P.- 22.887

A 64.115

Case 7704 JRH (AMS)

277825

277825

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 1.962, con el nº. 277.825

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 MEDIO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION QUE CONTIENE POLIMERO DE ETILENO"

Este invento se refiere a composiciones polímeras mejoradas. En un aspecto, se refiere a composiciones polímeras mejoradas que comprenden mezclas de polímero etilénico y un copolímero de etileno y una 1-olefina más elevada.

Un objeto de este invento es proporcionar composiciones polímeras mejoradas.

Otro objeto de este invento es proporcionar composiciones polímeras que tienen resistencia al impacto y resistencia al agrietamiento por esfuerzo térmico mejoradas.

Otro objeto más de este invento es proporcionar composiciones polímeras de etileno que tienen resistencia al impacto y resistencia al agrietamiento por esfuerzo térmico mejoradas.

Estos y otros objetos del invento se deducirán de modo más fácil por la descripción y discusión detalladas que se dan a continuación.

Al poner en práctica los objetos arriba señalados, las nuevas composiciones de este invento se obtienen en general, mezclando polímero etilénico y un copolímero de etileno y una 1-olefina más elevada en proporciones diversas para dar composiciones polímeras que tienen propiedades mejoradas.

En un aspecto del invento, las nuevas composiciones se obtienen mezclando polímero de etileno y copolímero etileno-propileno para dar composiciones que tienen resistencia al impacto y resistencia al agrietamiento por esfuerzo térmico mejoradas.

En otro aspecto del invento, se obtienen composiciones que tienen propiedades mejoradas utilizando polímeros de etileno que tienen una densidad de, por lo menos, 0,94 gramos por cc., a 20ºC., y preferiblemente 0,96 o más, y una cristalinidad de, por lo menos, 70% y preferiblemente de, por lo menos 80% a temperaturas atmosféricas normales, según se determina por el método de Matthewa, Peiser y Richards, Acta Cryst; 2 85 (1949). Para preparar la muestra que se quiere examinar se sigue el siguiente procedimiento, con el fín de asegurar que se llega lo más cerca posible del equilibrio antes de determinar la cristalinidad: (1) Se calienta el polímero a una temperatura de aproximadamente 50º C. por encima del punto de fusión cristalino; (2) se mantiene esta temperatura durante una hora aproximadamente; y (3) se enfría después el polímero a tempera-

tura ambiente a una velocidad caracterizada por una caída de 1,50º C. por minuto a 135º C. El tratamiento precedente se realiza en un ambiente prácticamente exento de oxígeno.

Los polímeros de etileno usados en la preparación de la composición de este invento se preparan usualmente poniendo en contacto la olefina que se quiere polimerizar con un catalizador a una temperatura y presión elevadas, preferiblemente en presencia de un material diluyente o disolvente. La temperatura necesaria para la polimerización varía dentro de amplios límites; sin embargo, en general se prefiere realizar la reacción a una temperatura comprendida entre unos 65,5º C. y unos 232º C. La temperatura particular que se emplea en cada caso individual depende del catalizador usado, de las olefinas que hay que polimerizar y de las condiciones operatorias que se empleen, tal como presión, velocidad espacial, relación de diluyente a olefina, etc.

La presión de polimerización se suele mantener a un nivel suficiente para asegurar una reacción en fase líquida, es decir, por lo menos de unos 7,03 kg./cm^2. a 21,09 kg./cm^2, según sea el tipo de material de alimentación y la temperatura de polimerización. Si se desea, puede usarse una presión mayor, que puede llegar hasta 35,15 - 49,21 kg./cm^2. o más. Cuando se utiliza un catalizador móvil, se suele mantener la concentración de catalizador en la zona de reacción entre, aproximadamente, 0,01 y, aproximadamente, 10 por ciento en peso, y el tiempo de residencia puede ser desde 10 minutos o menos hasta 10 horas o más. Con un lecho fijo, la velocidad de alimentación líquida puede variar desde una cifra tan baja como 0,1 hasta aproximadamente, 20 volúmenes de alimentación por volumen de catalizador por hora, estando comprendidos los límites prefe-

dos entre, aproximadamente, 1 y, aproximadamente, 6 volúmenes por hora.

