

296018

PATENTE DE INVENCION

Case No. S-53005

296018



Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento para la producción de copolímeros de etileno".

Solicitante: NATIONAL DISTILLERS AND CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana, residente en 99 Park Avenue, New York 16, Estado de Nueva York, EE.UU. de América.

Este invento se refiere a la fabricación de copolímeros de etileno, y se relaciona especialmente con copolímeros de etileno con acetato de vinilo. Más especialmente aún, se refiere a la fabricación de copolímeros de etileno especialmente adecuados para usarse en las operaciones de empa-



296018

quetado o envoltura en general.

5 Al fabricar películas de polímeros de etileno, especialmente películas que hayan de convertirse en sacos o bolsas para víveres (productos al natural, dulces, frutos parecidos a la nuez, volatería, carne, etc.), tejidos, productos farmacéuticos y artículos para cirugía, ferretería, juguetes y similares, es importante que la película producto, tenga entre otras características, notabilísimas propiedades ópticas, o sea, la película ha de ser muy transparente, ha de hallarse libre de nebulosidades y debe tener brillo. La película además, ha de ser resistente y flexible con objeto de soportar los choques y los esfuerzos mecánicos a que los embalajes o envolturas de la misma se verán sometidos. Es conveniente también que la resina de la que se produce la película tenga buenas cualidades para su trabajo, por ejemplo, un elevado índice de estiraje y una buena facilidad de cerrarse por la acción del calor.

10

15

Es sabido que el etileno puede polimerizarse con acetato de vinilo. En general, sin embargo, para obtener esta clase de polímeros han resultado precisas condiciones especiales de síntesis o equipos especiales para el tratamiento.

20

Un objeto de este invento consiste en eliminar estos inconvenientes de la técnica anterior, a fin de obtener copolímeros de etileno y acetato de vinilo.

25

Otro objeto de este invento consiste en proporcionar un procedimiento por medio del cual puede obtenerse un producto, copolímero de polietileno, utilizando los aparatos y las técnicas ya aplicadas comercialmente, para la obtención en gran escala del polietileno.

30

296018



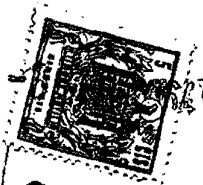
Otro objeto de este invento es facilitar una combinación de reactivos, condiciones de reacción y sustancias que en ella influyan, que en un proceso a presión elevada, dé resultados muy distintos de los anteriormente logrados en la polimerización a alta presión.

Otros objetos y ventajas adicionales resultarán evidentes de la descripción detallada siguiente:

Se ha comprobado que una resina producto dotada de una nueva combinación de propiedades que la hacen especialmente indicada para utilizarse en el moldeo o en la preparación de una película destinada a la envoltura, puede prepararse sometiendo etileno en mezcla con una pequeña cantidad, - por ejemplo entre 1 y 50% en peso con respecto al etileno - de acetato de vinilo como comonomero para condiciones de polimerización elegidas de temperatura elevada y alta presión en presencia de un catalizador adecuado y de un porta-catalizador apropiado.

El copolímero resultante tiene una densidad de alrededor de 0,916 a 1 aproximadamente y buenas propiedades de tratamiento y mecánicas. El copolímero puede convertirse en un producto que tiene mayor influjo por la acción del dardo, un factor de fricción superior, una mayor elongación y una resistencia a la tensión más elevada así como valores de resistencia a los esfuerzos de agrietamiento, junto con una menor resistencia a la tensión de relajamiento, módulo, rigidez torsional y punto de reblandecimiento de Vicat.

