

275 566

275 566



16 MAR. 1962

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

e n

E S P A Ñ A

por DIEZ años

a nombre de DOW-UNQUINESA, S.A., entidad española. esta-
blecida en Axpe-Bilbao, Vizcaya, por:

"MEJORAS ESTABLECIDAS EN LA FABRICACION DE PELICULA Y DE
MEZCLAS HOMOGENEAS DE POLIMEROS DE ETILENO"

5 Se sabe que el etileno puede polimerizarse en cier-
tas condiciones con la ayuda de catalizadores tales como
oxígeno, persulfatos, peróxidos de dialquilo, azocompues-
tos, etc. Todos estos procedimientos emplean etileno ga-
seoso altamente comprimido, solo o en mezcla con líquidos
orgánicos o inorgánicos, a temperaturas entre 40 y 300°C
y presiones entre 400 y 2000 atmósferas. Tales condicio-
nes son comercialmente factibles pero a causa de la alta
presión que ha de emplearse requieren un equipo muy costo-
10 so y producen polímeros, que aunque son más resistentes a

275566



la humedad que otros polímeros de etileno, presentan una permeabilidad a la humedad que les hacen inservibles para muchas aplicaciones. Esto parece ser debido a la estructura en cadena altamente ramificada y posiblemente a su alto contenido de material amorfo.

5

Esta Patente de Introducción se refiere específicamente al procedimiento de polimerización descrito en la patente norteamericana Nº. 2.983.704 de la E.I. du Pont de Nemours and Co. de fecha 9 de Mayo de 1.961, que elimina la necesidad de emplear el costoso equipo de alta presión, produce polímeros de etileno de alto grado de linealidad y cristalinidad, de alta densidad y que forman películas de elevada impermeabilidad a la humedad.

10

Este procedimiento de polimerización consiste en enfriar el etileno por debajo de su temperatura crítica de 9,6°C bajo una presión suficiente para pasarlo al estado líquido y entonces polimerizarlo a un polímero sólido en etileno líquido como medio de reacción. La polimerización se efectúa en presencia de un catalizador de polimerización de etileno y en condiciones específicas.

15

20

Los catalizadores que pueden emplearse incluyen los metalalquilos, azocompuestos alifáticos descritos por Hunt en la patente norteamericana Nº. 2.471.959 de 31 de Mayo de 1949, compuestos peroxigenados y otros compuestos que forman radicales libres por debajo de 9,6°C. La actividad de los metalalquilos se mejora por la adición de ciertos metales tales como cobre, plata, oro, hierro, cobalto o sus sales. La actividad de los compuestos peroxigenados se aumenta por la presencia de iones plata o por iones de uno o más de los metales polivalentes de número

25

30

275566



atómico 22 a 29 inclusive (titanio, vanadio, cromo, manga
neso, hierro, cobalto, níquel y cobre) en su estado de --
oxidación más bajo, siendo preferibles por razones econó-
micas los iones ferrosos. El ion del metal polivalente --
5 puede añadirse en su estado más bajo de oxidación o puede
reducirse in situ con un agente de reducción suplementa-
rio tales como bisulfito, tiosulfatos, ácidos sulfínicos,
benzoína, ácido ascórbico, aminas primarias, secundarias
y terciarias, formaldehido-sulfosilato sódico y otros com-
10 puestos reductores.

Los ejemplos siguientes se exponen como ilustración
del procedimiento descrito pero no como limitación al ob-
jeto de esta Patente de Introducción.

Ejemplo 1

15 Un tubo de agitación de acero inoxidable de 325 cm³
de capacidad se carga con 100 cm³ de metanol y 1,0 gramos
de 1-hidroxíciclohexil-1-hidroperóxido (peróxido de ciclo
hexanona). El tubo se lava con nitrógeno, se evacua a pre-
20 sión constante para eliminar el nitrógeno y se enfría a --
- 50°C en un baño metanol-hielo seco. Se añade al tubo --
frío 2,0 c.c. de una solución al 0,090 % de cloruro ferro-
so tetrahidrato en metanol que corresponde a una concen-
tración de 5 p.p.m. de ion ferroso respecto al monómero. "
25 El tubo se lava con nitrógeno, se evacua, se enfría a - 50
°C y se carga con 108 gramos de etileno líquido; se pone
a agitar en una máquina de agitación. Cuando el tubo se -
ha calentado a - 20°C se para la agitación y se le sumer-
je completamente en un baño hielo-agua a 0°C durante 18 -
30 horas. Durante este período la presión cae de 100 kg/cm².

