

302613

29 OCT. 1964

P.- 27.306

A 78.239

Case 13142 MB(AMS)



302613

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 30 de Julio de 1964, con el N^o 302.613

e n

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 PROCEDIMIENTO PARA MEZCLAR POR FUSION DOS POLIMEROS OLEFINICOS"

La presente invención se refiere a un procedimiento para mezclar polímeros termoplásticos. Más en particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para mezclar por fusión poliolefinas en forma de partículas y producidas en solución.

La técnica es corriente en la preparación y uso de una amplia variedad de productos poliméricos. Recientemente han destacado los polímeros de etileno, particularmente polietileno. Aunque muchos de estos polímeros de etileno tienen muchas aplicaciones en la industria debido a su resistencia química, resis-



tencia a la tracción, propiedades de moldeo, etc., para muchos fines las mezclas de polímeros dan un equilibrio conveniente de propiedades que no posee un polímero individual particular.

5 Se han propuesto y ensayado la mezcla por fusión y otros métodos de mezcla. En muchos casos la mezcla por fusión es más rápida y barata que la mezcla por solución, más elaborada, que requiere la disolución del polímero en disolventes hidrocarbonados, y la subsiguiente separación del disolvente de la mezcla polimérica resul-
 10 tante. Por otra parte, cuando uno o ambos componentes de la mezcla son un polímero en partículas seco, la dificultad de conseguir una mezcla homogénea por mezcla por fusión constituye un problema de importancia considerable en la industria, debido al sustancial periodo de tiempo necesario para efectuar una mezcla completa de los polímeros.

15 Este problema de conseguir una mezcla homogénea se pone de manifiesto particularmente en el moldeo por soplado de botellas a partir de tales mezclas. Las clasificaciones de veta de las botellas no fueron mejores que D, una clasificación baja para botellas de plástico, cuando se mezclaron por fusión dos tipos de resina bajo las condiciones de la técnica anteriormente conocidas.

20 La presente invención proporciona un método mejorado para producir una mezcla descada de poliolefinas. Se puede realizar sin tener que recurrir a mezclas por solución, relativamente más caras.

25 Se proporciona una mezcla homogénea de poliolefinas por mezclado en seco, la cual se puede conformar fácilmente en recipientes soplados, por lo general uniformemente translúcidos.

30 En términos generales, según la presente invención, los solicitantes han descubierto que se pueden preparar mezclas de polímeros con una cantidad mínima de gasto, mediante un método que comprende mezclar por fusión dos o más polímeros diferentes, a una tempe-

302613



5 ratura mayor que aquella en la que tenga lugar una solidificación de la mezcla, cargando concurrentemente en la zona de mezcla una cantidad limitada de agua, siendo dicha cantidad limitada de agua suficiente para llevar el contenido en agua al intervalo comprendido entre 0,5 y 5 partes en peso por 100 partes en peso de mezcla polimérica, de tal forma que se tenga un periodo de mezcla adecuado, comprendido entre 2 y 6 min, para obtener un producto homogéneo. Durante dicho periodo de mezcla, y de preferencia justamente antes de hacer pasar la mezcla desde la zona de mezclado a otros tratamientos posteriores, tal como en un extrusor, se expulsa al aire vapor de agua desde dicha zona de mezclado.

10 En una forma de realización según la presente invención, la experiencia ha mostrado que una mezcla 50/50 de polímeros y copolímeros de alcoholeno y 1-buteno, en forma de partícula (FP) y en solución, se debe mezclar durante un mínimo de aproximadamente 4 min, si se desea obtener un producto uniforme. Sin embargo, si el material de carga está muy seco, la temperatura del polímero en el mezclador puede sobrepasar de 182,2°C antes de que se haya alcanzado el tiempo de mezclado necesario. Mediante un trabajo de ensayos extensivo se ha descubierto que si antes del mezclado se añade a los polímeros una pequeña cantidad de agua, se pueden alcanzar tiempos de mezclado superiores a 4 min a temperaturas muy por debajo de 171,1°C. Durante el transcurso del ciclo de mezclado, y a una temperatura de 151,7°C, se pone en comunicación con la atmósfera el mezclador intensivo, y el agua evaporada escapa de la mezcla polimérica fundida.

20 En la práctica se fija el tiempo de mezclado deseado, y se controla la temperatura final de la mezcla polimérica mediante la cantidad de agua añadida a la mezcla antes de la elaboración. Manteniendo la temperatura de mezclado relativamente baja, esto es, en el intervalo de 140,6 a 171,1°C, las viscosidades de las masas fundi-

302613



das de los polímeros individuales están más próximas, la una respecto a la otra, que a temperaturas de operación más elevadas. Con una diferencia de viscosidades pequeña se tiene como resultado un mezclado mejor. Esto se pone de manifiesto por el hecho de que para un número
5 dado de rpm del rotor del mezclador aumentan las necesidades de potencia. La eficacia del mezclado es función del esfuerzo de corte. La potencia absorbida es función del esfuerzo de corte. Por tanto, la eficacia del mezclado está indicada por la potencia absorbida.