Un método de polimerización preferido se describe detalladamente en la solicitud U.S. de Hogan y Banks, nº. de Serie 573877 depositada el 26 de Marzo de 1.956. Este método particular utiliza un catalizador de óxido de cromo, conteniendo cromo hexavalente, con sílice, alúmina, sílice-alúmina, óxido de circonio, óxido de torio, etc. En una realización de esta solicitud, se polimerizan olefinas en presencia de un diluyente hidrocarbonado, por ejemplo, un compuesto acíclico, elicíclico o aromítico, que es inerte y en el que es soluble el polímero formado. La reacción se verifica ordinariamente a una temperatura comprendida entre unos 65,5º C. y unos 232ºC. y usualmente bajo una presión suficiente para mantener el reaccionante y el diluyente en estado líquido. Los polímeros de etileno producidos por este método se caracterizan por tener una insaturación que es principalmente vinílica terminal o trans-interna, dependiendo de las condiciones particulares del procedimiento empleadas. Cuando las temperaturas de reacción son bajas, entre 65,5º C. aproximadamente, y, aproximadamente, 160ºC., y se usa un cataligador móvil para la polimerización, el polímero producido es predominantemente de estructura vinílica terminal. Cuando la polimerización se verifica a temperaturas mayores y en un lecho catalítico fijo, el polímero tiene insaturación predominantemente trans-interna. Los polímeros preparados por ambos métodos se caracterizan también por sus densidades elevadas y un alto porcentaje de cristalinidad a temperaturas atmosféricas normales. Los polímeros de etileno que se prefieren en las composiciones de este invento tienen una densidad de, por lo menos, 0,94 gramos por cc. a 20ºC. y prefe-

riblemente 0,96 o más, y una cristalinidad de, por lo menos, 70% y preferiblemente, por lo menos, 80% a temperaturas atmosféricas normales.

También se usan para la preparación de polímeros de etileno otros procedimientos menos ventajosos y no equivalentes que emplean catalizadores diferentes. Por ejemplo, se preparan polímeros en presencia de compuestos organometálicos, tal como trietilaluminio más tetracloruro de titanio, mezclas de haluros de etilaluminio con tetracloruro de titanio, y análogos. 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 silicio, tetracloruro de circonio, tetrabromuro de estaño, etc., con uno o más metales libres seleccionados del grupo constituído por sodio, potasio, litio, rubidio, cinc, cadmio y aluminio.

El disolvente o diluyente empleado en la reacción de polimerización incluye, en general, parafinas que disuelven los polímeros a las temperaturas empleadas en la zona de reacción. Entre los disolventes más útiles están las parafinas que tienen entre, aproximadamente, 3 y, aproximadamente 12 átomos de carbono por molécula, tal como, por ejemplo, propano, isobutano, n-pentano, isopentano, isooctano, etc., y preferiblemente las parafinas que tienen de 5 a 12 átomos de carbono por molécula. Son igualmente útiles en la reacción de polimerización los hidrocarburos alicíclicos, tal como ciclohexano, metilciclohexano, etc. Se usan también diluyentes aromáticos, pero, en algunos casos, estos compuestos (o las impurezas que contienen) tienden a acortar la vida del catalizador, por lo cual su uso dependerá de la importancia que tenga la vida del catalizador. También pueden emplearse para realizar la reacción de las ole-

finas para formar polímeros sólidos, todos los hidrocarburos antes citados y además otros diluyentes hidrocarbonados que son relativamente inertes y están en estado líquido en las condiciones de reacción.

Los copolímeros usados en las composiciones de este invento se obtienen por la copolimerización de etileno con 1-olefinas más elevadas, preferiblemente en presencia de un diluyente o disolvente. La reacción se suele realizar a una temperatura comprendida entre, aproximadamente, 98,8º C. y aproximadamente 154ºC. La presión de polimerización se mantiene usualmente a un nivel suficiente para asegurar una reacción en fase líquida, es decir, por lo menos, aproximadamente, 7 - 21 Kg/cm2. según sea la temperatura de polimerización. Si se desea, pueden emplearse presiones mayores, que pueden subir hasta 35 - 49 kg./cm2. o más. La reacción puede efectuarse también en fase gaseosa, en cuyo caso la presión puede ser tan baja como la atmosférica. La reacción de polimerización puede realizarse como operación de catalizador móvil o de lecho fijo. La velocidad de alimentación en un procedimiento en fase líquida con un catalizador de lecho fijo puede variar desde una cifra tan baja como aproximadamente 0,1 a, aproximadamente 20 volúmenes de alimentación por volumen de catalizador por hora, estando comprendidos los límites preferidos entre, aproximadamente, 1 y, aproximadamente, 6 volúmenes por volúmen por hora. Cuando se usa un sistema catalítico móvil, la concentración de catalizador en la zona catalítica se mantiene usualmente entre, aproximadamente, 0,01 y, aproximadamente, 10% en peso, y el tiempo de residencia puede variar desde 10 minutos o menos hasta 10 horas o más.

