

307252

P. 28.036

18 DIC. 1964

Pos. VGF 1189 Sp.



18

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

en

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 conocido que se pueden preparar, según el llamado procedimiento de polimerización a baja presión, poliolefinas de alto peso molecular con propiedades favorables. Estos productos se pueden trabajar posteriormente, entre otras aplicaciones, para obtener hilos, películas y otros cuerpos moldeados. Junto a la alta resistencia mecánica, resistencia contra productos químicos y otras propiedades ventajosas, las poliolefinas muestran sin embargo una pequeña estabilidad contra los ataques oxidantes, especialmente con simultánea utilización de calor o con radiación ultravioleta. Se atri-

5

10

buyen los perjuicios, que sufren los polímeros bajo tales condiciones, a la existencia de dobles enlaces en, y/o junto a las moléculas de la cadena. Según la experiencia actual no parece ser posible impedir la aparición de dobles enlaces en la polimerización, por medio de cualesquiera medidas. Se debe así tener cuidado de someter al polímero acabado a un tratamiento posterior, por medio del cual se logra una saturación de los dobles enlaces y con ello una mejora de la estabilidad de las poliolefinas.

Con este objeto se han desarrollado un tratamiento con compuestos de silicio, en los cuales al menos un átomo de hidrógeno está unido directamente al átomo de silicio. En este procedimiento conocido las poliolefinas deben ser puestas en solución y ser agitadas, juntamente con el compuesto de silicio y un catalizador apropiado, durante largo tiempo. Aparte de que para esto se deben utilizar grandes cantidades de disolventes y medios de precipitación, éste procedimiento es extraordinariamente costoso, ya que después del tratamiento propiamente dicho debe tener lugar una separación por precipitación y una purificación del polímero. Según una propuesta alternativa se puede llevar a cabo, sin embargo, también el tratamiento de manera que la poliolefina es mezclada con el compuesto de silicio en un extrusor, a temperaturas elevadas por ejemplo de 250-300°C. Con esta forma de tratamiento no se puede lograr ninguna estabilización uniforme. Además el compuesto de silicio permanece dentro del polímero, lo que se ha de considerar como desventajoso.

Otro procedimiento conocido busca resolver el



18 DIB

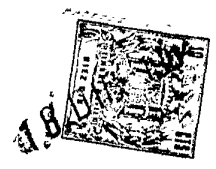
problema por medio de una hidrogenación de los dobles
enlaces. La poliolefina es conducida en solución, emul-
sión o suspensión, juntamente con hidrógeno, a través de
una instalación de hidrogenación, en la cual es puesta
5 en contacto con un catalizador de hidrógenacion apropiado. El procedimiento precisa una considerable inversión
de aparatos y tiempo y no es apropiado para el tratamien-
to de grandes cantidades de poliolefinas. Finalmente,
esta forma de trabajo tiene también la desventaja de
10 que el catalizador de hidrogenación debe ser separado,
ya que su permanencia en la poliolefina conduciría a
perturbaciones en el tratamiento posterior.

Se ha encontrado ahora que se puede llevar a
cabo una mejora de la estabilidad de manera más sencilla,
15 cuando se pone en dispersión polvo de poliolefina puri-
ficado en un alcohol alifático con 1 a 4 átomos de car-
bono, y se calienta la dispersión después de la adición
de 0,01 a 0,1% en peso referido a la poliolefina, de un
peróxido orgánico, con agitación durante 4 a 10 horas a
20 temperaturas entre 80 y 160°C, se separa la poliolefina
del líquido y se lava posteriormente varias veces.

El tratamiento se puede llevar a cabo en meta-
nol, etanol, propanol, isopropanol, butanol o isobuta-
noles.

25 Como peróxidos se pueden utilizar peróxidos
de dialcoholo y diacilo tales como peróxidos de diter-
ciobutilo, de ditercio amilo, de 2,2-bis (terciobutilo)-
butano, de diacetilo, de dilaurilo o de cetona, tales co
mo peróxido de ciclohexanona y de metil-etil-cetona.

30 Las temperaturas que se utilizan en particular



5 en el tratamiento, dependen de las condiciones de trabajo. Cuanto mayor es la temperatura de trabajo, tanto mas rapidamente se puede interrumpir generalmente el tratamiento. Cuando se quiere trabajar a temperaturas que están por encima del punto de ebullición del alcohol, se deben utilizar presiones elevadas. Para ésto es generalmente suficiente llevar a cabo el tratamiento en un recipiente cerrado, bajo la presión que se establece a las condiciones de temperatura.

