

301783

16 FEB. 1965

P-27.201

1617 S/PCR



1965

301783

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

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

formulada el 7 de julio de 1.964, con el núm. 301.783

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de STAMICARBON N.V., entidad holandesa, establecida en 2 van der Maesenstraat, Heerlen, Holanda,
por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIMEROS
O COPOLIMEROS DE ETILENO"

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polímeros o copolímeros de etileno por calentamiento de etileno o de una mezcla de etileno y uno o más de otros compuestos no saturados copolimerizables con él hasta una temperatura por encima de los 150°C, a una presión por encima de las 500 atmós-



feras, en presencia de un compuesto de peróxido orgánico que sirve para iniciar la reacción de polimerización.

Un número muy grande de compuestos peróxidos, tales como peróxido de caprililo, peróxido de lauroílo, peróxido de di-(butilo terciario), peróxido de benzoílo y perbenzoato de butilo terciario, son conocidos ya como iniciadores para reacciones de polimerización del tipo mencionado arriba y han sido vendidos con esta finalidad durante muchos años. Con la ayuda de los iniciadores conocidos hasta ahora, se pueden preparar polímeros con buenas propiedades mecánicas u ópticas. Sin embargo, no son adecuados para la preparación de polímeros que satisfagan grandes exigencias en ambos aspectos.

El propósito de la invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de polímeros y copolímeros de etileno a partir de los cuales se puedan fabricar objetos con una capacidad particularmente baja.

Otro propósito de la invención es proporcionar tales objetos que posean, además, una excelente resistencia al impacto. La invención se propone, particularmente, obtener películas que sean muy transparentes y, más en particular, obtener películas que sean muy tenaces y muy transparentes.

El procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de polímeros o copolímeros de etileno por calentamiento de etileno o de una mezcla de etileno y uno o más de otros compuestos no saturados copolimerizables con él, hasta una temperatura por encima de los 150°C, a una presión por encima de las 500 atmósferas, y en presencia de un compuesto peroxídico orgánico que

301783



ve para iniciar la reacción de polimerización, se caracte-
riza porque el iniciador utilizado es un peróxido orgáni-
co que contiene uno o más sistemas de anillos de hidrocar-
buros saturados, estando unido uno de los átomos de carbo-
no de cada sistema de anillo a dos grupos iguales o dife-
rentes -O-O-R, en los que R es un radical alcohilo terciario
unido al átomo de oxígeno por un enlace de un átomo
de carbono terciario.

Ejemplos de iniciadores adecuados de acuerdo
con la invención son 1,1-di(terciario-butilperoxi)ciclo-
pentano, 1,1-bis(1,1-dimetilpropilperoxi)4-metilciclohe-
xano, 1,1-di(terciario butilperoxi)3,5-dietilciclohexano,
1,1-bis(1,1-dimetilpropilperoxi)ciclohexano, 1,1-di(ter-
ciario butilperoxi) ciclooctano, 2,2-bis(4,4-di(terciario
butilperoxi)ciclohexil)propano, 1,1-di(terciario butilpe-
rox)icicloheptano y 1,1-di-(terciario butilperoxi)ciclohe-
xano. En particular, el compuesto mencionado ultimamente
proporciona muy buenos resultados.

Por regla general, el iniciador se emplea en
una cantidad de 1 a 5000 y, preferiblemente, de 20 a 1000
partes en peso por un millón de partes en peso de etileno
o de la mezcla que contiene etileno a ser polimerizada.

El procedimiento de acuerdo con la invención
puede ser realizado por los métodos conocidos para la po-
limerización de etileno de acuerdo con el procedimiento
de alta presión. La polimerización puede ser realizada de
manera discontinua, semicontinua o continua. Como reactor
se puede utilizar un autoclave o un reactor tubular. Ade-
más del etileno, puede haber presentes agentes de trans-
ferencia de cadena, por ejemplo, hidrógeno, propano, etc.

301783



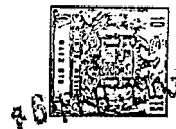
tano u otros hidrocarburos.