Las 1-olefinas más elevadas empleadas como materiales

de alimentación en la reacción de copolimerización incluyen en general, 1-olefinas que tienen más de dos átomos de carbono. Son particularmente útiles las 1-olefinas que contienen de 3 a 8 átomos de carbono y que no tienen ramificaciones más cerca del doble enlace que la posición 4, por ejemplo, propileno, buteno-1-penteno-1, hexeno-1, etc. La discusión que se da a continuación se referirá a composiciones en las cuales el copolímero se prepara por la reacción de etileno y propileno, pero se entiende que ésto no tiene en modo alguno carácter limitativo y está comprendido dentro del alcance del invento el empleo de otras 1-olefinas en la preparación de los copolímeros.

La composición del copolímero que se mezcla con el polímero de etileno para formar las composiciones de este invento depende de la 1-olefina más elevada particular presente en el copolímero. Por ejemplo, cuando se polimeriza etileno y propileno, las proporciones de los monómeros se controlan para dar un copolímero que contenga entre, aproximadamente, 35 y, aproximadamente, 70% de etileno en peso y preferiblemente 60%, aproximadamente. El copolímero puede usarse en la mezcla de polímero preferiblemente en cantidades que asciendan hasta 40%, aproximadamente, de la mezcla total. Las concentraciones más elevadas del copolímero mejoran la resistencia al impacto de la mezcla, pero pueden producirse algunas mermas en otras propiedades convenientes, tal como en la resistencia a la tracción. Lo mismo que en el caso de la preparación de los polímeros de etileno, eluso de un diluyente en la reacción de copolimerización cumple dos fines, a saber, disolver el copolímero y proporcionar también un control riguroso de la temperatura de reacción. En lo que se refiere al disolvente o diluyente empleado en la reacción de copolime-

11 AGO

rización, son importantes los mismos factores que en la polimerización de etileno y se usan materiales análogos. Los catalizadores empleados en la preparación del copolímero incluyen los catalizadores de óxido de cromo de Hogán y Banks, anteriormente mencionados. Para un estudio detallado de estos catalizadores, de su composición y de sus métodos de preparación, puede verse la solicitud U.S. de Hogan y Banks, número de Serie 573.877, depositada el 26 de Marzo de 1.956, donde se trata con detalle de estos catalizadores.

Además de con el catalizador de óxido de cromo, los copolímeros pueden prepararse en presencia de compuestos de trialquilaluminio y compuestos de metales de los subgrupos 4-6 del sistema periódico incluyendo torio y uranio. La preparación de estos catalizadores es bien conocida; por ejemplo, pueden prepararse aluminio trialquilos por la acción de haluros de alcohilo sobre aleaciones de aluminio-magnesio. Otro método de preparación se funda en la reacción de cloruro de aluminio anhidro con sales de alquilmagnesio disueltas en éter.

Las composiciones de este invento pueden obtenerse mezclando polímero de etileno y copolímero de etileno-1-olefina de cualquier modo conveniente. Según un método, se proporciona una mezcla íntima de los dos polímeros moliendo a una temperatura por encima del punto de ablandamiento del polímero de etileno y, según otro método, se mezclan soluciones de los polímeros y se recuperan de la solución mezclas de polímero por evaporación del disolvente y por precipitación. Tales soluciones pueden ser las obtenidas por los procedimientos empleados en la preparación del polímero y el copolímero. Durante la operación de mezclado, o antes de la misma, pueden mezclarse con los polímeros pequeñas cantidades de antioxidantes, tal co-

mo feníl-beta- naftilamina, plastificantes, colocantes y pigmentos.

Las nuevas mezclas de polímero pueden laminarse en forma de hojas o películas adecuadas para la fabricación de envolturas protectoras y decorativas. Las mezclas pueden también moldearse o emplearse de una manera análoga como se hace con el polímero de etileno solo, y con otras resinas termoplásticas.