275566



5 a 72 kg/cm². El etileno que no ha reaccionado se expulsa a 0°C y se abre el tubo. Se obtiene una dispersión de polietileno en metanol; se filtra, se lava con metanol, -- agua y acetona y se obtienen 14,1 gramos de un polímero -- sólido. Una película del polímero obtenida por compresión en caliente es dura y rígida; puesto de fusión 120°C; el valor de la permeabilidad a la humedad es menor de 10 unidades y la densidad 0,9745 g./c.c. a 25°C.

10 Ejemplo 2

15 Un tubo de agitación de acero inoxidable de 325 c.c. de capacidad se carga con 2 c.c. de una solución al 0,90% de cloruro ferroso tetrahidrato en metanol, se evapora el metanol con una corriente de aire y se añaden 1,0 gramos de ácido levo-ascórbico y 1,0 gramos de 1-hidroxiciclohexil-1-hidroperóxido. El tubo se lava con nitrógeno, se -
20 evacua, se enfría a - 50°C y se carga con 173 gramos de etileno líquido. Se agita hasta que la temperatura sube a - 3°C y la presión desciende a 320 atmósferas; entonces - se sumerge en un baño hielo-agua a 0°C durante 19,5 horas. Durante este período la presión cae de 320 a 290 atmósferas. El etileno que no ha reaccionado se expulsa a 0°C y se abre el tubo. Se obtiene un polímero sólido de etileno -- que después de lavada con agua, metanol y acetona tiene -
25 un punto de fusión de 118°C y de películas muy rígidas.

Ejemplo 3

30 Un tubo de agitación de acero inoxidable de 325 c.c. de capacidad se carga con 85 c.c. de tert-butilalcohol, -- 10 c.c. de metanol, 1,0 gr. de ácido levo-ascórbico y 1,0

275566



gramos de 1-hidroxíciclohexil-1-hidroperóxido. El tubo se lava con nitrógeno, se evacua, se enfría a -50°C y se le añade 5,0 c.c. de una solución al 0,18 % de cloruro ferroso tetrahidrato en metanol; se lava de nuevo con nitrógeno, se evacua, se enfría a -50°C y se añaden 100 gramos de etileno líquido. Se enfría el tubo a -80°C en una caja de agitación y se sumerge en un baño hielo-agua a 0°C durante 17,5 horas. Durante este tiempo la presión pasó de 37 a 39 atmósferas. Se expulsa a 0°C el etileno que no ha reaccionado y se obtiene una dispersión del polímero en alcohol, que se lava con agua, metanol y acetona. El rendimiento es de 7,2 gramos de polímero de etileno sólido y pulverulento, con punto de fusión de $126,5^{\circ}\text{C}$. Los artículos moldeados en caliente son duros, rígidos, resistentes al deterioro, tienen una densidad de 0,980 a 25°C y una permeabilidad a la humedad de menos de 10 unidades. Cuando este polímero se aplica en caliente sobre un papel se obtiene un recubrimiento duro, resistente al deterioro y brillante. Una mezcla de 20 gramos de este polímero y 80 gramos de cera de parafina producen recubrimientos sobre papel que son transparentes y tenaces comparados con los recubrimientos débiles y mates que se obtienen con cera de parafina 100 %.

Ejemplo 4

Un tubo de agitación de 325 c.c. de capacidad se carga con 100 c.c. de metanol y 1,0 c.c. de perbenzoato de tert-butilo. Se lava con nitrógeno, se evacua y se enfría a -50°C . Se añaden 2,0 c.c. de una solución al 0,090 % de cloruro ferroso tetrahidrato en metanol, 1,0 -

275566



gramos de ácido levo-ascórbico y 12 c.c. de metanol. Se lava de nuevo con nitrógeno, se evacua, se enfría a -50°C y se añaden 100 gramos de etileno líquido. Se agita el tubo hasta que ha adquirido la temperatura de 0°C ; se sumerge en un baño hielo-agua a 0°C durante 17 horas. La presión sube de 40 a 61 atmósferas. Se expulsa a 0°C el etileno que no ha reaccionado y se abre el tubo. Se obtiene una suspensión del polímero en metanol, que se filtra, se lava y se seca. El polímero obtenido tiene una densidad de 0,9737 g/c.c. a 25°C y los artículos moldeados a partir de él son duros y rígidos.

Ejemplo 5

En un autoclave de acero inoxidable, provisto de agitación, de cuatro litros de capacidad se cargan 850 gramos de tert-butilalcohol, 75 gramos de metanol, 10 gramos de ácido persuccínico, y 10 gramos de ácido levo-ascórbico. Se evacua, se enfría a 0°C y se añaden 100 gramos de etileno líquido enfriando a 0°C . Luego se añaden a 0°C 75 gramos de metanol y 2,0 c.c. de solución al 0,90 % de cloruro ferroso tetrahidrato en metanol. La polimerización transcurre durante 4 horas a $1-2^{\circ}\text{C}$ y a una presión de 39-40 atmósferas. Se expulsa el etileno que no ha reaccionado; se obtiene una suspensión del polímero en metanol, que se filtra y se lava con metanol. El polímero sólido es rígido en forma de películas o barras y funde a 123°C .