5 La polimerización puede ser efectuada a una temperatura de 185 a 240°C, preferiblemente a 195-230°C. La presión se mantiene, preferiblemente, entre 500 y 1.400 atmósferas, más preferiblemente entre 700 y 1.300 atmósferas. Una ventaja especial del procedimiento de acuerdo con la invención es que la cantidad de polímero formado por gramo del iniciador utilizado es considerablemente mayor de lo que podría esperarse en vista de las temperaturas y presiones utilizadas.

10 El procedimiento de acuerdo con la invención puede ser utilizado tanto para la preparación de homopolímeros de etileno como para la preparación de copolímeros de etileno y de otros compuestos no saturados, tales como esterres o amidas de ácido acrílico o de ácidos acrílicos alfa-sustituídos y esterres vinílicos de ácidos carboxílicos.

15 Los polímeros de acuerdo con la invención pueden ser modelados en objetos mediante técnicas conocidas y son particularmente adecuados como productos de partida para la fabricación de películas. Si se utilizan para esta finalidad, los polímeros pueden contener los aditivos acostumbrados, tales como estabilizadores, antioxidantes, agentes antiadherentes o de antibloqueo (para evitar la adherencia indeseable entre láminas en contacto), lubricantes antiestáticos y estabilizadores contra la acción de la luz ultravioleta. Si se desea así, se puede añadir una o más de dichas sustancias de la manera acostumbrada durante la polimerización, convenientemente en cantidades de 0,01 a 1% en peso del polímero formado.

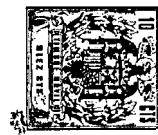
301783



La invención será ilustrada por medio de los
siguientes ejemplos. En todos los casos citados aquí, el
procedimiento fué realizado comprimiendo el etileno, des-
pués de la adición del iniciador y del antioxidante si se
5 habían utilizado, hasta la presión de reacción y, después
de ésto, suministrándolo continuamente a un autoclave en
la cual se mantenía la mezcla de reacción a la presión y
temperatura de reacción, siendo regulado el índice de fu-
sión del polímero mediante la adición de propano. Por me-
10 dio de una válvula de control se alimentó continuamente
la mezcla de reacción desde el autoclave hasta un separa-
dor en el cual se separaron el polímero y el gas no conver-
tido. Las condiciones de reacción y las propiedades de
los polímeros obtenidos en los diversos experimentos se
15 resumen en la tabla siguiente.



Experi- mento	Condiciones de polimerización					Propiedades del producto					
	Presión (kg/cm ²)	Tempera- tura °C	Ini- ciador	Cantidad de inicie- dor (g/kg de políme- ro)	Antiox- idante	Cantidad de antioxida- nte (g/kg de polímero)	Resistencia al impacto (E/A)	Índice de fusión	Densidad g/cm ³	Opaci- dad (%)	Ehillo (0/00)
1	1.100	215	A	0,15	-	---	2,6	2,8	0,9195	2,9	83
2	1.100	215	A	0,27	P	1,5	3,1	2,1	0,9187	2,7	81
3	1.100	225	A	0,24	P	1,5	3,9	4,3	0,9185	1,8	89
4	1.100	225	A	0,22	Q	0,5	3,3	3,2	0,9185	1,9	86
5	1.100	225	B	0,33	P	1,5	4,4	3,9	0,9186	5,1	65
6	1.100	195	C	1,13	P	1,5	1,9	3,5	0,9232	3,9	91
7	1.600	215	A	0,04	-	-	1,3	3,0	0,9250	7,4	63



Los experimentos 1 a 4 fueron realizados por el procedimiento de acuerdo con la invención. Los experimentos 5 y 6 en los cuales se utilizaron otros iniciadores, y el experimento 7, en el cual la presión fué mucho más elevada que las presiones preferidas, se incluyen como comparación.

Los iniciadores A, B y C son 1,1-di-(terciario butilperoxi) ciclohexano, perbenzoato de butilo terciario y peróxido de caprililo, respectivamente. Los antioxidantes P y Q son 2,6 di-(butilo terciario)4-metil-fenol y 4,4' tio bis (3-metil 6-ter-butil fenol).

