

26 ABR. 1963

P.24.284



Nº 61.102
M.S.Serial nº 179.768
Case 8.647 -F

285893

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 9 de marzo de 1963, con el nº 285.893

en

E S P A Ñ A

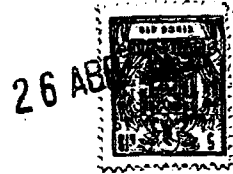
por **VEINTE** años

a nombre de **THE DOW CHEMICAL COMPANY**, entidad norteamericana
establecida en Midland, Michigan, Estados Unidos de América
por:

**"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE COPOLIMEROS
DE ETILENO"**

Este invento se refiere a copolímeros de etileno, a
un método para la preparación de los copolímeros y a artículos
formados preparados a partir de los mismos.

Se conocen copolímeros de etileno de los cuales pue-
5 den producirse películas claras con poco velo. Se conocen
otros copolímeros de etileno a partir de los cuales pueden
obtenerse películas con elevada resistencia al impacto.
Puede disponerse además de otros copolímeros, partiendo de
los cuales pueden obtenerse películas con mucho brillo. Sin
10 embargo, existe la necesidad de disponer de un producto



polímero que presente la totalidad de estas propiedades ventajosas.

De acuerdo con el presente invento, puede disponerse ahora de productos polímeros útiles para extrusión, moldeo o estirado para obtener artículos formados que tienen una gran claridad óptica, mucho brillo, poco velo y gran resistencia al impacto. Estos nuevos productos polímeros están constituidos por la mezcla interpolimerizada de etileno, una olefina alfa-insaturada y un éster etilénicamente insaturado de un ácido monobásico alcanoico bajo, o contienen dicha mezcla. Los terpolímeros figuran entre los productos polímeros más convenientes del invento, y particularmente los terpolímeros obtenidos por interpolimerización de una mezcla de monómeros que contiene de 45 a 98,9% en peso de etileno, de 0,1 a 10% en peso de la olefina alfa-insaturada, y de 1 a 45% en peso del éster etilénicamente insaturado del ácido monobásico alcanoico bajo. Los productos más preferidos del invento son terpolímeros que contienen de 0,2 a 2% en peso de propileno interpolimerizado, de 2 a 30% en peso de acetato de vinilo interpolimerizado, y el resto de etileno interpolimerizado.

Entre las olefinas alfa-insaturadas que pueden usarse están: propileno, 1-buteno, isobuteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno y 1-octadeceno.

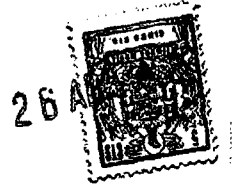
Son ésteres etilénicamente insaturados representativos los ésteres vinílicos de ácidos monobásicos alcanoicos bajos, por ejemplo, formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, n-butilato de vinilo e isobutirato de vinilo.



Los terpolímeros de este invento pueden prepararse convenientemente polimerizando mezclas de los monómeros correspondientes, empleando monómeros de calidad de polimerización y aparatos, procedimientos, y condiciones de acuerdo con la técnica conocida para la polimerización de alta presión de etileno. Por ejemplo, puede realizarse la polimerización en reactores de autoclave o tubulares a presiones de 1.020 a 2.370 atmósferas, o más, y a temperaturas de 149° a 288° C., empleando catalizadores de polimerización, tales como (a) catalizadores de tipo peroxigenado o (b) oxígeno, o mezclas de (a) y (b), así como otros materiales productores de radical libre, por ejemplo los azo-catalizadores y otros bien conocidos en esta técnica. Son ejemplos de los catalizadores de tipo peroxigenado: peróxido dietílico, peróxido de hidrógeno, ácido persuccínico, peróxido de lauroilo, peróxido de tetrahidronaftaleno, persulfatos, perboratos y percarbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos y de amonio. Dichos catalizadores se emplean en cantidades de 5 a 2.000 p.p.m. (calculadas como oxígeno).

Como es sabido, el límite superior de presión está determinado por la resistencia mecánica del reactor y de las bombas. En la práctica de este invento se aplican las mismas relaciones que en las técnicas conocidas antes de ahora para la polimerización de etileno, es decir, que la presión más elevada conduce a pesos moleculares más altos y mayores conversiones. La polimerización se lleva a cabo preferiblemente en ausencia de agua y de disolventes inertes, pero, si se desea, puede añadirse agua y disolvente inerte.

Los terpolímeros de este invento pueden



7
5
intervenir en composiciones con aditivos y modificadores
corrientes útiles en la técnica de los plásticos de resina,
por ejemplo, antioxidantes y estabilizadores, agentes anties-
táticos, agentes antibloqueo, agentes deslizantes y colo-
rantes.