Ejemplo 6

En un autoclave de acero inoxidable, provisto de --

275500

16 MAR



5 agitación, de cuatro litros de capacidad se cargan 800 —
gramos de metanol, 2,0 gramos de ácido levo-ascórbico y —
2,0 c.c. de una solución al 0,90 % de cloruro ferroso te-
trahidrato en metanol. Se evacua, se lava con etileno, se
vuelve a evacuar, se enfría a 0°C y se carga con 1000 c.c.
de etileno líquido a 0°C. Luego se añaden 100 c.c. de —
agua exenta de oxígeno y 2,0 gramos de persulfato amónico.
La polimerización transcurre durante 2,75 horas a 0-2°C y
40-42 atmósferas de presión. Se obtiene una suspensión —
10 del polímero que se coagula por adición de una cantidad —
igual de agua y se filtra; se lava primero con agua y des-
pués con metanol. El polímero obtenido moldeado en forma
de barras o películas es rígido tiene una densidad de —
0,9709 g/c.c. a 25°C.

15

Ejemplo 7

En un tubo de agitación de acero inoxidable de 325
c.c. de capacidad se cargan 90 c.c. de metanol y 1,0 gra-
mos de formaldehidosulfoxilato sódico dihidrato. Se lava
20 con nitrógeno, se evacua y se enfría a - 50°C. Se añe-
den 1,0 c.c. de una solución al 0,090 % de cloruro ferro-
so tetrahidrato en metanol, 9 c.c. de metanol y 2,0 gra-
mos de 1-hidrox ciclohexil-1-hidroperóxido. Se lava con -
nitrógeno, se evacua y se enfría a - 50°C, se introducen
25 100 gramos de etileno líquido, se agita hasta que se ca-
lienta a 0°C y se sumerge en un baño hielo-agua a 0°C du-
rante 18 horas. La presión durante este período subió de
44 a 46 atmósferas. La dispersión de polímero de etileno
se filtra, se lava primero con metanol, luego con agua y
30 finalmente con metanol. El polímero obtenido es rígido —

275566



cuando se moldea en forma de película o barras y tiene --
una densidad de 0,9858 g/c. c. a 25°C.

Ejemplo 8

5 En un autoclave de acero inoxidable de 1600 c.c. de
capacidad se carga una solución de 4 gramos de peróxido -
de benzóilo y 0,15 gramos de acetilacetato férrico en -
100 c.c. de benceno exento de tiofeno. En el autoclave se
suspende un tubo de ensayo que contiene 4 gramos de trie-
10 tanolamina, de tal manera que su contenido se vacíe cuan-
do el autoclave se invierte. Se lava tres veces el auto-
clave con nitrógeno, se enfría con hielo seco, se evacua
y se carga con 280 gramos de etileno líquido. Se calienta
a 0°C y se agita durante 20 horas. Se descarga la mezcla
15 de reacción y se aísla el polímero por filtración. El pun-
to de fusión del polímero es de 120°C.

Ejemplo 9

20 En un autoclave de acero inoxidable de 1600 c.c. de
capacidad se carga una solución de 4 gramos de peróxido -
de benzóilo en 150 c.c. de benceno exento de tiofeno. Se
añade una solución de 2,5 gramos de ácido bencenosulfíni-
co en 40 c.c. de metanol y 0,1 gramos de cloruro ferroso
en 10 c.c. de metanol en un tubo de ensayo suspendido en "
25 el autoclave de tal forma que su contenido se descargue -
al agitar el autoclave. Se carga con 100 gramos de etile-
no líquido y se agita durante 20 horas a 0°C. El polímero,
un polvo blanco, tiene una densidad de 1,096 g/c.c. a 25°C.

275566



Ejemplo 10

5 En un autoclave de 1600 c.c. de capacidad se cargan una mezcla de 50 c.c. de benceno exento de tiofeno y 330 c.c. de metanol, una solución de 2 gramos de persulfato amónico en 5 c.c. de agua y 5 c.c. de metanol. Se suspende un tubo de ensayo que contiene 2 gramos de bisulfito sódico, 0,002 gramos de sulfato ferroso amónico, 5 c.c. de agua y 5 c.c. de metanol, de tal forma que se descargue al agitar el autoclave. Se cargan 200 gramos de etileno líquido, como se ha descrito anteriormente y se agita durante 20 horas a 0°C. Se obtiene un polímero de etileno blanco y pulverulento.