En otra forma de realización de la presente invención se ha descubierto que se puede mezclar 40% de polímero PP y 60%
10 de polímero en solución, y se puede controlar la temperatura, añadiendo 3% en peso de agua a los polímeros. Se hace funcionar el mezclador durante aproximadamente 150 segundos, y hasta que la temperatura de los polímeros que se están mezclando alcance una temperatura de aproximadamente 140°C. En este momento se quita del mezclador un bloque de presión, y se deja evaporar el agua. Después se aplica el bloque de presión al mezclador, y la temperatura del polímero aumenta hasta de 154,4
15 a 160°C, temperatura a la que se introducen los polímeros en el extrusor.

Se hace la hipótesis de que la manta de vapor de agua que hay en la zona de mezclado, resultante de la adición de agua según la presente invención, hace mínima la exposición al oxígeno, que tiende a degradar químicamente al polímero. Se ha descubierto que la
20 cantidad de antioxidante necesaria para conseguir un grado determinado de protección frente a la degradación por oxígeno se redujo en aproximadamente el 50%.

Los polímeros de etileno, particularmente el polietileno, se pueden formar en una etapa de polimerización en solución, en la que el polímero formado se disuelve en un diluyente hidrocarbonado líquido adecuado. La etapa de polimerización en solución se efectúa ordi-
30

302613

29



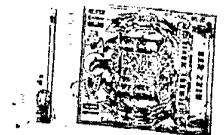
nariamente a una temperatura superior a la temperatura de precipitación del polímero, de tal forma que sustancialmente todo el polímero es soluble en el diluyente, generalmente de 115,6 a 154,4°C, con catalizador de óxido de Cr.

3 Los homopolímeros y copolímeros de poliolefina que se pueden mezclar según la presente invención se pueden preparar según cualquiera de las técnicas bien conocidas por las personas versadas en la técnica de la polimerización. La alimentación monomérica de olefina puede consistir en etileno como monómero único, cuando se desea un
10 homopolímero de etileno. Si se desea un copolímero de etileno, la alimentación monomérica contiene, por lo general, una parte principal de etileno y una proporción menor de una olefina que tenga un peso molecular mayor, tal como, por ejemplo, propileno, 1-buteno, 1-penteno, y similares. Adem's, la reacción de polimerización se puede efectuar en
15 fase gaseosa, en fase líquida, en fase mixta gas-líquido, o por cualquier otro método conocido de poner en contacto.

En términos generales, la presente invención se puede aplicar al mezclado por fusión de poliolefinas, tal como homopolímeros y copolímeros de monoolefinas que contengan de 2 a 8 átomos de
20 carbono, especialmente copolímeros de etileno, y particularmente polímeros de etileno de alta densidad. En una aplicación preferida se proporciona, mediante el método de la presente invención una mezcla de copolímero de etileno/1-buteno que tiene un índice de fusión comprendido entre 0,07 y 0,50, y un peso específico \ddagger comprendido entre 0,935 y
25 0,950. En una forma de realización, los componentes de la mezcla son copolímeros de etileno y 1-buteno, los cuales componentes, para mayor conveniencia, se mencionan aquí como "componente A" y "componente B".

El componente A es, por lo general, un copolímero en forma de partícula de etileno con 1-buteno, pero en general puede ser un copolímero de etileno con una monoolefina alifática que tenga de
30

302617



3 a 8 átomos de carbono por molécula. Tiene un peso específico comprendido entre 0,950 y 0,945 g/cc, y un índice de fusión bajo carga grande⁺⁺ comprendido entre -0,5 y 15,0. Un procedimiento adecuado para sintetizar poliolefinas en forma de partícula se describe en la Patente británica nº 353.414, publicada el 9 de Noviembre de 1960. Los polímeros preparados según este método se adaptan al mezclado en seco por el método de la presente invención.

El componente B puede ser un homopolímero de etileno formado en solución, o un copolímero de etileno con un comonomero monocolefínico, tal como 1-buteno, tal como se describe en relación con el componente A. El componente B tiene un peso específico comprendido entre 0,940 y 0,960, y un índice de fusión ⁺⁺⁺ comprendido entre 1,0 y 20,0. Un procedimiento y sistema catalítico adecuados para sintetizar poliolefinas en solución se describe en las Patentes U.S. 2.825.721 (1958) y 2.951.816 (1960), concedidas a Hogan y Banks. Los homopolímeros y copolímeros preparados según este método se adaptan al mezclado en seco por el método de la presente invención.

