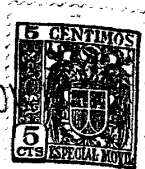
calle de núm.

por:

“ **PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR POLIOLEFINAS DE BAJA PRESION** ”.

Nº 10645

Agente Sr. **D. Jaime Isern Miralles.**



13 NO

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

245285

por "PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR POLIOLEFINAS DE BAJA PRESIÓN", a favor de la firma alemana CHEMISCHE WERKE HULS AKTIENGESELLSCHAFT, domiciliada en MARL (Kreis Recklinghausen), Alemania.

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para mejorar poliolefinas de baja presión.

- Es sabido que las poliolefinas de baja presión fabricadas por el procedimiento llamado ZIEGLER contienen todavía impurezas, constituidas por productos de descomposición de los catalizadores, en particular combinaciones cloradas de aluminio y titanio, las cuales no pueden eliminarse completamente durante la elaboración. Estos restos de catalizadores, así como combinaciones de hierro desprendidas de los recipientes de reacción, tñen las poliolefinas de baja presión con un tono gris que tira a pardo. Además de eso actúan como catalizadores despolimerizantes, con lo que empeoran la resistencia al envejecimiento. En consecuencia, resulta obligado agregar a las poliolefinas de baja presión estabilizadores y en particular antioxidantes.

245285³



- dantes, como fenoles polinucleares substituidos, aminas, tiocarbamatos, etc. Estos estabilizadores logran ciertamente evitar en grado considerable el envejecimiento, pero no eliminan la alteración del color sino que por el contrario, aun empeoran mucho mas el aspecto de las poliolefinas de baja presión a causa del color que les es propio.
5. Es sabido, además, que las poliolefinas de baja presión a causa de su gran cristalinidad, presentan una transparencia escasa y, por tanto, insatisfactoria. Ya se ha propuesto para mejorar la transparencia, agregar en pequeñas cantidades a las poliolefinas de baja presión esteres alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, esteres ácidos o sales esterificadas del ácido fosfórico o del ácido fosforoso. Estas adiciones reducen tambien las molestas alteraciones de color, pero poseen la considerable desventaja de descomponerse tan pronto la temperatura rebasa los 250°. Por consiguiente, en la elaboración de poliolefinas, y sobre todo de poliolefinas de peso molecular elevado, pueden resultar no solo ineficaces, sino incluso perturbadoras.
10. Ahora bien, se ha descubierto que pueden mejorarse las poliolefinas de baja presión si se les agregan pequeñas cantidades de sales alcalinas de ácidos oxidados u oxácidos del fósforo. En calidad de poliolefinas de baja presión se presentan los polímeros termoplásticos, polímeros mixtos y mezclas de polímeros obtenidos por el llamado procedimiento Ziegler a base de alfa-olefinas, como etileno, propileno, butileno, etc. En calidad de sales alcalinas de los oxácidos del fósforo se emplean las sales potásicas, sódicas u amónicas primarias, secundarias o terciarias del ácido ortofosfórico, las sales sódicas, potásicas y amónicas secundarias
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

245285³ N



- y cuaternarias del ácido pirofosfórico y las sales sódicas, potásicas y amónicas del ácido metafosfórico y del ácido fosforoso. Estas sales se emplean en cantidades de 0.01 a 1% en peso, referidas a la poliolefina de baja presión. Pueden agregarse durante la elaboración de las poliolefinas de baja presión a la suspensión acuosa o no acuosa de olefina, o también mezclarse con la poliolefina seca, en forma de polvo. Las mencionadas sales de los oxácidos del fósforo eliminan los colores específicos perturbadores que presentan las poliolefinas de baja presión en bruto a causa de la impurificación por restos de catalizadores, combinaciones de hierro arrastradas, etc., y evitan las alteraciones de color que ocasiona la adición de los antioxidantes usuales y otros estabilizadores. Mejoran también la transparencia de los productos y, por último, actúan en sentido estabilizador, de modo que en determinados casos huelga agregar estabilizadores especiales.
- 5.
- 10.
- 15.

- Se ha descubierto, además, que las mencionadas sales alcalinas de los oxácidos del fósforo, cuando se emplean junto con antioxidantes del grupo de los fenoles substituidos, de preferencia polinucleares y polivalentes, y del grupo de las aminas, como por ejemplo difenilamina, dianilos o productos de condensación a base de fenoles, aminas secundarias y formaldehído, presentan sorprendentemente una acción estabilizadora muy superior a la suma de las acciones. En calidad de antioxidantes se emplea 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-terciario-butil-fenol), canfano de o-cresilo, etc., o metilglicoxal-di-(amino-fenol), etc., en cantidades de 0.01 a 0,5% en peso, referidas a la poliolefina.
- 20.
- 25.

30. Las sales alcalinas de los oxácidos del fósforo y los

245285



antioxidantes se mezclan entre sí antes de añadirlos a las poliolefinas de baja presión, o bien se agregan a éstas por separado, ya sea simultáneamente o sucesivamente en el orden que se prefiera.

5.