10
Los productos de que puede disponerse gracias
a este invento encuentran aplicación particular en los di-
versos mercados conocidos en los que se emplean películas
claras, con buena claridad óptica, alto brillo, poco velo
y mucha resistencia al impacto. Por ejemplo, la película
del Ejemplo 2 presenta excelentes propiedades ópticas y de
impacto y al mismo tiempo posee suficiente rigidez para ope-
raciones de ensacado y embalaje automáticas.

15
Aunque son particularmente útiles y convenien-
tes en forma de películas delgadas, los terpolímeros de este
inventos son también útiles en artículos elaborados por mol-
deo, extrusión y otros métodos.

Ejemplo 1

20
Se pasan por medio de una bomba etileno de
alta pureza, conteniendo 2 moles por ciento de propileno,
1,5 moles por ciento de acetato de vinilo, a un autoclave
agitado, a una presión de 1.545 K/cm² a una temperatura de
reacción de 205° C. donde se inicia la polimerización me-
diante 100 p.p.m., aproximadamente, de catalizador de pe-
25
róxido de lauroilo, durante un tiempo de contacto de
45 segundos. Los monómeros que no han reaccionado se
extraen y se devuelven al sistema, mientras que el terpo-
límero se granula a través de un extrusor. El producto
tiene las siguientes propiedades (determinadas por métodos
30
corrientes que se identifican más adelante):



	Indice de fusión	1,3
	Peso específico	0,934
	Rigidez	1,0 x 10 ⁴
5	Acetato de vinilo, peso por ciento	9,2
	Propileno, peso por ciento	0,8
	Etileno, peso por ciento por diferencia	90,0

10 Ejemplos 2, 3 y 4

Los ejemplos 2, 3 y 4 y las muestras correspondientes 2 a 4, respectivamente, designan polímeros que se prepararon a partir de mezclas de etileno, propileno, y acetato de vinilo siguiendo prácticamente el mismo procedimiento explicado en el ejemplo 1. En la Tabla 1 se dan la composición y propiedades de los terpolímeros resultantes.

Los polímeros de las muestras 2 a 4 se trabajaron para convertirlos en películas delgadas que tenían un espesor de 0,038 mm., aproximadamente, por extrusión a través de un extrusor tubular de 38 mm. y soplando bajo condiciones prácticamente idénticas a las de la técnica corriente de soplado de película. Después se determinaron las propiedades de las películas resultantes. Se reproducen en la Tabla 1.

25 Se emplearon los métodos siguientes para determinar las propiedades de los polímeros y las películas obtenidas con los mismos.

Indice de Fusión.- El índice de fusión se determinó por el método de ASTM D1238-52T.

30 Peso Específico.- El peso específico se determinó



por el método de ASTM D792-50, modificado para temperatura líquida de $25 \pm 0,2^{\circ}\text{C.}$, en vez de $23 \pm 0,1^{\circ}\text{C.}$

Rigidez.- La rigidez se midió por el método de ASTM D747-58T.

5 Propileno por ciento.- El tanto por ciento de propileno en el terpolímero se determinó sobre la base de un cálculo de balance de material.

10 Acetato de vinilo por ciento.- A concentraciones por debajo de 5 por ciento, aproximadamente, en peso, de acetato vinílico, basado sobre el peso total de polímero, se examinó una película de 0,1 mm. aproximadamente, de espesor, en la banda 1250 cm^{-1} en que se presenta la frecuencia del grupo acetato. Cuando el acetato de vinilo se encontraba en proporciones mayores de 5 por ciento en peso, aproximadamente, se examinó una película de 0,5 a 1,0
15 mm. de espesor en 3450 cm^{-1} donde se encuentra un fuerte tono de carbonilo.

20 Claridad.- El ensayo de claridad se realizó de la manera siguiente, determinándose también según se indica el valor de claridad: un estrecho rayo de luz que pasa a través de rendijas pasa por la muestra de película, midiéndose la intensidad de la luz transmitida por el voltaje engendrado en una fotocélula. La fotocélula atraviesa el rayo transmitido desde intensidad mínima, pasando
25 por intensidad máxima y volviendo luego a intensidad mínima. El voltaje de la fotocélula se registra sobre un aparato registrador patrón en forma de una de las ordenadas, en función del recorrido en la célula como otra ordenada, trazando así sobre el gráfico registrador una curva de
30 forma de campana. El aparato se ajusta y se calibra de