+ Peso específico, ASTM D1505-57T

++ Índice de fusión bajo carga grande; ASTM D1238-57T (Estado F). Velocidad de flujo de una resina fundida a través de un orificio de 2,1 mm cuando se somete a una fuerza de 21.300 g a 130°C.

+++ ASTM D1238-57T (Estado E). Los índices de fusión bajo carga grande de polímeros en forma de partícula están comprendidos generalmente entre 0,5 y 15,0, preferiblemente entre 0,9 y 4,0; mientras que los índices de fusión de polímeros en solución están comprendidos generalmente entre 1,0 y 20,0, y preferiblemente entre 1,2 y 5,0

EJEMPLO

111,5 kg de un copolímero formado en solución de etileno y 1-buteno, con un peso específico de 0,930 g/cc, índice de fusión de 6,2 a 6,5, y que contenía 0,1% o menos de agua, se introdujeron en la tolva de un mezclador intensivo Stewart-Boiling (modelo 12N), junto con 74,5 Kg de un copolímero en forma de partícula de etileno y

302513



1-buteno, con un peso específico de 0,935 g/cd, índice de fusión bajo cargas grandes comprendido entre 1,3 y 1,6, y que no contenía agua esencialmente. También se añadió a la tolva 0,03% en peso de Ionol, (nombre registrado), un antioxidante. El contenido de la tolva se introdujo en el interior del mezclador, se hizo descender el cierre a presión, y se mezcló intensivamente el polímero hasta que alcanzó una temperatura de 160,0°C, después se levantó el cierre a presión mientras los motores continuaban funcionando, y se dejó desgasificar el polímero. Después de aproximadamente 30 segundos se hizo descender de nuevo el cierre a presión, y se mezcló intensivamente el polímero hasta una temperatura de 162,8°C. El polímero mezclado se dejó caer en la tolva de un extrusor, y se hizo un filamento de polímero y se granuló. Las botellas sopladas a partir de este polímero, que tenía un peso específico de 0,945 g/cc y un índice de fusión de 0,28 a 0,29, tenían una clasificación no mejor que D (A es la mejor, y C es aceptable). Se produjeron más botellas a partir de los mismos polímeros, mezclados en la misma relación y tratados igual que antes, salvo en que se añadieron al polímero, en la tolva del mezclador, antes de introducir el polímero en el mezclador, 1,71 litros de agua (1,42 kg, equivalente a 0,82% de H₂O en 136 kg de polímero, incluyendo H₂O inicial en la masa esponjosa de polímero formado en solución). Estas botellas recibieron clasificaciones no menores que D, y predominantemente clasificaciones de C, siendo esta última completamente aceptable por las normas de la industria de los recipientes soplados.

Las variaciones y modificaciones razonables son posibles dentro del ámbito de la anterior exposición y reivindicaciones adjuntas.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en E.U.A. el 1 de agosto de 1933 bajo el número 299.146, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

302613



N O T A

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

1.- Un procedimiento para mezclar por fusión dos polímeros olefinicos de indice de fusión notablemente diferentes por mezcla intensiva, caracterizado por controlar la calidad del producto de mezcla obtenido introduciendo en la zona de mezcla agua suficiente para proporcionar entre aproximadamente 0,1 partes y 5 partes en peso por 100 partes de componentes polimeros totales añadidos a dicha zona de mezcla, estando relacionada directamente dicha proporción de agua añadida al grado de ajuste de calidad necesario en dicha mezcla de polímeros.

2.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 1 caracterizado por el hecho de que el período de mezclado está en el margen de 2 a 6 minutos.

3.- Un procedimiento de acuerdo con los puntos 1 ó 2 caracterizado por el hecho de que la temperatura de mezclado es mantenida en el margen de 141 a 171°C.

4.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes caracterizado por el hecho de que un polímero es una poliolefina en forma de partículas y el otro es una poliolefina en forma de solución.

5.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes caracterizado por el hecho de que las poliolefinas son homopolímeros o copolímeros de monoolefinas que contienen de 2 a 8 átomos de carbono.

302613



3.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes caracterizado por el hecho de que los polímeros son copolímeros de etileno y 1-buteno.

5
7.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes caracterizado por el hecho de que se purga el vapor de agua de la zona de mezcla inmediatamente antes de hacer pasar la mezcla desde la zona de mezcla hasta el tratamiento posterior.

10
8.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes caracterizado por el hecho de que la zona de mezcla comprende un espacio de trabajo cerrado.

9.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes caracterizado por el hecho de que la zona de mezcla comprende un mezclador de tipo Banbury.

15
10.- UN PROCEDIMIENTO PARA MEZCLAR POR FUSION DOS POLIMEROS OLEFINICOS.

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

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

20

Madrid, 29 OCT 1964
P. A.

[Handwritten signature]

302613

L.R.V.

[Handwritten initials]