Ejemplo 1º.- Se mezclan 2000 partes en peso de polietileno (γ_{red} 3,5) con 2 partes en peso de pirofosfato potásico $K_4P_2O_7$ y 0,2 partes en peso de canfano de o-cresilo y se trabajan en la máquina de moldear por inyección. Las piezas transparentes que así se obtienen se dejan envejecer durante 20 días a la temperatura de 100°. Después de este envejecimiento, las piezas no están friables ni alteradas en el color. Examinándolas en el espectro infrarrojo no se advierte ninguna banda de oxidación.

10.

Las piezas de inyección moldeadas sin adición de fosfato aparecen teñidas de una color pardoamarillento y se vuelven friables apenas transcurridos diez días de envejecimiento a temperatura de 100°. En el espectro infrarrojo presentan bandas de CO.

15.

Ejemplo 2º.- Se mezclan 2000 partes en peso de polietileno (γ_{red} 2,0) con una parte en peso de fosfito sódico Na_2HPO_3 . Después de trabajar la masa en la máquina de inyectar, se obtienen unas piezas incoloras y transparentes de polietileno moldeado. El ángulo de pérdida eléctrica, $tg. \delta$, es menor de $0,1 \cdot 10^{-3}$ y al cabo de un período de envejecimiento de 20 días a temperatura de 100° presenta un aumento hasta $0,8 \cdot 10^{-3}$, solamente.

20.

25.

El polietileno elaborado sin adición de fosfito presenta color gris. El ángulo de pérdida eléctrica, $tg. \delta$, que al principio era menor de $0,1 \cdot 10^{-3}$, aumenta en el curso de los 20 días de envejecimiento a temperatura de 100° hasta $5,4 \cdot 10^{-3}$.

30.

245285

13 N



Ejemplo 3^a. - Se mezclan 1000 partes en peso de polietileno (γ red 2,3) con 2 partes en peso de ortofosfato sódico secundario Na_2HPO_4 . Después de trabajar la masa en la máquina de inyectar, se obtienen unas piezas incoloras y transparentes de polietileno moldeado. En el curso de un envejecimiento de 20 días a temperatura de 100° el ángulo de pérdida eléctrica, $\text{tg. } \delta$, sube desde menos de $0,1 \cdot 10^{-3}$ hasta $0,9 \cdot 10^{-3}$.

5.

10.

El polietileno elaborado sin adición de fosfato posee un ángulo de pérdida eléctrica, $\text{tg. } \delta$, inferior a $0,1 \cdot 10^{-3}$, el cual aumenta sin embargo en el curso del envejecimiento (20 días a 100°), hasta $5,1 \cdot 10^{-3}$.

La absorción de luz se reduce a menos de la mitad, como puede verse en la Tabla que sigue, con la adición de Na_2HPO_4

15.

Absorción en capa de 1 mm. de grueso

Filtro de color	azul	verde	rojo
sin adición	19,5	15,1	13,2
+ 0,2% de Na_2HPO_4	7,6	6,5	6,2

20.

Ejemplo 4^a. - Se mezclan 1000 partes en peso de polipropileno (γ red 3,0) con 2 partes en peso de ortofosfato sódico primario NaH_2PO_4 y 0,1 parte en peso de 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-terciario-butilfenol) y se trabaja la masa en la máquina de inyectar. Se obtienen unas piezas incoloras y transparentes de polipropileno moldeado que al cabo de 20 días de envejecimiento a temperatura de 100° no presentan todavía alteración alguna.

25.

El polipropileno elaborado sin adición de fosfato queda teñido por el estabilizador con un color amarillento y al cabo de 10 días de envejecimiento a temperatura de 100° presen-

30.



245285

13

NOV

ta ya friabilidad.

5. Ejemplo 5a.- Se mezclan 1000 partes en peso de polipropileno (η red 4,5) con una parte en peso de metafosfato sódico (NaPO_3)_n y 0,5 partes en peso del producto de condensación a base de butil-p-cresol terciario, piperidina y formaldehído. Trabajando la masa en la máquina de inyectar se obtienen piezas moldeadas incoloras y transparentes.

10. Ejemplo 6a.- Se mezclan 1000 partes en peso de polibutileno (η red 5,0) con 2 partes en peso de ortofosfato amónico terciario $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ y 0,1 parte en peso de metil-glioxal-di-(aminofenol) y se trabaja la masa en la máquina. Se obtiene un polibutileno incoloro y transparente, que al cabo de un envejecimiento de 20 días a temperatura de 100° no muestra alteración alguna.

N O T A

15. Hecha la descripción del presente invento se hace constar, que esta solicitud se acoge a los beneficios de prioridad de la solicitud de patente alemana N° G 15 786 IVb/39b, depositada el 14 de Noviembre de 1957, y que se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

20. 1.- Procedimiento para mejorar poliolefinas de baja presión, caracterizado por el hecho de que se agregan pequeñas cantidades de sales alcalinas de los oxácidos del fósforo.

25. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que las sales alcalinas de los oxácidos del fósforo se emplean en combinación con antioxidantes del grupo de los fenoles substituidos y/o del grupo de las aminas.

245285



3.- Procedimiento para mejorar poliolefinas de baja presión.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de siete hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a 13 de Noviembre de 1958.

CHEMISCHE WERKE HULS AKTIENGESELLSCHAFT

P. a.

JAIMÉ ISERN MIRALLES

D. P.