

277822



277822

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

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

formulada el 30 de Mayo de 1962, con el Núm. 277.822

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Bartlesville, Oklahoma. Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA CAPACIDAD DE EXTRUSION DE UN POLIMERO OLEFINICO"

5 Este invento se refiere a composiciones de revestimiento mejoradas y a su método de preparación. En un aspecto, se refiere a polímeros olefínicos sólidos altamente cristalinos, de gran densidad, de capacidad de trabajo mejorada, que se preparan agregando a dichos polímeros un hidrocarburo parafínico obtenido por la hidrogenación catalítica de monóxido de carbono. En otro aspecto, se refiere a mezclas de polietileno altamente cristalino, de gran densidad, con parafinas de alto peso molecular y elevado punto de fusión, preparadas por la hidrogenación ca-

10



277822

talítica de monóxido de carbono, adecuadas para uso como composiciones de revestimiento.

5 Los polímeros olefínicos sólidos altamente cristali-
nos, de gran densidad, han encontrado muy diversas aplica-
ciones en el campo de los plásticos. Estos polímeros ofre-
cen propiedades de barrera excepcionales, a saber, baja -
transmisión de vapor de agua, bajas permeabilidades a los
gases, resistencia a las grasas, etc., que parece que ha-
brían de hacerles los materiales de revestimiento ideales
10 para materiales tales como papel, celofán y envolturas pro-
tectoras análogas. Sin embargo, en muchas de tales aplica-
ciones, dichos polímeros no dan resultado satisfactorio, -
porque no pueden estirarse durante las operaciones de re-
vestimiento por extrusión al espesor de revestimiento nor-
mal, a velocidades de revestimiento comerciales promedias,
15 siendo estas últimas del orden de, por lo menos, 60 m., y
preferiblemente 76 m. lineales por minuto.

Un objeto de este invento es proporcionar polímeros
olefínicos sólidos altamente cristalinos, de gran densi-
dad, que tienen facultad de extrusión mejorada.

20 Otro objeto del invento es proporcionar polímeros -
olefínicos sólidos altamente cristalinos, de gran densi-
dad, que son convenientes para uso como composiciones de
revestimiento.

25 Otro objeto más del invento es proporcionar un méto-
do para la preparación de composiciones que comprenden po-
límeros olefínicos sólidos altamente cristalinos de gran
densidad, adecuados para uso como composiciones de revesti-
miento.

30 Otro objeto todavía del invento es proporcionar po-

277822



polietileno altamente cristalino, de gran densidad, modificado, que tiene una facultad de extrusión mejorada, adecuado para uso en el revestimiento de papeles y otras envolturas protectoras.

5 Estos y otros objetos del invento se deducirán fácilmente de la descripción y discusión detalladas que se dan a continuación.

10 Las composiciones de este invento comprenden mezclas de polímeros olefínicos sólidos altamente cristalinos, de gran densidad, con parafinas de alto peso molecular y elevado punto de fusión, preparadas por la hidrogenación catalítica de monóxido de carbono.

15 En un aspecto del invento, se mezcla polietileno, que tiene una gran cristalinidad y elevada densidad, con cera parafínica, preparada por la hidrogenación catalítica de monóxido de carbono.

20 Se ha encontrado que pueden modificarse los polímeros olefínicos sólidos altamente cristalinos, de gran densidad, para proporcionar materiales que se pueden tratar mejor, susceptibles de uso como composiciones de revestimiento, incorporando en el polímero una parafina o mezcla de parafinas de alto punto de fusión y elevado peso molecular, preparadas por la hidrogenación catalítica de monóxido de carbono. Además, estas composiciones pueden prepararse sin aminorar sustancialmente las propiedades de barrera de la humedad y resistencia a la grasa deseables de los polímeros sin modificar.

25 Las parafinas que se incorporan en el polímero olefínico comprenden en general parafinas de alto peso molecular y elevado punto de fusión, o mezclas de las mismas,

30

277822



preparadas por la hidrogenación catalítica de monóxido de carbono. Estas parafinas difieren de las ceras parafínicas corrientes en sus pesos moleculares elevados (por encima de 500) y elevados puntos de fusión (por encima de 93,32 C). Las ceras parafínicas corrientes funden en general a temperaturas máximas de unos 65,52 C.

La parafina o parafinas se incorporan en el polímero olefínico sólido en una cantidad de, por lo menos, 40%, y que puede subir hasta aproximadamente 70% de la composición total. Más preferiblemente, la cantidad de parafina usada está comprendida entre 50%, aproximadamente, y 70%, aproximadamente, en peso, de la composición total. Las parafinas se preparan hidrogenando monóxido de carbono, usualmente a temperaturas y presiones elevadas, en presencia de catalizadores de hidrogenación, tales como cobalto, níquel y rutenio. Los catalizadores de hidrogenación pueden activarse con metales alcalinos, alcalinotérreos o sus óxidos, o con óxido de torio u otros activadores. (Véanse las pat. americanas 2 612 512 y 2 632 014).