Ejemplo 11

15 En un autoclave de acero inoxidable de 1600 c.c. de capacidad, que ha sido previamente lavado con nitrógeno, se carga una solución de 5 c.c. de dibutilcinc en 75 c.c. de benceno y 25 c.c. de metanol. En un tubo de ensayo suspendido en el autoclave se introducen 4 gramos de sulfato de cobre hidrato y pulverulento de tal modo que descargue el contenido al agitar el autoclave. Se carga con 200 gramos de etileno líquido tal como se ha descrito en anteriores ejemplos y se agita durante 20 horas a 0°C. Se expulsa el etileno que no ha reaccionado y se elimina el benceno y el metanol con vapor vivo. Se añade una pequeña cantidad de ácido nítrico para disolver las sales de cobre y cinc. El sólido blanco formado se lava con agua, metanol y acetona y se seca al aire. Este polímero tiene una densidad de 0,965 g/c.c. a 25°C. Las películas obtenidas por compresión en caliente presentan un módulo de flexión de

20

25

30



275566

1 - MAR.

8.000 kg/cm².

Ejemplo 12

5 Un tubo de acero inoxidable de 325 c.c. de capacidad se carga con 95 c.c. de metanol, 1,0 gramos de formaldehido
dosulfoxilato sódico y 2,0 c.c. de una solución al 0,090% de cloruro ferroso tetrahidrato en metanol. Se lava con -
nitrógeno, se evacua, se enfría a - 50°C y se añaden 2 c. c. de hidroperóxido de tert-butilo en 5 c.c. de metanol.
10 Se lava de nuevo con nitrógeno, se evacua, se enfría a - 50°C y se condensan dentro del tubo 100 gramos de etileno. Se agita hasta que se calienta a 0°C y se sumerge en un -
baño hielo-agua a 0°C durante 18,5 horas; se expulsa el -
etileno que no ha reaccionado. La dispersión del polímero
15 se separa por filtración, se lava con metanol y se seca. Su densidad es de 0,9944 g/c.c. a 25°C.

Ejemplo 13

20 En un recipiente de acero inoxidable de 400 c.c. de capacidad se cargan 40 c.c. de metanol, 10 c.c. de agua y después de enfriarlo a - 15°C, 1 gramo de azodisulfonato potásico. Se cierra, se evacua, se enfría a - 80°C y se -
añaden 150 gramos de etileno líquido. Se agita suavemente durante 24 horas a 0°C. Se obtienen 1,2 gramos de un polí-
25 mero de naturaleza cerosa, insoluble en acetona y xileno frío, pero soluble en xileno caliente.

Ejemplo 14

30 En un recipiente de 400 c.c. de capacidad revestido de plata se introducen 0,5 gramos de catalizador de níquel

275566



sobre Kieselgur que se ha secado durante varias horas a -
100°C y 0,5 mm. de mercurio. Se evacua el recipiente y se
añaden, en condiciones anhidras, 5 gramos de butillitio -
en 150 c.c. de benceno y 150 gramos de etileno. Se agita
5 lentamente durante 9,5 horas a 0°C. El polímero formado -
se lava con agua, se seca y se disuelve en xileno calien-
te. Esta solución se añade con agitación a un exceso de -
metanol y el polímero se recupera y se seca. El sólido --
funde a 128,4°C.

10

Ejemplo 15

En un recipiente revestido de vidrio se cargan 2 --
gramos de N-nitrosoacetanilida (preparada según Johnson,-
J. Am. Chem. Soc., 65, 2446, 1943) y 2 gramos de benceno
15 seco exento de tiofeno. Se evacua, se enfría con nitróge-
no líquido y se destila etileno hasta que se ha llenado -
1/3 de la capacidad del recipiente de etileno líquido --
(unos 120 c.c.). La mezcla de reacción se mantiene a 0°C
durante 11 días. El producto sólido que se ha adherido a
20 las paredes, se lava con acetona y se seca. Se obtienen 5
gramos de un polímero ceroso con punto de fusión de 119°C.
El polímero es insoluble en xileno frío pero soluble en -
caliente.

20

Por este procedimiento la polimerización de etileno
25 puede llevarse a cabo en etileno líquido como único medio
de reacción o en presencia de un medio orgánico que perma-
nece líquido por debajo de la temperatura crítica del eti-
leno (9,6°C). Ejemplos de tales líquidos son: metanol, --
tert-butanol, isooctano, tolueno, xileno, y combinaciones
30 de ellos. También pueden emplearse mezclas de agua y lí-

30

275566



quidos orgánicos solubles en agua. Los medios de reacción preferidos son metanol, tert-butanol y benceno.