Las propiedades del polímero y de las películas preparadas a partir del mismo por extrusión, se determinan como sigue.

15	Indice de fusión	: de acuerdo con A.S.T.M. Standard D-1238-52-T
	Densidad	± de acuerdo con A.S.T.M. Standard D-1505-57-T
	Resistencia al impacto	: de acuerdo con A.S.T.M. Standard D-1709-59-T
20	Opacidad	: de acuerdo con A.S.T.M. Standard D-1005-52
	Brillo	: de acuerdo con A.S.T.M. Standard D-523-53-T

Las películas fueron sopladas en una máquina que se especifica a continuación y en las condiciones siguientes:

25	Extrusor	Schwabentan, Modelo SM 20 P315
	Diámetro del husillo	2,0 cm
	Longitud del husillo	40 cm
	Velocidad del husillo	70 revoluciones/minuto



16 FEB 1953

Temperaturas

Parte posterior del cilindro	120°C
Frente del cilindro	145°C
Troquel	165°C

5 Placa de tamiz tamaño de malla 0,4mm

Relación de soplado 1,75

Distancia a la línea de solidificación 10 cm

El espesor de las películas era 0,05 mm

10 Los ejemplos muestran que las películas fabricadas a partir de los polímeros preparados por el procedimiento de acuerdo con la invención, poseen una favorable combinación de gran resistencia al impacto, baja opacidad y brillo elevado, que no se encuentran en las otras láminas.

15 Si se forman películas por soplado en los extrusores utilizados en la industria de tratamiento de plásticos, con grandes cantidades de los polímeros preparados de acuerdo con la invención, se obtienen productos que poseen una resistencia al impacto considerablemente mayor con conservación de una baja opacidad y un brillo elevado.

20 De esta manera, los polímeros obtenidos en el experimento 1 por ejemplo, pueden ser elaborados en forma de películas que tienen una resistencia al impacto de 4,5.

25 En general, el procedimiento de acuerdo con la invención proporciona polímeros a partir de los cuales se pueden preparar películas que tienen un brillo de 80 o/oo por lo menos. Es también posible preparar homopolímeros de etileno convenientes para la producción de películas que al mismo tiempo posean una resistencia al impacto de

30

301783



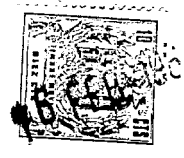
más de 5,5 g/u de espesor y un brillo de 70 o/oo por lo menos.

5 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el 8 de Julio de 1.963, bajo el número 295.066, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Est tuto sobre Propiedad Industrial.

10 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:

15 1º.- Un procedimiento para la preparación de polímeros o copolímeros de etileno calentando etileno o una mezcla de etileno y uno o más de otros compuestos no saturados copolimerizables con él hasta una temperatura superior a 150°C a una presión por encima de 500 atmósferas en presencia de un compuesto peroxidado orgánico que sirve para iniciar la reacción de polimerización, caracterizándose dicho proceso porque el iniciador usado es un peróxido orgánico que contiene uno o más sistemas de anillos hidrocarbonados saturados, estando enlazado uno de los átomos de carbono de cada sistema de anillo a dos grupos iguales o diferentes -O-O-R, en donde R es un radical alcohílico terciario enlazado al átomo de oxígeno por un enlace de un átomo de carbono terciario. 30 3 0 1 7 8 3



2º.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 1 en el que se usa como iniciador 1,1 di-(butilperoxi terciario-) ciclohexano.

5 3º.- Un procedimiento de acuerdo con los puntos 1 ó 2 en el que la polimerización es efectuada a una presión entre 500 y 1.400 atmósferas.

4º.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 3 en el que la polimerización es efectuada a una presión entre 700 y 1.300 atmósferas.

10 5º.- Un procedimiento de acuerdo con uno de los puntos precedentes, en el que la polimerización es efectuada a una temperatura de 185 a 240°C.

15 6º.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 5 en el que la polimerización es efectuada a una temperatura entre 195 y 230°C.

7º.- Un procedimiento para la preparación de polímeros o copolímeros de etileno.

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

20 Esta Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

P.A.

16 FEB 1965

[Handwritten signature]

301783