

21 MAY. 1963

P.- 24.261

Case S. 62/5



285796

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 7 de Marzo de 1963, con el número 285.796

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de SOLVAY & CIE., entidad belga, establecida en
33, Prince Albert, Ixelles, Bruselas, Bélgica, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA ESTABILIZACION DE POLIETILENO"

El presente invento se refiere a un procedimiento
para la estabilización del polietileno preparado según un
procedimiento de polimerización a baja presión.

5 Las olefinas, y en particular el etileno, pueden
ser polimerizadas a baja presión en presencia de cataliza-
dores que son, en general, a base de un compuesto de un
metal pesado polivalente.

10 Se ha propuesto utilizar como catalizador un com-
puesto oxigenado del cromo por lo menos parcialmente en
el estado hexavalente, asociado a un soporte inerte y ele



gido entre la sílice, la alúmina, el óxido de circonio y el óxido de torio (patente belga 530.617).

Es igualmente conocido polimerizar el etileno en presencia de un catalizador binario constituido por un compuesto de un metal de transición y de un derivado trialcohilado del aluminio (patente belga 533.362).

Finalmente, se ha descrito la polimerización de las olefinas en presencia de un catalizador ternario complejo formado por reacción de tres constituyentes elegidos entre: a), un metal, un hidruro o un compuesto organometálico de metales de los grupos IV^a, V^a y VI^a de la tabla periódica, b) un compuesto mineral de un metal polivalente que presenta por lo menos tres valencias y c) un halogenuro de un elemento del grupo III^a o V^a (patente belga 547.618). En la presente memoria, designaremos este sistema catalítico con la denominación general; catalizador ternario.

Las propiedades de los polímeros fabricados según cada uno de estos procedimientos difieren por numerosos aspectos, tanto físicos como reológicos.

Se ha comprobado, sin embargo, que todas las poliolefinas presentaban el inconveniente de degradarse bajo el efecto de fenómenos de oxidación que tienen lugar, por ejemplo, durante las operaciones de moldeo, o ulteriormente, por oxidación al aire. Esta degradación origina en general un fuerte aumento de la coloración y de la fragilidad del objeto de poliolefina.

Para paliar estos inconvenientes, se añaden al polímero, de preferencia después de haberle hecho sufrir un ciclo de depuración, compuestos denominados estabilizantes

285796



a antioxidantes.

Es bien conocido utilizar como antioxidante un compuesto de función reductora, por ejemplo una amina, y en particular un derivado de hidracina.

5 Se ha comprobado por lo demás que los polímeros parafínicos podrían ser estabilizados a las temperaturas altas por incorporación de un compuesto mono- o bisfenólico alcohilsustituido (Ind. Eng. Chem., 1949, 41, p. 1442 - 447).

10 Entre los compuestos monofenólicos alcohilsustituidos se han propuesto particularmente los derivados trialcohilsustituidos por ejemplo el 2.6 di-terc. butil.4. metilfenol (patente de Estados Unidos 2.625.491).

15 Entre los compuestos bisfenólicos alcohilsustituidos se ha descrito, en particular, el empleo de los sulfuros de dialcohol fenoles, por ejemplo el 4.4' tiobis (3. metil.6. terc. butilfenol) (patente de Estados Unidos 2.364.338).

20 Otros compuestos bisfenólicos, de estructura análoga, cuyo empleo ha sido igualmente propuesto, son el 4.4' butilideno bis(3. metil.6. terc. butilfenol) y el 2.2' metileno bis(4. etil.6. terc. butilfenol).

25 Finalmente, se ha descrito la estabilización de las poliolefinas preparadas en presencia de catalizadores de dos constituyentes, incorporándoles una cierta cantidad de una triarilfosfina (patente francesa 1.228.779).

30 La solicitante ha comprobado que el efecto estabilizante de los antioxidantes utilizados variaba fuertemente según el tipo de polietileno al cual se añadía, es decir, según el sistema catalítico utilizado durante la pe-



limerización del etileno.