10 En contraposición con los procedimientos conocidos, la forma de trabajo presente ofrece la ventaja de que el tratamiento de los polímeros puede tener lugar directamente, subsiguientemente a la purificación, en el mismo aparato en el que se llevó a cabo la purificación. Es también ventajoso el que los alcoholes utilizados para la puesta en dispersión se pueden utilizar también en la previa purificación. Después de terminado el tratamiento se puede separar el alcohol por filtrado con succión y el polímero se puede purificar fácilmente por lavado con el medio dispersante. Una especial purificación del polímero de un catalizador heterogeneo, tal como es necesaria en la hidrogenación conocida, se puede omitir en el procedimiento según el invento. La uniformidad e intensidad de la estabilización están mejor aseguradas con el tratamiento del polvo de polímero con el peróxido disperso que con una incorporación por granulación del medio de estabilización.

25 El procedimiento se explica por los siguientes ejemplos:

30 En un autoclave de vidrio se dispersan, bajo una atmósfera de nitrógeno, 100 g de polipropileno, que se

307252



preparó con utilización de Al-trietilo y $TiCl_3$ y después de acabada la polimerización se purificó con hexano y subsiguientemente con metanol en ácido clorhídrico, se lavó, neutralizándose, y subsiguientemente fué secado en 600 ml. de alcohol. Después de la adición de peróxido, la dispersión es calentada con agitación. Seguidamente se deja enfriar y se filtra con succión el alcohol, se lava el polvo de polipropileno dos veces más, cada vez con 100 ml. de alcohol, y se seca bajo nitrógeno. Subsiguientemente se mide la estabilidad.

Las particularidades se pueden ver en la siguiente tabla.

Alcohol de	Peróxido % en peso	Tiempo de tratamiento	Temperatura	Estabilidad minutos ^{*)}
1) Metanol	Metil-etil-cetona 0,1	5 horas	100°C	96
2) Etanol	Di-tercio-butilo 0,05	6 horas	130°C	86

Quando se dispersa, teniendo en cuenta las condiciones arriba descritas, poli-4-metilpenteno-1 en metanol y se trata con adición de 0,1% en peso de di-tercio-butil-peróxido durante 6 horas a 95°C, se mide una estabilidad de 11 minutos. Un producto no tratado tiene por contra solamente una estabilidad de 4 minutos.

*) Para medir la estabilidad de las muestras se muelen y agitan 30 g. del polvo de polímero con una mezcla estabilizadora de 0,03 g. de tiodipropionato de dilaurilo y 0,03 g. de 4,4' - tio-bis-(3-metil-6-t-butil-fenol) (cada uno en 0,1% en peso.) en un molino de bolas durante

307252



30 minutos. 12 g. de estos son prensados a 170°C en una prensa de placas, bajo una presión de 350 atm., para obtener una placa de 1 mm. de espesor. La placa es cortada en tiras de 3-4 mm. de ancho y 30-40 mm. de largo, 3 g. de las cuales son llevadas a un tubo de ensayos, que está colocado en un bloque de Al de 200[±] 1,5°C y que está unido con una bureta de O₂. Por control del volumen de O₂ se mide el tiempo en minutos, en que aparece espontáneamente la absorción de O₂.

Este período de inducción para la oxidación del polímero a 200°C en O₂ puro puede servir como medida para la estabilidad a la temperatura ambiente. En el caso del poli-4-metilpenteno se llevó a cabo la medición a 230°C. Se empleó el polvo estabilizado, no prensado.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana el día 31 de enero de 1964, bajo el n° V 25287/IVd/39c, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- NOTA -

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:

1. Un procedimiento para mejorar la estabilidad de poliolefinas, caracterizado, porque se dispersa polvo de poliolefina purificado en un alcohol alifático con 1 a 4 átomos de carbono, y se calienta la dispersión después de la adición de 0,01 a 0,1% en



18 0

peso (referido a la poliolefina) de un peróxido orgánico con agitación durante 4 a 10 horas a temperaturas entre 80 y 160°C, se separa la poliolefina del líquido y se lava posteriormente varias veces con el medio dispersante inerte.

5

2. 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 siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

18 JUL 1966

[Handwritten signature]

307252

f.b.

M An