Las mezclas de polímero-parafina pueden prepararse por cualquier procedimiento adecuado por el que se obtenga una dispersión uniforme, p.ej., moliendo en estado sólido en el mezclador Banbury, introduciendo parafina en el polímero fundido y mezclando después, etc. Las mezclas pueden aplicarse como revestimiento sobre varios materiales, p. ej., papel, celofán, y otros materiales de envolver. Aunque pueden prepararse revestimientos de varios espesores, se prefiere limitar el espesor a un máximo de 0,00254 cm. y preferiblemente hasta 0,00762 mm. Utilizando las composiciones de este invento, pueden prepararse -

277822



revestimiento de los espesores especificados cuando se --
opera a velocidades de extrusión del orden de 60,95 m. --
por lo menos, por minuto.

5 Los polímeros olefínicos sólidos que se usan en la
preparación de las composiciones de revestimiento son po-
línmeros de 1-olefinas, altamente cristalinos, de gran den-
sidad, tal como etileno, propileno, butileno, etc., que -
tienen un máximo de 4 átomos de carbono por molécula. Más
particularmente, las composiciones se obtienen con políme-
ros de etileno que tienen un peso específico de, por lo -
10 menos, 0,94, a 20° C y preferiblemente 0,96 o más, y una
cristalinidad de, por lo menos, 70%, y preferiblemente --
80%, por lo menos a temperaturas ambientes ordinarias.

15 En un método de polimerización preferido, se prepara
polímeros altamente cristalinos, de gran densidad por
el procedimiento descrito detalladamente en la patente U.
S. nº. 2.825.721, de Hogan y col. El método de esta paten-
te utiliza catalizador de óxido de cromo que contiene cro-
mo hexavalente asociado por lo menos con uno de los óxi-
20 dos siguientes: sílice, alúmina, óxido de circonio u óxi-
do de torio. En una realización de la patente, se polimeri-
zan olefinas en presencia de un diluyente hidrocarbonado,
por ejemplo, un compuesto acíclico, alicíclico o, menos -
preferiblemente, aromático, que es inerte y en el que es
25 insoluble el polímero, formado. La reacción se lleva a ca-
bo ordinariamente a una temperatura comprendida entre --
unos 65,5° C. y unos 232° C. y usualmente bajo presión.
Los polímeros producidos por este método, particularmente
los polímeros de etileno, se caracterizan por tener una -
30 insaturación que es principalmente vinílica terminal o --



277822

trans-interna dependiendo de las condiciones particulares
empleadas en el procedimiento. Los polímeros preparados -
por los métodos de esta patente se caracterizan por sus -
densidades elevadas y por el elevado porcentaje de cris-
5 talidad a temperaturas ambientes normales.

El catalizador de óxido de cromo de Hogan y col. --
puede emplearse también en la preparación de polímeros de
alto peso molecular y esencialmente insolubles. En la pre-
paración de estos polímeros suele ser conveniente mante--
10 ner la temperatura de reacción a un nivel bajo pero que -
usualmente no pase de unos 104° C. Estos polímeros, que -
son normalmente insolubles en el diluyente de reacción em-
pleado, son de peso molecular extraordinariamente elevado
y se caracterizan también por sus densidades altas y sus
15 elevados grados de cristalinidad.

También se pueden preparar polímeros cristalinos, -
muy densos, en presencia de compuestos organometálicos, -
tal como trietilaluminio más tetracloruro de titanio, mez-
clas de haluro de etilaluminio con tetracloruro de tita--
20 nio, y análogas. Otro grupo de catalizadores que se usa -
comprende un haluro de un metal del Grupo IV, tal como, -
por ejemplo, tetracloruro de titanio, tetrabromuro de si-
licio, tetracloruro de circonio, tetrabromuro de estaño,-
etc., con uno o más metales libres seleccionados del gru-
25 po constituido por sodio, potasio, litio, rubidio, cinc,-
calcio y aluminio.

Los datos siguientes se presentan como ilustración
de una realización del invento.

Se obtuvieron muestras de polietileno a partir del
30 polímero preparado en una instalación comercial en presen

277822

31



cia de catalizador de óxido de cromo conteniendo cromo hexavalente asociado con sílice-alúmina, bajo las condiciones generales siguientes:

	Temperatura	143-160° C.
5	Presión	29,52 Kg./cm ²
	Concentración de polímero en el reactor (&)	6-7% en peso
	Concentración de catalizador en el reactor (&)	0,02% en peso
	Número de reactores	5
10	(&) Basado en el diluyente ciclohexano.	

