

10 Dic. 1934

307251

P. 28.034.-

Pos. VGF 1188 Sp.



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

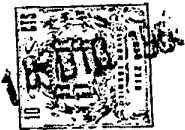
E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de VEREINIGTE GLANZSTOFF-FABRIKEN AG., entidad alemana, establecida en Glanzstoff-Haus, Wuppertal-Elberfeld, República Federal Alemana, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA ESTABILIDAD DE POLIOLEFINAS"

Es sabido que, por el procedimiento de polimerización denominado de baja presión, se pueden obtener poliolefinas de alto peso molecular con propiedades favorables. Estos productos pueden ser tratados ulteriormente, para convertirlos, entre
5 otras cosas, en hilos, láminas y otros cuerpos con forma. Ahora bien, junto a una elevada resistencia mecánica, resistencia frente a los productos químicos y otras propiedades ventajosas, poseen las poliolefinas, en cambio, una escasa estabilidad frente a ataques oxidantes, especialmente cuando al mismo tiempo se
10 emplea el calor o si son sometidas a radiaciones ultravioletas.



Los daños que sufren los polimeros en tales condiciones, se suelen atribuir a la presencia de enlaces dobles en las moléculas de cadena o en sus extremos. De acuerdo con las experiencias de hasta hoy en día, no parece ser posible evitar la presencia de enlaces dobles mediante la aplicación de toda clase de medidas durante la polimerización. Por consiguiente, hay que tratar de someter el polimerizado acabado a un tratamiento ulterior, mediante el que se consiga una saturación de los enlaces dobles y, con ello, una mejora de la estabilidad de las poliolefinas.

Para este fin se ha llevado a cabo un tratamiento con compuestos silícicos, en los que al menos un átomo de H está enlazado directamente al átomo de Si. En este procedimiento conocido, es necesario disolver las poliolefinas y agitarlas durante bastante tiempo, junto con el compuesto silícico y un catalizador apropiado. Aparte de que para ello son precisas cantidades considerables de disolventes y precipitantes, resulta este procedimiento extraordinariamente costoso, debido a que después del tratamiento propiamente dicho, tiene que tener lugar una precipitación y una purificación del polimerizado. Ahora bien, de acuerdo con otra proposición alternativa, se puede llevar también a cabo el tratamiento, mezclando la poliolefina con el compuesto silícico en un extrusor, a temperaturas elevadas de, por ejemplo, 250 - 300°. Por este sistema no es posible conseguir una estabilización uniforme. Aparte de esto, resulta que el compuesto silícico se queda en el polimerizado, lo que puede ser considerado como perjudicial.

Otro procedimiento conocido trata de solucionar el problema mediante una hidrogenación de los enlaces dobles. La poliolefina, en forma de solución, emulsión o suspensión, es he-

307254



18 DIC.

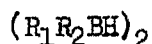
cha pasar, junto con hidrógeno, a través de un dispositivo de hidrogenación, donde es hecha entrar en contacto con un catalizador apropiado para la hidrogenación. Este procedimiento requiere un gran lujo de aparatos y un tiempo considerable, no siendo apropiado para el tratamiento de cantidades grandes de poliolefinas. Finalmente adolece este sistema del inconveniente de ser necesario extraer el catalizador de la hidrogenación, puesto que su permanencia en la poliolefina provocaría molestias en el tratamiento ulterior.

5

10

Se ha descubierto ahora, que es posible alcanzar de manera sencilla una mejora de la estabilidad, si se dispersa polvo de poliolefinas purificado en un hidrocarburo inerte o en un hidrocarburo clorurado inerte, agregándose a la dispersión 0,01 a 1% en peso (con relación a la poliolefina) de un compuesto de boro de la fórmula general

15



donde R_1 y R_2 pueden ser hidrógeno, radicales alifáticos con 2-18 átomos de C, radicales cicloalifáticos, aromáticos o aralifáticos, y calentando durante 30 minutos a 5 horas, mientras se agita, a temperaturas comprendidas entre la temperatura ambiente y el punto de ebullición del agente dispersor, después de lo cual se separa la poliolefina del líquido y se lava ulteriormente varias veces con el agente dispersor inerte.

20

25

Compuestos de boro apropiados, son por ejemplo:

Diborano B_2H_6

Dimetildiborano $(CH_3)_2B_2H_4$

Dilaurildiborano $(C_{12}H_{25})_2B_2H_4$

Tetrabutildiborano $(C_4H_9)_4B_2H_2$

30

Tetrafenildiborano $(C_6H_5)_4B_2H_2$

307251



Diciclohexildiborano (C_6H_{11})₂B₂H₄

Como agentes dispersores pueden hallar aplicación:

5 Hidrocarburos inertes, tales como pentano, hexano, heptano, bencina, benzol, toluol, xilol, decalina, tetralina, aceite diesel, así como hidrocarburos clorados, por ejemplo, cloruro metílico, cloruro metilénico, cloroformo, tetraclo-

10 ro de carbono, cloruro etílico, cloruro etilénico, tetraclo-

roetano, clorobenzol.

Preferibles como agentes dispersores, son los compues-

10 tos fácilmente volátiles, puesto que pueden ser separados más rápidamente del polímero y regenerados a continuación más fácilmente.

La temperatura a aplicar en el tratamiento en cada caso, depende de las condiciones de servicio. Mientras más elevada

15 es la temperatura de trabajo, tanto más rápidamente puede interrumpirse el tratamiento.

Si se tiende a abreviar el tiempo de tratamiento, se puede trabajar también a presión elevada y, correspondiente-

20 mente, a temperaturas que llegan hasta el punto de ebullición del agente dispersor bajo la presión de cada caso.