Los copolímeros obtenidos de acuerdo con este invento, han adquirido por tanto propiedades mecánicas aumentadas, sin efecto perjudicial en sus propiedades físicas, y esto los hace especialmente aplicables para utilizarse en



296018

el moldeo y en la obtención de películas por extrusión. Por ejemplo, el producto es una resina de fácil manejo y de buenas condiciones de trabajo. Dado que las características de fluencia de la resina son excelentes, pueden obtenerse partiendo de la misma, películas de buena resistencia al choque a elevados ritmos de producción. Cuando se utilizan aditivos convencionales, la película puede admitir la impresión de modo excelente; puede manejarse sin dificultad en la maquinaria automática para la fabricación de sacos, bolsas y embalajes, y los sacos y bolsas obtenidos de estas películas, pueden amontonarse sin unirse unas con otras, se llenan con facilidad y se cierran fácilmente y con seguridad. Los aditivos adecuados son compuestos tales como, por ejemplo, amidas saturadas para el control del deslizamiento y el comportamiento con respecto a la adherencia.

La cantidad de comonomero usada, puede variar desde alrededor de 1 a 50% en peso aproximadamente, sobre la base del etileno introducido, con preferencia, desde 5 a 25% en peso aproximadamente es lo que se acostumbra a usar.

El catalizador elegido para el procedimiento a que este invento se refiere, puede ser cualquier catalizador de copolimerización del etileno adecuado para utilizarse en las condiciones de reacción acostumbradas en este caso. Son especialmente adecuados: el perpivalato de t-butilo, perbenzoato de t-butilo, peróxido de dilauraoilo, peracetato de t-butilo, peróxido de t-butilo y otros compuestos de actividad comparablemente libre de radicales y mezclas de los mismos.

La cantidad de catalizador que se uti-

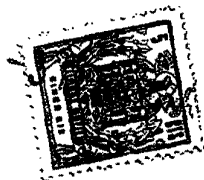


296018

liza, puede variar entre amplios límites desde 0,001 hasta 5 % en peso aproximadamente sobre la base del etileno introducido. El catalizador puede utilizarse sólo o en presencia de un porta-catalizador, o sea, un líquido inerte, disolvente o diluyente tal como, por ejemplo, benceno, hidrocarburo, tales como aceites minerales, kerosenos, hidrocarburos saturados y similares y mezclas de los mismos. La cantidad de porta-catalizador puede variar desde 0 a 100% en peso aproximadamente sobre la base de la solución de catalizador y, con preferencia se emplea en una cantidad comprendida entre 80 y 99 %.

El procedimiento de este invento, si se desea, puede aplicarse, con cualquiera de los muchos agentes adecuados como agentes de transferencia de cadenas en la polimerización del etileno. Las sustancias tales como hidrógeno, propano, ciclohexano e isobutano, son especialmente adecuadas, pero pueden usarse otras, tales como las siguientes: tetracloruro de carbono, cloroformo, hexacloroetano, ácidos carboxílicos saturados halogenos y sus ésteres, aldehídos, ésteres alquílicos de oxácidos inorgánicos de azufre, fósforo y silicio, mercaptanes y similares. Estos agentes poseen la posibilidad de controlar el peso molecular de los copolímeros en reacciones a presión elevada.

Como antes se indicó, el procedimiento de acuerdo con este invento se aplica en condiciones utilizadas en la polimerización de etileno a presión elevada, para preparar polímeros de alto peso molecular. En general el etileno admitido con el comonomero se comprime por compresores de etapas múltiples, hasta la presión de trabajo en el reactor de polimerización. El catalizador, con o sin



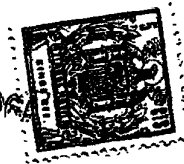
295018

un porta-catalizador y con otros aditivos, si se desea, tales como, por ejemplo, hasta alrededor del 5% en peso sobre la base del catalizador, de un antioxidante, se inyectan en la tubería de entrada del etileno. En el reactor de polimerización, el etileno y el comonomero se polimerizan para formar un copolímero semi-sólido sometido a presión dentro del orden de 1.050 a 3.450 kg/cm². aproximadamente y, con preferencia, alrededor de 1.400 a 2.300 kg/cm² y a temperaturas comprendidas entre 93,3 y 260°C. y con preferencia alrededor de 121 a 232°C. El copolímero producto y el gas no reaccionado, se hacen pasar luego a través de válvulas de reducción de presión al interior de separadores de gas que pueden ser uno o más en serie. El gas sin reaccionar se separa y se hace circular de nuevo si se desea, para que pase a la tubería de entrada de etileno. El copolímero producto que permanece en el separador de gas final, se somete a extrusión, se enfría a la temperatura ambiente y se somete a las etapas de tratamientos convencionales de terminado, tales como el corte, la trituración, el nuevo tratamiento, la mezcla, el tratamiento en mezclador Bambury o similares.