Se comprueba en efecto que los estabilizantes
constituídos por compuestos mono- o bis fenólicos alcohol
sustituídos, tales como el 4.4'-tiobis(3-metil-6-butil-
5 terc fenil), que convienen para la estabilización de las
poliolefinas preparadas en presencia de catalizadores al
óxido de cromo, dan resultados mediocres cuando se utili-
zan para la estabilización del polietileno obtenido en
presencia del catalizador ternario. Se comprueba en este
10 caso que el polietileno toma un color parduzco muy pronun-
ciado.

Igualmente, la incorporación de una triarilfosfi-
na, en cantidades variables, al polietileno preparado por
un catalizador ternario, no permite estabilizar el políme-
15 ro de manera satisfactoria. Se observa, por ejemplo, que
en este caso, el período de inducción que precede a los
fenómenos de degradación por oscilación es, como máximo,
duplicado, mientras que en el caso de estabilizantes efi-
caces puede ser cien veces mayor.

La solicitante ha puesto a punto una fórmula de
20 estabilización con varios constituyentes que se revela
muy eficaz para la estabilización del polietileno prepara-
do en presencia del catalizador ternario. En esta fórmula
los efectos respectivos de los constituyentes van acompa-
ñados de un efecto sinérgico.
25

El procedimiento aplicable a la estabilización del
polietileno preparado en presencia de un catalizador com-
plejo constituído a) por un metal, un hidruro o un com-
puesto organometálico de metales de los grupos IV^a, V^a y
30 VI^a de la tabla periódica, b) de un compuesto mineral de

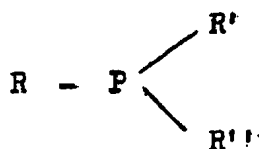
285796



un metal polivalente que presenta por lo menos tres valen-
 cias y e) de halogenuro de un elemento de los grupos IIIa
 o Va, consiste en añadir al polietileno una composición
 estabilizante que comprende por lo menos dos constituyen-
 5 tes de los cuales el primero es una triarilfosfina y el
 segundo un compuesto mono- o bis fenólico alcohilsustitui-
 do.

El efecto sorprendente del presente invento resi-
 de en el hecho de que la composición reivindicada provoca
 10 una estabilización eficaz del polietileno preparado por
 el catalizador ternario, mientras que cada uno de los dos
 constituyentes principales utilizados separadamente da re-
 sultados muy mediocres.

Las triarilfosfinas son derivados orgánicos del
 15 fósforo, de fórmula general



20 en la cual los grupos R, R' y R'' son radicales aromáticos
 monovalentes semejantes o diferentes, por ejemplo los ra-
 dicales fenilo, naftilo, entracilo o sus derivados alco-
 hilosustituídos correspondientes.

Una triarilfosfina preferida es la trifenilfosfi-
 25 na.

Entre los compuestos mono- o bisfenólicos alcohil-
 sustituídos que pueden ser utilizados conforme al invento,
 se prefiere el 4.4'tiobis(3.metil.6.terc.butilfenol), el
 4.4'. , butileno bis (3.metil.6.terc.butilfenol), el
 30 2.2'metileno bis(4.etil.6.terc.butilfenol) y el 2.6. diterc.



butil.4.metilfenol.

5 En ciertos casos, se puede aumentar todavía el efecto estabilizante de la composición añadiendo a la triarilfosfina y al compuesto mono-o bisfenólico alcohol sustituido estabilizantes conocidos, por ejemplo hidracina y/o estearato de calcio.

10 Una composición estabilizante preferida está constituida por triarilfosfina, un compuesto mono-o bisfenólico alcohol sustituido, hidracina y estearato de calcio. Se utiliza en general tal composición añadiendo a 1.000 gr. de polietileno de 0,1 a 1 gr. de triarilfosfina, de 0,1 a 0,5 gr. del compuesto mono-o bisfenólico alcohol sustituido, de 0,1 a 0,5 gr de hidracina y de 0,1 a 0,5 gr de estearato de calcio.

15 Una composición particularmente eficaz está constituida, para 1.000 gr de polietileno, por de 0,1 a 1 gr de trifenilfosfina, de 0,1 a 0,5 gr de 4.4' tiobis(3.metil.6.terc.butilfenol), de 0,1 a 0,5 gr de hidracina y de 0,1 a 0,5 gr de estearato de calcio.