Las muestras de polímero tenían una densidad de, -- aproximadamente, 0,96 a 20° C. y una cristalinidad de, -- aproximadamente, 90 por ciento a temperatura ambiente.

15 Las muestras se mezclaron con cantidades diferentes de Cera Paraflint (+) en un mezclador Banbury y se aplicaron como revestimiento sobre papel kraft en una serie de pruebas, haciéndolas pasar desde el extrusor a través de una matriz en T en sentido descendente entre rodillos (con el papel kraft) y finalmente a una máquina de enrollamiento.

20 Las condiciones empleadas y los resultados obtenidos se dan en la Tabla I

TABLA I

Polietileno	Por ciento	Cera	Por ciento	Velocidad máxima de rodillo m/min.	Espesor mínimo de película
Indice de fusión 0,9	100	Paraflint	0	3,04	-
"	50	"	50	15,24	0,00508 cm.
"	40	"	60	27,43	0,00381
Indice de fusión 5,0	100	"	0	17,19	0,00508--0,00762
"	80	"	20	15,24	0,0381
"	60	"	40	21,33	0,0254
"	50	"	50	27,43	0,0019
"	40	"	60	76,19	0,0076

277822



277822



(4) Nombre registrado para cera parafínica de alto punto de fusión preparada por el procedimiento Fischer-Tropsch. Tiene un p: mol. de aprox. 750, p. de f. 102° C.; viscosidad a 121° C de unos 10 centipoises, p. esp. de aprox. 0,93 a 25° C., color blanco.

Se observa que las cantidades crecientes de Paraflint mejoran sustancialmente la facultad de extrusión del polímero.

Se realizaron ensayos sobre mezclas de polietileno-cera de Paraflint aplicadas como revestimiento sobre papel kraft para determinar el efecto de la Paraflint sobre la permeabilidad de la película. Los resultados se dan en la Tabla II

TABLA II

<u>Polielileno</u>	<u>Por ciento</u>	<u>Cera</u>	<u>Por ciento</u>	<u>tiempo (44) (segundos)</u>
Indice de fusión 5,0	100	Parafllint	0	1800+
"	75	"	25	1800+
"	60	"	40	1800+
"	50	"	50	1800+
"	45	"	55	1800+
"	40	"	60	1800+

(++) Ensayo de resistencia a la grasa : ASTM -D722-45

277822

31



277822



Por los datos de la Tabla II se deduce evidentemente que las muestras de polietileno y cera son iguales al polietileno sin mezclar en cuanto a resistencia a la penetración de grasa.

5 Las cristalinidades de los polímeros se determinan de acuerdo con el siguiente procedimiento: Se colocan dos gramos de polímero en un molde de 2,54 cm. que tiene discos de hoja de aluminio cubriendo cada cara del molde. La muestra se prensa en frío a unos 140,61 kg/cm² y se calienta a 170-180° C., después de lo cual se aumenta la presión a 351,53 kg./cm² y se mantiene a este nivel durante unos 5 minutos a la misma temperatura. La muestra se enfría después a 50-60°C. a una velocidad de unos 4°C. por minuto (entre los límites de temperatura de 150-120° C.). Después de esto, se enfría la muestra con aire soplado a temperatura ambiente y luego se saca del molde y se desbasta, si es necesario, para obtener una cara lisa. La muestra se coloca luego en un soporte-muestras rotatorio de un difractómetro North American Phillips y se examina con un tubo de rayos X con blanco de cobre que funciona a un máximo de 40 KV y 18 ma. usando rendijas divergentes en 1/2 grado, rendija colectora de 0,0152 cm. y filtro de hoja de níquel. El contador de centelleo, detector de rayos X, amplificador lineal y analizador de altura de pulso, se usan con ajustes apropiados de manera que el sistema pasa el 90 por ciento de los recuentos debidos a la radiación alfa K que pasaría en ausencia del analizador. Se usa una constante de tiempo de 8 segundos y se seleccionan factores de escala de modo que el máximo más intenso del patrón queda dentro del gráfico. La muestra se regis-