Para obtener el copolímero producto, es esencial que la presión sea del orden de 1.050 a 3.450 kg/cm² y que la temperatura esté comprendida entre 93,3 y 260°C. aproximadamente. Si la presión es apreciablemente inferior a 1.050 kg/cm² o apreciablemente superior a 3.150 kg/cm² o si la temperatura es sencillamente inferior a 93,3°C o sencillamente superior a 260°C, el copolímero resultante no tiene la combinación de propiedades deseada.

296018

-3 FEB 1962



5 La relativa facilidad con que este proceso de polimerización puede aplicarse, constituye una ventaja evidente. Como anteriormente se indicó, no hay necesidad de emplear equipo especial ni técnicas de reacción determinadas para poner en práctica el método a que este invento se refiere. Pueden utilizarse procedimientos de etapa única o de etapas múltiples, y la polimerización puede llevarse a la práctica como polimerización masiva o en presencia de disolventes tales como benceno, o de dispersantes, por ejemplo el agua. La presión alcanzada puede lograrse como es corriente, sometiendo el reactor a presión en el grado deseado, con etileno. Se comprenderá que los procedimientos corrientes de recuperación de polímeros son aplicables al método de este invento; por ejemplo, el etileno y el comonomero sin reaccionar pueden separarse del copolímero fundido, en un recipiente en el que la temperatura sea esencialmente la de reacción, y la presión se reduce a 1/10 aproximadamente de la de reacción. La presión del copolímero puede reducirse más aún hasta alrededor de 20 0 a $0,07 \text{ kg/cm}^2$ y el copolímero fundido puede someterse a continuación a extrusión, enfriarse y nodulizarse.

25 El copolímero de este invento puede moldearse o convertirse en una película por cualquier procedimiento conveniente. La película puede insuflarse, depositarse plana o moldearse. Pueden prepararse películas de espesores variables desde 0,5 milésimas de pulgada, adecuadas para usarse como envoltura para prendas de vestir, hasta alrededor de 10 milésimas de pulgada, apropiadas para usarse como lonas.

30 Los copolímeros de este invento pueden usar-



296618

se tambien para mejorar las propiedades de ceras tales como las derivadas del petr6leo, microcristalinas o paraf6nicas; ceras sint6ticas, etc. Estas composiciones se espera que ofrezcan propiedades 6nicas de rigidez, resistencia a la rozadura, resistencia adhesiva, ductilidad, brillo o lustre, oposici6n al ser atravesadas por el vapor de agua, y buenas condiciones de trabajo. La cantidad de cop6l6mero de etileno/ac6tato de vinilo, mezclada con la cera puede variar entre 6mplios l6mites de tal modo que estas composiciones resultan 6tiles, por ejemplo, como revestimientos, por ejemplo para papel, cart6n, tela, fibra, panes met6licos delgados, pl6sticos tales como poliolefinas, forros de alfombras y similares; piezas moldeadas tales como recipientes moldcados para v6veres, recipientes para desechar, etc.; laminados, tales como los obtenidos por adherencias de varias capas entre s6 tales como aluminio a celof6n, aluminio a poliolefinas tales como polipropileno, etc.