20 La composición puede ser incorporada al polímero de una manera conocida en sí, por ejemplo impregnando el polímero en polvo o en grano con una solución de la composición estabilizante. La impregnación puede ser realizada, o bien en un mezclador o un molino donde el disolvente es evaporado, o bien por calandado sobre cilindros calentados o por extrusión de una mezcla del polímero y de la composición estabilizante.

25 Según el ciclo de depuración que se le hace sufrir, el polietileno a estabilizar contiene todavía cantidades más o menos grandes de residuos del catalizador ter



nario. Estas cantidades pueden variar de 0,05 a 0,4 gr de residuos metálicos por kgr. de polietileno. Se pone de manifiesto que estos residuos catalíticos tienen una gran influencia sobre la estabilidad del polímero. En general, un polímero mal depurado, es decir, que contiene todavía cantidades bastante importantes de compuestos metálicos, tiene tendencia a alterarse y a degradarse más rápidamente que un polímero prácticamente puro.

La cantidad de estabilizante a añadir al polímero variará por consiguiente en función del grado de depuración de este último.

En el caso del presente invento, el grado de depuración del polietileno influirá no solo en la cantidad global de la composición estabilizante a añadir, sino igualmente en la constitución interna cualitativa y cuantitativa de ésta.

Se puede definir cual será la composición estabilizante que dará los mejores resultados para un tipo de polietileno definido, sometiendo muestras estabilizadas a ciertas pruebas que permiten, en muy poco tiempo, estimar la estabilidad a largo plazo de estas muestras.

Por ejemplo, se pueden someter las muestras a una prueba de absorción de oxígeno a 180°C. Esta prueba descansa sobre la comprobación de que cuando el polietileno sufre una degradación a temperatura elevada en presencia de aire, se produce una absorción de oxígeno. Esta tiene lugar en el momento en que la muestra de polímero comienza a degradarse. Se puede medir la duración del período de inducción que precede al comienzo de la degradación. Cuanto más larga sea ésta, más satisfactoria será la esta



bilidad de la muestra. Se puede apreciar por consiguiente la calidad de diversas composiciones estabilizantes añadidas al polímero comparando los períodos de inducción respectivos que están expresados por convenio en minutos. El principio de esta prueba ha sido descrito por Meltzer, Kelley y Goldey (J. Appl. Pol. Sci. 1960, III 7, p. 84).

Se puede apreciar igualmente la estabilidad térmica de una muestra de polímero sometiéndola a un análisis térmico diferencial. El examen del diagrama obtenido por este análisis permite determinar la temperatura correspondiente al comienzo del fenómeno exotérmico de degradación.

Finalmente, para apreciar el aumento de coloración que acompaña a la degradación de un polímero, es preciso someterse a un método arbitrario: se moldean por inyección, a 250°C, plaquitas de polietileno, de 3 mm. de espesor, cuya coloración se determina por comparación con una escala de referencia. En esta escala, el término 0 indica una muestra blanca, el término 5 una muestra de color parduzco y los otros términos colores intermedios.

Los ejemplos que siguen, sin ser limitativos, harán comprender mejor el espíritu y el objeto del presente invento.

Ejemplo 1

Se ha efectuado la polimerización del etileno, en suspensión en el hexano a 75°C, en presencia de un catalizador ternario de composición $TiCl_4-Sn(C_4H_9)_4-AlCl_3$. El polímero obtenido, después de haber sufrido un ciclo de depuración, contiene 0,30 gr/kgr de residuos catalíticos y tiene una viscosidad inherente medida a 160°C en la tetra

285796



lina y expresada en decilitros por gramo de 2,80. El polietileno ha sido dividido en 8 muestras. A 7 muestras del polimero reducido al estado de polvo, se han incorporado composiciones estabilizantes diferentes. Las muestras han sido sometidas luego a las tres pruebas que han sido descritas y que han permitido para cada una de ellas definir el período de inducción, la temperatura de comienzo y la coloración.