Se presentan los siguientes datos para ilustrar la preparación de las composiciones de este invento y de las diversas propiedades de las mismas.

EJEMPLOS

Se preparó etileno de acuerdo con el procedimiento descrito en la solicitud de Hogan y Banks usando un reactor de - 75,70 litros. Se emplearon las condiciones siguientes en la reacción de polimerización:

Temperatura	138°C.
Presión	29,52 Kg./cm2.
Catalizador de óxido de cromo.	0,6 % en peso.
Cromo con relación a catalizador.	2,5 % en peso.
Disolvente ciclohexano.	15,87 Kg./hr.
Etileno	2,53 Kg./hr.
Concentración de polímero en solución.	8,0 % en peso.

Se obtuvieron varios lotes de polímero y se mezclaron para dar un producto homogéneo. En la Tabla I se dan las propiedades obtenidas con este polietileno.

Se preparó un copolímero etileno-propileno 60/40 de acuerdo con el procedimiento anteriormente descrito. Los datos referentes a la polimerización son los siguientes:

Catalizador:

Tri-isobutil-aluminio	5 partes en peso.
Tetracloruro de titanio.	3,5 partes en peso.
Tiempo de reacción.	8 horas 40 minutos.
Temperatura.	65 - 85ºC.
Presión	4,21 kg./cm2.
Relación C_2/C_3 en la alimentación.	60/40.

El catalizador se dispersó en el disolvente (aproximadamente 1200 partes en peso de ciclohexano) y se introdujo un total medido de 272 partes de etileno y 182 partes de propileno en la vasija de reacción a lo largo del período de reacción de 3 horas y 40 minutos.

Se prepararon mezclas del polietileno y el copolímero 60/40 de etileno y propileno moliendo en un mezclador Banbury durante 10 minutos a 149º C. Las propiedades físicas de mezclas conteniendo 0,10,20,25 y 100 por cien en peso del copolímero 60/40 se indican en la Tabla I, bajo las columnas de datos I a 5 respectivamente. Las propiedades físicas se midieron de acuerdo con los procedimientos ASTM que se indican en las notas al pie de la Tabla. Sin embargo, la densidad se midió, en una muestra moldeada por compresión, por flotación en una mezcla de metilciclohexano y tetracloruro de carbono.

277825

ISICAS DE LAS RESINAS.

5	6	7	8	9
0	90	80	0	0
100	0	0	0	0
0	10	20	0	0
0	0	0	100[a]	100[b]
0.854	0.949	0.940	0.943	0.936
-[d]	266,45	184,89	222,87	177,16
410	27	14	37	316
-65	-1,6	1,1	-24,4	-28,8
-	9760	6530	5270	3676
-	-	-	-	-
1.405	-	-	0,25	0.19
-	0,274	0,161	0,538	0,426

TABLA I

COMPOSICION Y PROPIEDADES

Parte A

Composición de resina, % en peso	1	2	3	4
Polímero de etileno	100	90	80	75
Polímero etileno-propileno 60/40	0	10	20	25
Polímero propileno	0	0	0	0
Polímero etileno propileno	0	0	0	0

Parte B

Propiedades físicas de resinas [c]				
Densidad, gr./cc.	0.962	0.949	0.944	0.939
Resistencia a la tracción, kg/cm2.	309,39	258,72	214,99	186,65
Elongación, %.	40	25	29	50
Temp. de flexión, ºC.	21,1	6,1	-23,3	-28,8
Rigidez, kg./cm^2.	8360	7030	6530	4770
Temp. distorsión térmica, ºC.	72,2	61,6	56,6	53,3
Indice de fusión.	0.865	-	-	0.844
Resistencia al impacto, kgm./ 2,54 cm.	0,538	0,647	0,848	1,052

a) Un copolímero de etileno-propileno 90/10.

b) Un copolímero etileno-propileno 93/7.

c) Los procedimientos correspondientes A.S.T.M son: Resistencia a la tracción y elongación, D412-51T (matriz C); temp. de flexión D1043-49T; rigidez D747-50; distorsión térmica, D-648-45T; índice de fusión-1238-52T;resistencia al impacto, D-256-54T.

d) El copolímero era tan débil estructuralmente (de naturaleza migosa) que no pudieron hacerse varias de las pruebas. Por observación visual se apreciaba claramente que este material tenía una resistencia al impacto menor de 0,138 Kgm. y una resistencia a la tracción mucho menor de 70,30 Kg/cm2.