Si se desea, los cop6l6meros de este invento pueden utilizarse en forma finamente dividida, o sea, en la que el cop6l6mero tiene un tama6o medio inferior al de los que pasan por el tamiz de 10 mallas. El material finamente dividido o pulverizado, puede usarse, por ejemplo en forma seca o 6rida, para revestir art6culos por inmersi6n en una capa est6tica o fluidizada, cubriendolos por medio de polvos y aplic6ndo estos por pulverizaci6n o rociado, y por pulverizaci6n en llama. En forma dispersada, los polvos pueden aplicarse como revestimientos mediante rodillos, pulverizaci6n o rociado, revistiendo con barro, y por inmersi6n a una variedad de sustancias de base o apoyo. El polvo pue

-3 FEB 40



- 9 -

296018

de espumarse también y/o puede utilizarse en las técnicas de pulvi-moldeo; como aditivo en la pulpa para papel; como agente de soltura de los moldes en la industria del caucho; como aditivo para ceras, pinturas o pulimentos; como trabazón para telas no tejidas y similares. El material finamente dividido puede prepararse por desintegración mecánica, por técnicas de solución o dispersión o de cualquier otro modo conveniente.

La cantidad de acetato de vinilo en el copolímero puede variar entre amplios límites, según la aplicación deseada. Si por ejemplo, el copolímero ha de utilizarse en forma de película, puede contener alrededor de 2 a 5% en peso de acetato de vinilo; en forma finamente dividida para juguetes o forro de alfombras, alrededor de 7 a 15% en peso, y en mezclas para ceras, alrededor de 20 a 30 % en peso.

Este invento se comprenderá más completamente haciendo referencia a los ejemplos siguientes que no tienen más valor que el aclaratorio y no se destinan a limitar el alcance de aquel, excepto en cuanto esté indicado por las reivindicaciones adjuntas. Salvo indicación en contrario, todas las partes son ponderales.

La densidad del producto se determina en g/cc. por un método hidrostático, o sea, pesando una muestra del copolímero a 23°C, primero en aire y luego en keroseno. (Método de Ensayo D792-60T de la ASTM).

El índice de fusión describe el comportamiento de la circulación de un producto a una temperatura especificada y sometido a una presión indicada. Se determina en este caso (Método de Ensayo D1238-57T, de la



296618

ASTM), midiendo las condiciones de circulación expresadas en g/10 minutos, al someterse a extrusión a través de un orificio de 0,0825 pulgada de diámetro y 0,315 pulgada de longitud, bajo una presión de 3,2 kg/cm² a 190°C.

5

Resistencia al impacto o dureza, se mide por la penetración en el ensayo (Método de Ensayo D1709-59T de la ASTM) en el que se deja caer un dardo sobre una lámina sujeta y tensada del material a ensayar. El dardo está constituido por una semi-esfera plástica, de 1-1/2 pulgadas en el extremo de una corta varilla que puede cargarse con pesos amovibles. El punto de fallo del 50% de la muestra, como expresión de esta resistencia al impacto, se determina trazando la curva representativa del porcentaje de fallos de cada serie con respecto al peso en gramos.

10

15

La resistencia al desgarre para una fuerza rápida de cizalladura, se mide con el aparato de ensayo al desgarre de Elmendorf, de acuerdo con el método de ensayo D639-44 de la ASTM. La parte móvil de la máquina es un péndulo de oscilación libre inicialmente mantenido en una posición elevada, con medios para desprenderlo instantáneamente. El aparato citado determina la fuerza necesaria para propagar una desgarradura a lo largo de una muestra de película normalizada, rasgada según las especificaciones, en una proporción rápida de cizalladura.

20

25

La película se sostiene entre un sujetador fijo y otro móvil sostenido en el péndulo. El trabajo, en gramos-centímetro, realizado por el péndulo al desgarrar la muestra, se lee en una escala del péndulo. La fuerza precisa para desgarrar la película se indica en gramos por milésima de espesor de la película.

30



296018

Resistencia al reblandecimiento es la resistencia

tensil, en libras/pulgada cuadrada de superficie de sección transversal de la muestra ensayada, en la que la inclinación de la curva de esfuerzos y deformaciones se anula por primera vez (Método de Ensayo D638-60T de la ASTM).