5 En la mezcla de reacción pueden incluirse agentes - emulsionantes tales como sales sódicas y potásicas de ácidos carboxílicos alifáticos de cadena larga, sales sódicas y potásicas de los sulfatos o sulfonatos de alcoholes de cadena larga, agentes neutros como condensados de óxidos de polietileno, sales de amonio cuaternaria y otros agentes emulsionantes empleados comúnmente en estos casos.

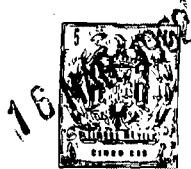
10 El pH del medio de reacción puede variar en un amplio intervalo según el sistema que se emplee.

15 La temperatura de polimerización puede variar desde la temperatura crítica del etileno (9,6°C) a temperaturas de - 50°C o más bajas, siempre que el etileno se encuentre en fase líquida. Las presiones que se emplean dependen del medio de polimerización que se utilice y del grado de polimerización que se desee pero debe ser suficiente para que el etileno permanezca en fase líquida. Presiones del orden de 10-100 atmósferas suelen ser suficientes, aunque pueden emplearse presiones hasta 2000 atmósferas.

20 Los ejemplos ilustran un cierto número de métodos - en los que se han empleado catalizadores de polimerización de etileno de alta efectividad. Algunos de estos métodos comprenden un sistema en que un compuesto peroxidado se disocia en presencia de un ion de metal pesado polivalente en un grado más bajo de valencia. El ión del metal pesado se oxida a su grado de valencia más alto y el compuesto peroxidado se reduce. La presencia de un metal pesado no es esencial en este procedimiento de polimerización pero su empleo en combinación con un compuesto pero-

25

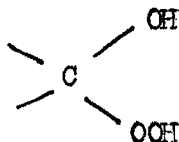
30



ridado da mejores resultados.

La composición de catalizador más adecuada para polimerizar etileno según este procedimiento comprende un metal pesado polivalente, un agente oxidante y un agente reductor para mantener el ión metálico en su estado reducido.

Ejemplos de agentes oxidantes, que también pueden formar radicales libres, son los compuestos peroxidados tales como las sales del peróxido de hidrógeno, perboratos, percarbonatos, persulfatos, perfosfatos, percarboxilatos; hidroperóxidos orgánicos tales como hidroperóxido de metilo, hidroperóxido de etilo, hidroperóxido de butilo terciario, hidroperóxido de tetralina, hidroperóxido de cumeno, 1-hidroxiciclohexil hidroperóxido-1 y otros hidroperóxidos obtenidos por la adición de un mol de peróxido de hidrógeno a un grupo carbonilo para obtener el grupo:



tales como peróxido de benzóilo, peróxido de acetilo, peróxido de benzoilacetilo, peróxido de lauroilo, peróxido de tricloroacetilo, peróxido de crotonilo, etc.; peróxidos de alquilacilo tales como perbenzoato de butilo terciario, perftalato de dibutilo terciario, permaleato de butilo terciario, perftalato de butilo terciario; peróxido de hidrógeno, ácido peracético, ácido perbenzoico, ozónido de diisobutileno, peróxido de metiletilcetona, peróxido de acetometilisobutilcetona, ácido persuccínico, peróxido de metilisobutilcetona, diperóxido de dibenzol, poliperóxidos, peroxidicarbonato de dietilo, percarbonato -



275566

de isopropilo, peróxido de pelargonilo, etc. La cantidad de estos compuestos que se emplea comunmente es de 0,005-3 % en peso respecto al monómero.

5 La cantidad de metal pesado que se añade como sal a la mezcla de polimerización puede rebajarse por la adición de un agente reductor orgánico capaz de reducir la valencia del metal renovando la cantidad de metal pesado activo cuando se ha oxidado. En estas condiciones la cantidad de sal ferrosa presente, por ejemplo, varía de 1 a 1000 partes por millón respecto al monómero presente. La velocidad de polimerización viene muy influenciada con una cantidad de ión ferroso de 100 p.p.m. dando velocidades de polimerización notablemente más altas que 10 p.p.m. El metal pesado puede añadirse como sal o compuesto simple o complejo en el que el metal está presente en su forma oxidada y un agente reductor capaz de reducirlo. Ejemplos de agentes reductores incluyen compuestos tales como ácido -

10 levoascórbico, ácido dextroascórbico, formaldehidosulfoxilato sódico, ácido dihidroximaléico, sulfinato de formamida, butiraldehido, sorbosa, levulosa, inososa, fructosa y glucosa. Estos agentes reductores se emplean generalmente en cantidades de 0,005 a 3 % respecto al monómero presente.