10

15

20

25

30

277822



ura para un valor 2θ desde 12 grados hasta 28 grados --
usando una velocidad de registro de 2θ igual a $1/2$ gra-
do por minuto y una velocidad de carga de 1,27 cm. por mi-
nuto. Al comienzo de cada ensayo se anota el nivel de se-
5 ñal existente con el obturador de haz de rayos X cerrado.
Para utilizar el registro de rayos X, se traza una línea
de fondo recta entre los puntos de la curva correspondien-
tes a valores de 2θ 15,4 grados y 25,5 grados. Desde el
punto sobre la curva en que 2θ vale 19,7 grados, se tra-
za una línea recta hasta el punto sobre la curva en que
10 2θ vale 17,7 grados y desde aquí hasta el punto en que
 2θ vale 15,4 grados. Se mide la altura por encima de la
línea de fondo del punto en que 2θ vale 17,7 grados y se
marca un punto a esta misma altura por encima de la línea
de fondo donde 2θ vale 21,7 grados, trazándose luego lí-
15 neas rectas desde este punto hasta el máximo de la banda
amorfa en que 2θ vale 19,7 grados y hasta el punto de la
línea de fondo en que 2θ vale 24,0 grados. Estas líneas
dan la contribución de la banda amorfa a la intensidad en
la región de los máximos cristalinos. El área de la banda
20 amorfa en centímetros cuadrados se obtiene por la fórmula
 $5,1 a + 10,5 b$ donde a y b son las alturas de la curva --
por encima de la línea de fondo para valores de 2θ 19,7
y 17,7 grados, respectivamente, medidas en centímetros.
25 El máximo cristalino 110 se resuelve trazando los lados -
del ángulo alto de manera que encuentra a la línea amorfa
a un valor de 2θ de 23,0 grados. El área de los máximos
cristalinos 110 y 200 en centímetros cuadrados se mide --
usando un planímetro métrico. El tanto por ciento de cris-
30 talinidad se computa luego por la fórmula :



$$\frac{I_{110} + 1,45 K_{200}}{X_{100}} \quad 277822$$

$$I_{110} + 1,45 I_{200} + 0,73 I_A$$

A

5 donde I_{110} , I_{200} e I_A son las áreas de los máximos -
100, 200 y banda amorfa, respectivamente.

Habiendo, pues, descrito el invento proporcionando
ejemplos específicos del mismo, se sobreentenderá que no
han de considerarse limitativos y que pueden introducirse
10 muchas variaciones y modificaciones dentro del alcance del
invento.

N O T A

15

Los puntos de invención propia y nueva que se pre-
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente
de Invención en España por VEINTE años, son los siguien-
tes:

20

1.- Un procedimiento para mejorar la capacidad de -
extrusión de un polímero olefínico altamente cristalino y
de elevada densidad, que comprende mezclar con dicho polí-
mero entre aproximadamente 40 y aproximadamente 70% en pe-
so de por lo menos una parafina de punto de fusión y peso
25 molecular altos, preparada por hidrogenación catalítica -
de monóxido de carbono, obteniéndose con ello, una compo-
sición que puede ser sometida a extrusión en un espesor -
adecuado para formar un recubrimiento protector substan-
cialmente impermeable, a una velocidad no inferior a los
30 60 metros por minuto, aproximadamente.

30

277822



2.- El procedimiento del punto 1, en el cual dicha composición es capaz de ser sometida a extrusión en un espesor que no excede de aproximadamente 25 micras.

5 3.- El procedimiento del punto 2, en el cual la parafina es una cera de parafina que tiene un peso molecular de, por lo menos, 500 y un punto de fusión de por lo menos 94° C.

10 4.- Un procedimiento para mejorar la capacidad de extrusión del polietileno que tiene una densidad de por lo menos 0,94 y una cristalinidad de por lo menos 70% a la temperatura ambiente normal, que comprende mezclar con dicho polietileno una cera parafínica que tiene un peso molecular de, por lo menos, 500 y un punto de fusión de, por lo menos, 94° C, preparada por hidrogenación catalítica de monóxido de carbono, obteniéndose, con ello una composición que puede ser sometida a extrusión en un espesor que no exceda de aproximadamente 25 micras, a una velocidad de extrusión de, por lo menos, 60 metros lineales por minuto.

15 20 5.- Un procedimiento para mejorar la capacidad de extrusión de un polímero olefínico sólido, altamente cristalino y de gran densidad, que comprende mezclar con dicho polímero entre aproximadamente 40 y aproximadamente 70% en peso de por lo menos una parafina de alto punto de fusión y alto peso molecular, preparada por hidrogenación catalítica de monóxido de carbono.

25 30 6.- El procedimiento del punto 5, en el cual la parafina es una cera de parafina que tiene un peso molecular de, por lo menos 500, y un punto de fusión de, por lo menos, 94° C.

277822

31



7.- El procedimiento del punto 6, en el cual el polímero olefínico es polietileno que tiene una densidad de por lo menos 0,94 y una cristalinidad de por lo menos 70% a la temperatura ambiente normal.

5

8.- El procedimiento del punto 7, en el cual la cantidad de parafina incorporada en el polímero, está entre aproximadamente 50 y aproximadamente 70% en peso.

9.- Un procedimiento para mejorar la capacidad de extrusión de un polímero olefínico.

10

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

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

Madrid, 31 JUL 1962

Alberto de Elzaburu
F. de P. de