5

Rigidez torsional, medida de acuerdo con el método de ensayo D1043-51 de la ASTM es el valor obtenido midiendo la flexión angular que se presenta cuando la muestra se somete a un par de fuerza aplicado.

10

El punto de reblandecimiento térmico (Temperatura de reblandecimiento de Vicat) es la temperatura a la que la muestra de ensayo se reblandece demasiado para resistir esfuerzos y conservar su forma. Es la temperatura a que una aguja de extremo plano de un milímetro cuadrado de sección transversal, sometida a una carga de 1 kg. penetra 1 mm. en la muestra. La temperatura de la muestra se aumenta de modo uniforme (Método de Ensayo D1525-58T de la ASTM).

15

Resistencia a los esfuerzos de rajadura, se determina como sigue: (Método de Ensayo D1693-60T de la ASTM) Se expone a la acción de un agente de superficie activa, muestras curvadas del plástico dotadas de una imperfección controlada en una superficie. La proporción del número total de muestras que se agrietan en un tiempo dado, es lo que se observa.

25

EJEMPLO 1.- (A) Se introducen en un autoclave convencional, recipiente de reacción, mezclas de etileno con 12,5 % en peso sobre la base de etileno, de acetato de vinilo como comonomero y 0,0237 % en peso sobre la base de etileno de perivalato de t-butilo como catalizador. La temperatura en el

30



296018

interior del reactor es de 191°C aproximadamente y la presión en el mismo se mantiene a 1.400 kg/cm². La conversión lograda fué de 9,7%. Se produjo continuamente un copolímero sólido.

5

En una prensa Atlas a 149°C se prepararon placas moldeadas por compresión para ensayar las propiedades mecánicas del copolímero. Las placas se cortaron en muestras para ensayo adecuadas para usarse en aparatos convencionales para la medición de las propiedades mecánicas que se indican en la Tabla siguiente.

10

La película insuflada (1,5 milésimas de pulgada de espesor), del copolímero, se sometió a extrusión a 163°C en un aparato de extrusión Egan con una relación de 16:1 longitud/diámetro, y una relación de inflación de 2,5:1. La producción del aparato de extrusión era de unos 11,35 kg/hora. Las propiedades del producto figuran a continuación.

15

(B) Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 (A), excepto que no se utilizó comonomero. Las propiedades del homopolímero de etileno comparativo, figuran a continuación.

20

EJEMPLO 2.- (A) Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 (A) excepto que la cantidad de acetato de vinilo era de 9,28 % en peso, el catalizador era de 0,00477% en peso de perbenzoato de t-butilo, y la temperatura del reactor era de 233°C aproximadamente. La conversión lograda fué de 14,8%. Los resultados figuran a continuación.

25

(B) Se repitió el procedimiento del ejemplo 2 (A) excepto que no se utilizó comonomero. Las propiedades del etileno homopolímero se indican en la Tabla

30



296018

siguiente.

EJEMPLO 3.- Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 (A) excepto que la cantidad de acetato de vinilo era del 3,5 % en peso, el catalizador figuraba en la proporción de 0,0404% en peso de perpivalato de t-butilo y la temperatura de reacción fué de 189°C aproximadamente. Además, se añadió ciclohexano en la proporción de 4,3 % en peso con respecto al etileno utilizado. Los resultados figuran en la Tabla siguiente.