15

20

25 Los azocompuestos alifáticos que se emplean en este procedimiento de polimerización incluye los compuestos con el grupo azoácílico, $-N = N$, que se descomponen para dar radicales libres por debajo de $9,6^{\circ}C$. Ejemplos de tales compuestos son: ácido alfa, alfa-azo-diisobutirico, -alfa, alfa-azobis (alfa, gamma-dimetil-gamma-metoxivalero nitrilo), alfa, alfa-azobis (alfa, gamma-dimetil-gamma-

30

275566

16 MAY



5 -etoxyvaleronitrilo), alfa, alfa-azobis (alfa, gamma, gamma-trimetilvaleronitrilo), alfa, alfa-azobis (alfa, gamma-dimetil-gamma-butoxivaleronitrilo), alfa, alfa-azobis (alfa, gamma-dimetil-gamma-fenilvaleronitrilo), alfa, alfa-azobis (alfa-fenilpropionitrilo), azodisulfonato potásico, etc. Estos compuestos pueden prepararse por el procedimiento descrito en la patente norteamericana Nº. 2.469.358 de 10 de Mayo de 1949.

10 Los homopolímeros de etileno obtenidos por este procedimiento con densidades de al menos 0,94, son marcadamente diferentes de los polímeros de etileno obtenidos por polimerización de etileno gaseoso a altas presiones, hasta 1500 atmósferas, con densidades de 0,91 a 0,925. Los homopolímeros obtenidos por este procedimiento tienen un mínimo de cadenas ramificadas, por ejemplo, menos de una cadena lateral por cada 200 átomos de carbono en la molécula de polímero y de hecho puede considerarse como lineal en su estructura molecular. Las cadenas laterales cortas, que se presentan en los polímeros de baja densidad, contienen del orden de 6 átomos de carbono y unos 7 átomos de carbono en la cadena que separa a las cadenas laterales. Esta estructura, sustancialmente lineal, de los polímeros de alta densidad es químicamente diferente de las estructuras moleculares de los polímeros de baja densidad que tienen más de una cadena lateral por 100 átomos de carbono de la molécula de polímero. Además, los homopolímeros obtenidos por este procedimiento están sustancialmente libres de oxígeno y no contiene grupos carbonilo como lo demuestra el análisis infrarrojo. Estas diferencias quedan demostradas por el hecho de que los valores de

15
20
25
30

275500



la permeabilidad a la humedad no son aditivos si ambas -
clases de polímeros se mezclan.

5 En el dibujo de la figura se ve la diferencia que -
existe entre los polímeros de baja densidad y los obteni-
dos por este procedimiento.

10 En el dibujo, la curva representa la permeabilidad
a la humedad de una mezcla de polímero de etileno de fase
líquida y un polímero de etileno de fase vapor contra la
composición en porcentaje. La ordenada está dividida en -
15 unidades de permeabilidad a la humedad, cuyos valores se
dan en gramos de agua que se transmiten por hora a $39,6^{\circ}\text{C}$
a través de una película de 0,025 mm. de espesor y 100 m^2
de superficie con 100 % de humedad relativa por una de --
las caras y 0 % de humedad relativa por la otra cara. La
15 abscisa está dividida en composición por ciento en peso -
de la mezcla. La letra "A", representa polietileno obteni-
do en fase líquida y "B", polietileno obtenido en fase va-
por. Las mezclas se preparan a partir de un polímero de -
etileno obtenido a altas presiones y temperaturas en fase
20 vapor con densidad $0,9137\text{ g/c.c.}$ y un polímero obtenido -
según el procedimiento descrito en esta patente con densi-
dad de $0,9757\text{ g/c.c.}$ a 25°C .

25 La línea recta II representa el valor de la permea-
bilidad a la humedad que se obtendría si las propiedades
de la mezcla de polímeros fuesen aditivas considerando el
valor de la permeabilidad a la humedad del polímero de --
etileno obtenido en fase líquida como cero.

30 De la curva I se deduce entre otras cosas, que la -
adición de un 20 % de polímero de etileno obtenido polime-
rizando etileno líquido por debajo de su temperatura cri-

275566

14 MAR



tica a un 80 % de polímero de etileno obtenido por polimerización de etileno gaseoso a temperatura y presión elevadas, reduce en 50 % la permeabilidad a la humedad del último polímero, mientras que si las propiedades de las mezclas fuesen aditivas la permeabilidad a la humedad se habría reducido solamente en un 20 %.

Otra de las propiedades que marcan la diferencia entre ambas clases de polímeros es el módulo de flexión de Young. Las películas de polímero obtenido a partir de etileno gaseoso presentan un módulo de 1000 a 1700 kg/cm². - mientras las obtenidas con el polímero descrito en esta - patente tienen un módulo de 7100 a 14.200 kg/cm².