Frente a los procedimientos de trabajo conocidos, ofrece la presente forma de trabajo la ventaja de que el trata-

25 miento de los polímeros puede realizarse directamente a continuación de su purificación, en la misma instalación en que se llevó a cabo dicha purificación. El exceso de agente de tratamiento, puede ser extraído mediante filtrado con aspiración, purificándose el polímero fácilmente, mediante lavado con el agente dispersor. En el procedimiento de acuerdo con

30 el invento, se puede prescindir de una purificación especial del polimerizado para liberarlo de un catalizador heterogéneo,



tal como es necesario en la hidrogenación conocida. La uniformidad e intensidad de la estabilización quedan mejor aseguradas con el agente de tratamiento disuelto, que cuando el agente estabilizador es incorporado en forma granulada.

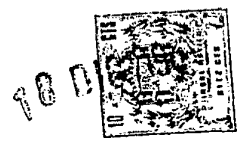
5 El procedimiento será explicado a continuación a base de ejemplos:

Ejemplo 1

10 En un matraz de dos cuellos de 1 litro de capacidad, provisto de agitador y de refrigerador de reflujo, se dispersas en atmósfera de nitrógeno, en 600 ml de heptano, 100 g de polipropileno obtenido a base de aluminio trietilo y $TiCl_3$ y purificado, una vez terminada la polimerización, con hexano y a continuación con CH_3OH clorhídrico, después de lo cual se lavó
15 neutramente y se secó. A la dispersión se le agrega una solución de 0,3 g de diborano en 50 ml de heptano, obtenida a partir de 0,62 g de $NaBH_4$ y 0,77 g de $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$. Durante 4 horas se calienta a $98^\circ C$, agitando al mismo tiempo. Después se filtra el agente dispersor mediante absorción, se lava el polvo dos
20 veces con 100 ml de heptano cada vez, y se seca bajo atmósfera de nitrógeno. A continuación se mide la estabilidad.

Esta forma de trabajo se realiza del mismo modo con otros compuestos de boro o empleando otros agentes dispersores. Los detalles de los ensayos pueden verse en la tabla siguiente.

307251



TABLA

Borano	% en peso	Agente dis- persor	Tiempo horas	Temp ^a °C	Estabilidad minutos
1 Diborano	0,03	Heptano	4	98	103
2 Dilaurildiborano	0,5	Heptano	4,5	98	98
5 3 Tetralaurildiborano	0,5	Heptano	4	98	89
4 Tetrafenildiborano	0,6	Heptano	5	98	114
5 Diborano	0,05	Cloroformo	4	61	106
6 -	-	Heptano	4	98	58

(4) Para la determinación de la estabilidad de las muestras, se muelen durante 30 minutos, en un moleno de bolas, 30 g de polvo de polímero junto con una mezcla estabilizadora compuesta por 0,03 g de dilauriltiodipropionato y 0,03 g de 4,4'-tio-bis-(3-metil-6-t-butilfenol) (0,1 % en peso en cada caso). 12 g de esta mezcla se comprimen a 170°C en una prensa de placas, bajo una presión de 350 atm, para obtener una placa de 1 mm de espesor. De esta placa se cortan tiras de 3 - 4 mm de ancho y 30 - 40 mm de largo, de las que se introducen 3 g en un tubo de ensayo, montado en un bloque de aluminio de 200 ± 1,5°C y comunicando con una bureta de O₂. Mediante el control del volumen de O₂, se determina el tiempo, en minutos, después del cual se inicia espontáneamente la absorción de O₂. Este periodo de inducción para la oxidación del polímero a 200°C en O₂ puro, puede servir de medida para la estabilidad a temperatura ambiente. En el caso del poli-4-metilpentano-(1) se realizó la medición a 230°. Se utilizó el polvo estabilizado, sin prensar.

Ejemplo 7º

Observando las mismas condiciones que han sido descritas en el Ejemplo 1º. se dispersan 100 g de poli-4-metilpenteno-1

307251



5 en 600 ml de hexano. A esta dispersión se le agregan 0,3 g de diborano en 50 ml de hexano. Se calienta durante 5 horas a 60°, agitando al mismo tiempo. Después se extrae el agente dispersor mediante filtrado con absorción y se lava ulteriormente el polvo dos veces con 100 ml de hexano cada vez, se seca bajo atmósfera de nitrógeno y a continuación se mide la estabilidad. La medición proporciona un valor de 14 minutos. Si se repite el ensayo sin adición del agente estabilizador, se obtiene un valor de estabilidad de tan sólo 6 minutos.

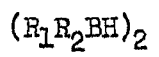
10 Esta solicitud que corresponde a la presentada en La República Federal Alemana el 31 de Enero de 1964, bajo el número 25.293 IVd/39c, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

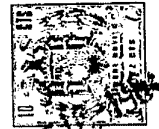
- N O T A -

20 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:

25 1º.- Un procedimiento para mejorar la estabilidad de poliolefinas, caracterizado por dispersarse polvo de poliolefinas purificado en un hidrocarburo inerte o en un hidrocarburo clorurado inerte, después de lo cual se agrega a la dispersión 0,01 a 1% en peso (con relación a la poliolefina) de un compuesto de boro de la fórmula general



30 donde R_1 y R_2 pueden ser hidrógeno, un radical alifático con 2 - 18 átomos de C, radicales cicloalifáticos, aromáticos o



aralifáticos, calentándose durante 30 minutos a 5 horas, mientras se agita, a temperaturas comprendidas entre la temperatura ambiente y el punto de ebullición del agente dispersor, para seguidamente separar la poliolefina del líquido y lavarla posteriormente varias veces con el agente dispersor inerte.

5

2º.- Un procedimiento para mejorar la estabilidad de poliolefinas.

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

10

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

Madrid,

P.18 D/C. 1964

307254