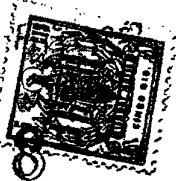
T A B L A

Resultados del Ejemplo

	1A	1B	11A	11B	111
Densidad	0.9361	0.9306	0.9205	0.9203	0.9282
Indice de fusión	7.7	8.4	3.5	2.5	9.2
Factor de fricción	>1.00	0.53	>1.00	0.87	0.58
Opacidad %	30	8.0	6.6	15	3.4
Brillo %	4.8	8.5	8.0	5.9	11
Transmitancia %	3	44	23	28	76
Desgarre Elmendorf					
MD"	125	146	57	57	109
Desgarre Elmendorf					
TD"	139	110	108	72	42
Resistencia al <u>im</u> pacto, gramos	305	51	365	103	114
Elongación %	677	105	690	453	630
Resistencia a la tensión, kg/cm ²	2,240	1.420	1.780	1.520	1.760
Resistencia al re lajamiento kg/cm ²	No	1.950	920	1.700	1.090
Módulo kg/cm ²	8,000	38,500	10,400	21,300	16,400
Rigidez torsio- nal kg/cm ²	8,400	66,500	8.800	34,800	16,500
Fragilidad a baja temperatura °C pa ra F50	<-76	<-76	<-76	<-76	<-71

10

296010



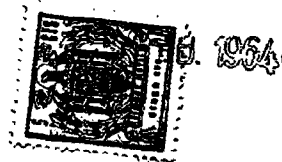
T A B L A

Resultados del Ejemplo

	1A	1B	11A	11B	111
Esfuerzos de rajadura	17.5	<0.25	>48	>0.33	<0.25
5 Punto de reblandecimiento de Vicat °C	60.9	106.4	75.0	97.6	89.6
Concentración de acetato de vinilo en el polímero producto %	5.3	0	6.6	0	1.7
10 MD" Dirección de la máquina					
TD" Dirección transversal					

Como puede verse en los datos de la Tabla, los copolímeros de este invento son superiores, en propiedades mecánicas, a los homopolímeros comparativos de etileno preparados en las mismas condiciones de reacción. Los copolímeros, en general, tienen mayor resistencia al impacto, menores puntos de reblandecimiento, menor rigidez, mayor resistencia a los esfuerzos de agrietamiento, elongación más elevada, resistencia superior a la tensión, tensión inferior de relajamiento y módulo inferior. Algunos de los copolímeros tienen propiedades ópticas mejoradas.

Aunque en los párrafos anteriores se describen sólo un número limitado de aplicaciones del procedimiento de este invento, es posible producir otros materiales sin separarse del concepto inventivo especificado anteriormente.



N O T A 296018

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indica-
das son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuan-
to no alteren su principio fundamental. También se hace
constar que el invento corresponde a una solicitud de pa-
tente presentada en EE.UU. de América con fecha 5 de febre-
ro de 1963 bajo nº 256.237, accogiéndose por lo tanto, a
10 los beneficios que conceden los convenios internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referi-
do invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: " Procedimiento para la producción de copolímeros de etileno"; caracterizándose por lo siguien-
te:

15 1ª.- Procedimiento para la producción de copolímeros de etileno, especialmente para la copolimeriza-
ción de etileno y acetato de vinilo, caracterizado por ha-
cer reaccionar una mezcla de etileno y alrededor de 1 a
20 50 % en peso, aproximadamente, con respecto al etileno
empleado, de acetato de vinilo, a una temperatura compren-
dida entre aproximadamente 93,3 y 260°C y a una presión
de alrededor de 1.050 a 3.450 kg./cm² aproximadamente, en
presencia de un catalizador de polimerización.

25 2ª.- Un procedimiento según reivindicación
1ª, caracterizado porque la temperatura está comprendida
entre alrededor de 121° y 232°C, y la presión está com-
prendida entre alrededor de 1.400 kg./cm² y 2.800 kg/cm².

30 3ª.- Procedimiento según reivindicación 1 ó
2, caracterizado porque se utiliza de 5 a 25 % en peso



296018

aproximadamente, de acetato de vinilo, sobre la base del etileno introducido.

4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la reacción se realiza en un autoclave como recipiente de reacción.

5ª.- Procedimiento para la producción de copolímeros de etileno; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta MEMORIA consta de DIEZ Y SEIS hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

- 3 FEB. 1964

NATIONAL DISTILLERS AND CHEMICAL CORPORATION.

J. GOMEZ ACEBO Y MOUET
D. E.