La diferencia entre estas dos clases de polímeros - queda también patente por el hecho de que los valores de la densidad no son aditivos para una mezcla 70/30 de polímero de etileno obtenido por polimerización de etileno gaseoso a elevada temperatura con un polímero de etileno obtenido por polimerización de etileno líquido por debajo de su temperatura crítica (densidades 0,9137/0,9757). Esta mezcla posee una densidad de 0,9335 mientras que por cálculo teórico la mezcla debía tener una densidad de 0,9323.

En la tabla adjunta se representan un cierto número de mezclas junto con su módulo de flexión, densidad, permeabilidad al vapor de agua y los incrementos de densidad y permeabilidad al vapor de agua.

275566



T A B L A

POLIMEROS.-		Módulo de flexión kg/cm ²	Densidad	Permeabilidad	Δ Densidad	Δ Permeabilidad
A Cantidad en peso	B Cantidad en peso					
20	0	1.030	0,9137	82,5	-	-
18	2	1.590	0,9205	63,5	0,0006	10,9
16	4	2.180	0,9270	41,6	0,0009	25,6
14	6	3.240	0,9335	29,0	0,0012	28,8
12	8	4.500	0,9396	18,0	0,0009	31,5
10	10	4.940	0,9454	15,9	0,0007	25,4
0	20	8.850	0,9757	0	-	-

275566



Puede emplearse cualquier método para preparar las mezclas, tales como mezcladores Banbury, calandras, extrusores o por disolución de las mezclas. Las mezclas resultantes pueden moldearse por disolución, compresión, inyección, extrusión, etc.

Los polímeros de alto peso molecular pueden obtenerse por procesos distintos a los descritos en los ejemplos 1-15. Puede emplearse cualquier proceso que produzca polímeros de una densidad de al menos 0,94 y especialmente polímeros lineales con menos de una cadena lateral por cada 200 átomos de carbono en la molécula de polímero, con un índice de fusión de al menos 500 (El índice de fusión de los polímeros de baja densidad es 10 ó más bajo).

La rigidez muy alta y la impermeabilidad a la humedad de las películas del polímero obtenido por polimerización de etileno líquido por debajo de su temperatura crítica lo hacen muy apreciable para las aplicaciones que requieren una buena rigidez tales como fibras sintéticas, monofilamentos, tubos, aislamiento eléctrico, etc. El polímero obtenido por polimerización de etileno gaseoso ha resultado ser un excelente plastificante para el polímero rígido obtenido de etileno líquido y pueden obtener mezclas con diferentes grados de rigidez variando las relaciones de 10/90 y de 90/10 %.

La alta impermeabilidad al vapor y la humedad y la rigidez de los polímeros de alta densidad obtenidos según estos procedimientos los hacen especialmente útiles para la preparación de productos laminados.

275566



N O T A

5 Los puntos de invención propia, no nueva, pero no -
practicada ni divulgada en España que se presentan para -
que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introduc-
ción por DIEZ años, son los siguientes:

10 1.- Mejoras introducidas en la fabricación de pelí-
cula de polietileno, caracterizadas porque dichas pelícu-
las comprenden un polímero sólido de etileno con una den-
sidad de 0,9137 a 25°C y de 10 a 50 % en peso de un polí-
mero de etileno con una densidad de 0,9757 a 25°C.

15 2.- Mejoras introducidas en la fabricación de mez-
clas homogéneas de polímeros de etileno, caracterizadas -
porque las mismas comprenden un polímero de etileno sólido,
ramificado con una densidad entre 0,91 y 0,925 a 25°C
con un polímero sólido de etileno sustancialmente lineal
con una densidad entre 0,94 y 0,9757 a 25°C, poseyendo di-
cha mezcla una densidad entre 0,9205 y 0,9454 a 25°C.

20 3.- Mejoras introducidas en la fabricación de mez-
clas homogéneas de polímeros de etileno, caracterizadas -
porque las mismas comprenden un polímero sólido de etile-
no, ramificado, con una densidad entre 0,91 y 0,925 a 25°C
y un 10 a 90 %, respecto al peso total de la mezcla, de
un polímero de etileno, sólido, lineal, de alta densidad
25 con una densidad de 0,94 a 0,9757 a 25°C.

30 4.- Mejoras introducidas en la fabricación de mez-
clas homogéneas de polímeros de etileno, caracterizadas -
porque las mismas comprenden un polímero de etileno sólido,
ramificado, cuyas películas tienen un módulo de fle-
xión de Young de 1.000 a 1700 kg/cm², y un 10 a 50 % en -

275566



peso respecto al peso total de la mezcla de un polímero -
de etileno lineal, sólido, de alta densidad que tiene una
densidad de 0,94 a 0,9757 a 25°C.