manera que, cuando no hay ninguna película en el soporta-
películas (transmisión en el aire), la curva de campana tiene
una altura de 22,9 cm., es decir, la intensidad máxima o
pico está 22,9 cm. por encima de la línea base (intensidad
5 mínima), y el ancho de la campana es aproximadamente 3,3
cm. cuando se mide paralelamente a la línea base y 1,27
cm. desde la línea base. Cuando el aparato está normalizado
de esta manera, las operaciones se realizan con una película
de muestra de ensayo en el soportapelículas, y la curva de
10 transmisión se dibuja para la muestra de película cuya
claridad quiere medirse. De la curva de campana resultan-
te se mide la altura (H) en pulgadas del pico (intensidad
máxima) de la campana por encima de la línea base. El
valor de H se toma como medida de la claridad de película.
15 La claridad máxima tendrá el máximo valor de H, puesto que
el rayo de luz transmitido será intenso al máximo y neto
en los bordes. La falta de claridad será evidente como
valor más bajo de H.

Brillo.- El brillo se determinó por el método de
20 ASTM D523-53T.

Velo.- El velo se midió según el método A de
ASTM D1003-52.

Impacto.- La resistencia al impacto se midió de
una manera parecida al ASTM D1709-59T. Una flecha modificada,
25 que tenía una longitud de 16,5 cm. en lugar de 11,4 cm. y
un peso de 55 gramos en lugar de 32 gramos, se dejó caer
desde 67,4 cm. en lugar de desde 66,1 cm. Se emplearon
pesos en incrementos de 20 gramos. Los cálculos se hicieron
por métodos gráficos alterados, según se describe en ASTM
30 D1709-59T.



TABLA I

Ejemplo Nº	2	3	4	
Muestra Nº	2	3	4	
5	Indice de fusión	2,8	2,2	6,1
	Peso Específico	0,925	0,927	0,936
	Rigidez (por 10 ⁻⁴ Kg/cm ²)	0,11	0,07	0,03
10	Propileno en el polímero, %	1,5	0,5	0,2
	Acetato vinílico en el polímero, %	5,8	13,6	25,5
	Película; espesor de 0,038 mm.			
	Claridad	6.6	6.0	7.4
15	Brillo	94	(a)	100+
	Velo, %	3.5	(a)	1.6
	Impacto, gr.	140	340+	200 +

(a) No determinado.

20 Partiendo de estos y de otros datos, se encuentra que se consiguen resultados ventajosos en películas delgadas que tienen mucha claridad óptica, alto brillo, poco velo y mucha resistencia al impacto, en terpolímeros que contienen de 0,1 a 10 por ciento en peso, y preferiblemente de 0,2 a 2 por ciento en peso de propileno; de 1 a 45, preferiblemente de 2 a 30, por ciento en peso de acetato vinílico; y de 45 a 98,9, preferiblemente 68 a 97,8 por ciento en peso, es decir, el resto, de etileno.

25 Esta solicitud que corresponde a la presentada en E.U.A., el día 14 de marzo de 1962, bajo el núm. 179.768, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de Gobierno Pro-

28583



piedad Industrial.

- N O T A -

5 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:

10 1.- Un procedimiento para la fabricación de copolímeros de etileno con propiedades mejoradas por la polimerización a alta presión de una mezcla monómera que contiene etileno, opcionalmente en presencia de uno o más catalizadores de polimerización en el cual la mezcla de monómeros contiene, además de etileno una olefina alfa insaturada y un ester etilénicamente insaturado de un ácido monobásico alcanoico inferior.

15 2.- Un procedimiento según el punto 1 en el cual la polimerización se lleva a cabo a presiones en la gama de 1020 a 2370 atmosferas.

20 3.- Un procedimiento según los puntos 1 ó 2 en el cual la polimerización se lleva a cabo a temperaturas en la gama de 149 a 188°C.

25 4.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 3 en el cual la polimerización se realiza en presencia de oxígeno y/o de un catalizador que contenga peroxígeno o un catalizador generador de radicales libres.

30 5.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 4 en el cual la mezcla monómera contiene de 45 a 98,9% en peso de etileno, de 0,1 a 10% en peso de la olefina alfa insaturada y de 1 a 45% en peso del ester etilénicamente insaturado de un ácido monobásico alcanoico inferior.



6.- Un procedimiento según el punto 5 en el cual la mezcla monómera contiene etileno, propileno y acetato de vinilo.

5 e 7.- Un procedimiento para la fabricación de copolímeros de etileno.

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

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

10

Madrid, 26 ABR. 1963

P.A.

Alberto de Echeburu
Alberto de Echeburu

285893

F.B.