Los datos que se dan bajo las columnas de datos I a 5 muestran que la mezcla de polietileno con el copolímero da como resultado un marcado mejoramiento en la resistencia al impacto. Esto resulta sorprendente ya que el polímero en sí mismo no tiene una resistencia al impacto medible ni tampoco otras propiedades muy satisfactorias. Así, pues, el copolímero puede considerarse como ligeramente cauchoide y carente de rigidez o de resistencia a la tracción.

Es también importante señalar que las mezclas que se dan en la Tabla I tienen propiedades que no pueden predecirse a partir de la relación computada de los radicales etileno y propileno que comprende la mezcla. Por ejemplo, la mezcla de 80 partes de polietileno con 20 partes del copolímero 60/40 puede considerarse análoga a un copolímero de etileno-propileno 92/8. Los datos que figuran debajo de las columnas 8 y 9 dan las propiedades de copolímeros 90/10 y 93/7 que se prepararon de una manera muy parecida a la descrita para el poli-etileno. Estos copolímeros 90/10 y 93/7 tienen una resistencia al impacto de 0,538 Kgm. y 0,426 Kgm., respectivamente, siendo 0,848 Kgm. el valor señalado para la mezcla que contiene 20 partes del copolímero 60/40.

TABLA II

AGRIETAMIENTO DE ESFUERZO TERMICO DE RESINAS

Composición de la mezcla, peso %.

Polietileno	Copolímero 60/40[a].	Agrietamiento de esfuerzo térmico,[b] hr.
100	0	20
80	20	140

a.) 60 partes de etileno para 40 partes de propileno en la alimentación.

b) Se determinó a 70º C. en aire empleando un procedimiento ideado por De Coste Malm y Wallder de Bell Telephone Laboratories para el agrietamiento de esfuerzo ambiental.

De la aplicación en la práctica de este invento resulta además otra ventaja. La Tabla II muestra que el agrietamiento de esfuerzo térmico de la mezcla con el copolímero tiene un valor mayor de 140 horas, en comparación con un valor de 20 horas para el polietileno solo. El agrietamiento de esfuerzo térmico se midió sobre una muestra cuyas dimensiones eran de 1,27 cm. x 3,8 cm. con un espesor de 0,15 cm. que se cortó de una plancha moldeada por compresión. Con una cuchilla de afeitar se cortó una tira de 2,15 cm. de largo y de 0,05- 0,63 cm. de profundidad paralela a los lados (y equidistante de ellos) que medían 3,81 cm. Las muestras se doblaron luego 180 grados perpendicular y transversalmente a la porción media de la tira y se colocaron en un canal metálico de 0,4 cm. Luego se colocó el canal en una estufa a 70º C. ± 2º. Se anotó el tiempo en horas que tardaron las muestras en fallar completamente y se registró como valor de agrietamiento de esfuerzo térmico.

Habiendo descrito el invento proporcionando ejemplos específicos del mismo, se sobreentenderá que no han de imponerse limitaciones indebidas ni restricciones por los mismos, y que muchas variaciones y modificaciones quedan incluídas dentro del alcance del invento.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1º.- Un método para preparar una composición que contiene polímero de etileno con resistencia mejorada al cuarteado por esfuerzo térmico, que comprende mezclar un polímero de etileno y un copolímero de etileno y una 1-olefina superior.

2º.- Un método de acuerdo con el punto 1, en el cual la 1-olefina superior es propileno.

3º.- Un método de acuerdo con el punto 1, en el cual la 1-olefina superior es buteno-1.

4º.- Un método de acuerdo con el punto 1, en el cual la 1-olefina superior es penteno-1.

5º.- Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 4, en el cual el copolímero comprende hasta aproximadamente el 40% en peso de la mezcla total.

6º.- Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 5, en el cual dicho polímero de etileno tiene una densidad de, por lo menos, 0,94 a 20ºC y, preferiblemente, 0,96 o más, y una cristalinidad de, por lo menos, el 70% a temperaturas ambientes normales.

7º.- Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 6, en el cual dicho copolímero se forma a partir de monómeros que contienen de 35 a 70 partes en peso de monómero de etileno.

8º.- Un método para preparar una composición que contiene polímero de etileno.

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

277825

Esta Memoria consta de catorce hojas y la presente, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 11 AGO 1962

P. A.
Alberto de Elzaburu
Por Poder

MM