5 5.- Mejoras introducidas en la fabricación de peli-
cula de polímeros de etileno, caracterizadas porque la -
misma comprende una mezcla de un polímero de etileno só-
lido, ramificado, con una densidad de 0,91 a 0,925 a 25°C,
con 10 a 90 % en peso, respecto al peso total de la mez-
cla, de un polímero de etileno lineal, sólido, de alta --
10 densidad con una densidad de 0,94 a 0,9757 a 25°C.

15 6.- Mejoras introducidas en la fabricación de mez-
clas homogéneas de polímeros de etileno, caracterizadas -
porque las mismas comprenden un polímero sólido de etile-
no, ramificado, con una densidad de 0,91 a 0,925 a 25°C,-
cuyas películas tienen un módulo de flexión de Young de -
100 a 1700 kg/cm² y un polímero sólido de etileno sustan-
cialmente lineal con una densidad de 0,94 a 0,9757 a 25°C,
teniendo dicha mezcla una densidad de 0,9205 a 0,9454 a -
25°C.

20 7.- Mejoras introducidas en la fabricación de peli-
cula de una mezcla homogénea de polímeros de etileno, ca-
racterizadas porque las mismas comprenden un polímero só-
lido de etileno, ramificado con una densidad de 0,91 a -
0,925 a 25°C y un 10 a 50 % en peso, respecto al peso de'
25 la mezcla total, de un polímero sólido de etileno, lineal,
de alta densidad que tiene una densidad de 0,94 a 0,9757
a 25°C.

30 8.- Mejoras introducidas en la fabricación de mez-
clas homogéneas de polímeros de etileno, caracterizadas -
porque las mismas comprenden un polímero sólido de etile-

275566



no, de baja densidad, ramificado, cuyas películas tienen un módulo de flexión de Young de 1000 a 1700 kg/cm², y un polímero sólido de etileno, sustancialmente lineal con una densidad de 0,94 a 0,9757 a 25°C, teniendo la mezcla una densidad de 0,9205 y 0,9454 a 25°C.

5

9.- Mejoras introducidas en la fabricación de película y de mezclas homogéneas de polímeros de etileno.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

10

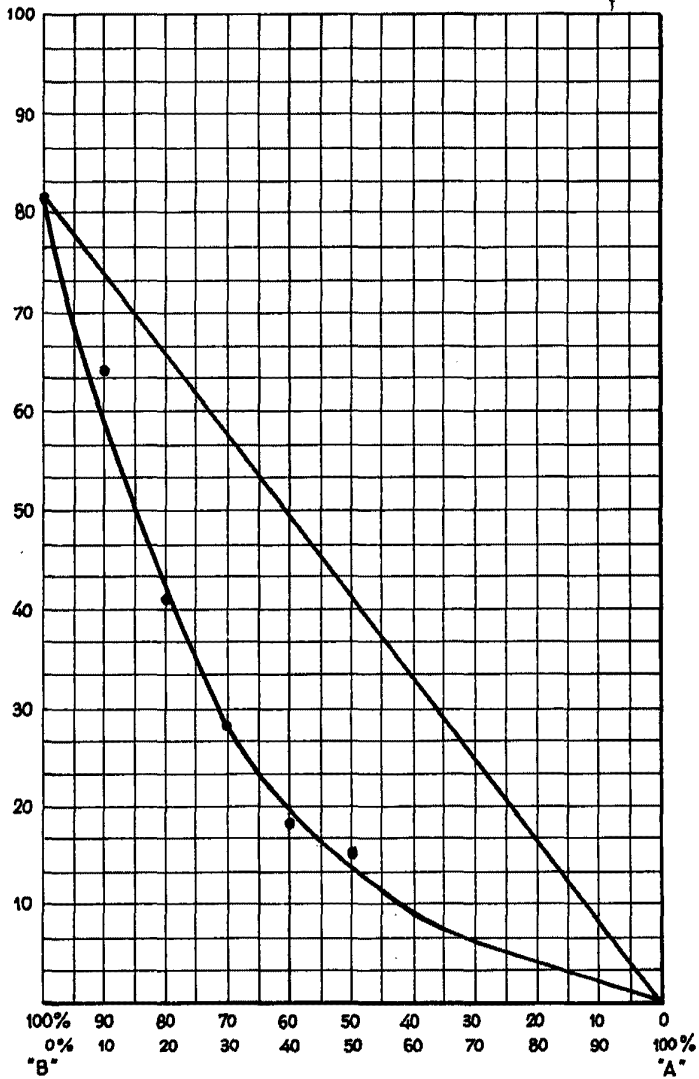
Esta Memoria consta de veintidós hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

16 MAR. 1962

Alberto de Ezaburu
Por Poder.

275566



Alberto de Elizaburu
Por Encargado