Los resultados de las ocho pruebas han sido recogidos en la tabla I siguiente, en la cual las composiciones han sido calculadas para 1.000 gr. de polimero.

TABLA I

	Prueba. ns.	1	2	3	4	5	6	7	8
Composición gr/kg de po- lifenileno	4.4'tio bis(3.metil.6.terc. butilfenil)	-	0,2	0,2	-	0,2	0,4	-	-
	4.4'butilideno bis(3.6.terc. butilfenil)	-	-	-	-	-	-	0,2	0,2
	trifenilfosfina	-	-	-	0,2	0,2	0,5	-	0,2
	estearato de Ca	-	-	0,5	-	0,2	0,1	-	0,2
	hidracina	-	-	-	-	-	-	0,5	-
Período de inducción	< 5	42	40	< 5	132	107	20	54	
Ta de comienzo de degradación	185	210	212	182	213	218	201	207	
Coloración	2	5	5	3	3	1	4	3	



285796



Estas pruebas demuestran que la utilización del 4.4'tio bis(3.metil.6.terc.butilfenol) aumenta ligeramente la estabilidad del polímero pero provoca una coloración inadmisibile. La incorporación suplementaria de este rato de calcio no modifica prácticamente los efectos. La trifemilfosfina utilizada sola tiene un efecto estabilizante prácticamente nulo, mientras que unida al 4.4'tio bis(3.metil.6.terc.butilfenol), provoca un efecto estabilizante sinérgico que era imprevisible y que se revela particularmente eficaz. Finalmente, la hidracina añadida a la composición ternaria permite reducir muy sensiblemente la coloración del polietileno. Las pruebas 7 y 8 muestran que el 4.4'butilideno bis(3.metil.6.terc.butilfenol) tienen los mismos efectos que el 4.4'tiobis(3.metil.6.terc.butilfenol).

Ejemplo 2

Se ha polimerizado el etileno en presencia del mismo catalizador pero a la temperatura de 80°C. Después de la depuración, el polímero contiene 0,32 gr./kgr. de residuos catalíticos y tiene una viscosidad inherente de 2,30. Como en el ejemplo 1, se someten muestras estabilizadas de polímero a las tres pruebas ya descritas. Los resultados se recogen en la tabla II en la cual las composiciones han sido calculadas para 1.000 gr de polímero.

28573

TABLA II

Prueba número		1	2	3	4	5	6	7
Composición gr/kg de polietileno	4.4' tiobis(3.metil.6.terc.butil fenol)	-	0,2	-	-	0,2	0,2	0,4
	trifenilfosfina	-	-	1,0	2,0	-	0,2	0,5
	estearato de Ca	-	-	-	-	0,2	0,2	0,1
	hidracina	-	-	-	-	-	-	0,5
Período de inducción	< 5	53	< 5	< 5	45	98	105	
T ₉ de comienzo de degradación	185	208	203	210	213	212	222	
Coloración	3	5	3	2	4	3	1	



285796



El examen de los resultados muestra que de manera general se pueden sacar conclusiones idénticas a las del ejemplo 1.

Ejemplo 3

5

10

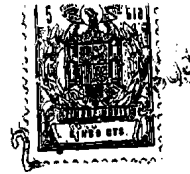
15

Se polimeriza el etileno a 80°C en presencia de un catalizador ternario idéntico al descrito en el ejemplo 1. Se hace sufrir al polímero un ciclo de depuración que permite llevar su contenido en residuos catalíticos a 0,05 gr/kg. Este polietileno, que tiene una viscosidad inherente de 2,20, se divide en 16 muestras de las cuales 15 son estabilizadas por medio de diversas composiciones. Después de haberles hecho sufrir las tres pruebas ya descritas, se comparan las propiedades estabilizantes de las composiciones empleadas. Los resultados figuran en la tabla III en la cual las composiciones han sido calculadas para 1.000 gr. de polímero.

TABLA III

Prueba número	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
Composi- ción gr/ kgr de polietil- eno	2.6.diterc. butil.4.me- tilfenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,2	
	2.2' metileno bis(4.etil. 6.terc.butilfenol)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	0,5	-	-	
	2.4' butilideno bis (3. metil.6.terc.butilfenol)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	0,5	-	-	-	-	
	4.4' tiobis(3.metil.6. terc.butilfenol)	-	0,5	-	-	-	0,2	0,2	0,5	0,2	0,4	-	-	-	-	-	
	trifenilfosfina	-	-	-	0,5	1,0	-	-	0,5	0,5	1,0	-	0,5	-	0,5	-	0,5
	estearato de Ca	-	-	0,5	-	-	-	0,1	-	0,2	0,1	-	0,2	-	0,2	-	0,1
hidracina	-	-	-	-	-	0,5	0,5	-	0,5	0,5	-	0,5	-	0,5	-	0,5	
Período de inducción min.	<5	102	<5	<5	10	98	94	302	301	430	80	184	60	92	12	50	
Ts de comienzo de degradación sC.	186	223	185	192	205	-	-	220	220	231	203	220	-	221	-	-	
Coloración	0	3	2	1	1	2	1	3	0	0	2	2	3	1	2	0	





Los resultados recogidos en esta tabla confirman las conclusiones a las cuales conducen los ejemplos I y II. Se comprueba que en el caso de la estabilización de polietileno preparado en presencia del catalizador ternario, el 4.4' tiobis (3.metil.6. terc.butilfenol) y la trifenilfosfina, utilizados solos, dan resultados mediocres. Uno aumenta la coloración del polímero, y el otro tiene un efecto estabilizante prácticamente nulo. Por el contrario, su utilización simultánea confiere una gran estabilidad sin mejorar la coloración (prueba 8). Además, en el caso del empleo de las composiciones que contienen a la vez 4.4' tiobis (3.metil.6. terc.butilfenol), trifenilfosfina, estearato de calcio e hidracina (pruebas 9 y 10) una dosificación juiciosa de estos constituyentes permite alcanzar resultados completamente notables (prueba 10).

Finalmente, las pruebas 11 a 16 muestran que todos los compuestos mono- o bisfenólicos alcohilsustituidos, que han sido empleados según el invento, reaccionan de la misma manera, en grados diversos.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Bélgica, el 21 de Mayo de 1962, bajo el número 493.286, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

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:

5 1.- Procedimiento para la estabilización del polietileno preparado en presencia de un catalizador complejo constituido por un metal, un hidruro o un compuesto organo-metálico de los metales de los grupos IV, V y VI de la tabla periódica; por un compuesto mineral de un metal polivalente que presenta por lo menos 3 valencias; y por un halogenuro de un elemento de los grupos III o V, caracterizado porque se añade al polietileno una composición estabilizadora que comprende por lo menos dos constituyentes, el primero de los cuales es una triarilfosfina y el segundo un compuesto mono- o bis-fenólico alcohol-sustituido.

15 2.- Un procedimiento según el punto 1, caracterizada porque la composición estabilizadora está constituida por una triarilfosfina, un compuesto mono- o bis-fenólico alcohol-sustituido, hidrazina y/o estearato de calcio.

20 3.- Un procedimiento según el punto 1, caracterizada porque el compuesto mono- o bis-fenólico alcohol-sustituido se elige entre el 4,4'-tiobis(3-metil-6-butilo terc.-fenol), 4,4'-butilideno bis(3-metil-6-butilo terc. fenol), 2,2'-metileno bis(4-etil-6-butilo terc. fenol) y 2,6-butilo-diterc.-4-metilfenol.

25 4.- Un procedimiento según el punto 1, caracterizada porque a 1000 gramos de polietileno se añaden de 0,1 a un gramo de trifenilfosfina, 0,1 a 0,5 g. de 4,4'-tiobis(3-metil-6-butilo terc. fenol), 0,1 a 0,5 g de hidrazina y 0,1 a 0,5 g de estearato de calcio.

30 5.- Un procedimiento para la estabilización de po



lietileno.

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

5 * Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

21 MAY. 1963

Alberto de Alarcón
[Handwritten signature]

285796