

307253

P - 28.037

Pos VGF 1190 Sp.

Rehecha I

12 MAR 1960



1960

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCION
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 LA MEJORA DE LA ESTABILIDAD DE POLIOLEFINAS"

5

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



5 simultanea utilización de calor o con radiación ultravioleta. Se atribuyen 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.

10 Con este objeto se ha 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.

15 Aparte de que para esto se deben utilizar grandes cantidades de disolventes y medios de precipitación, este 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 sin embargo llevar a cabo 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.

25 Otro procedimiento conocido busca resolver el problema por medio de una hidrogenación de los dobles enlaces. La

30

307253

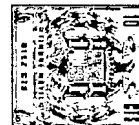
poliolefina es conducida en solución, emulsión o suspensión, juntamente con hidrogeno, a traves de un instalación de hidrogenación, en la cual es puesta en contacto con un catalizador de hidrogenación apropiado. El procedimiento precisa una considerable inversión de aparatos y tiempo, y no es apropiado para el tratamiento de grandes cantidades de poliolefina. Finalmente, esta forma de trabajo tiene tambien la desventaja de 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 finalmente, que se puede llevar a cabo una mejora de la estabilidad de manera mas sencilla, cuando se dispersa polvo de poliolefina purificado en un hidrocarburo inerte, se añaden a la dispersión 0,1 a 1% en peso de un compuesto de fosforo trivalente o pentavalente de formula PCl_3 o $PCl R_1 R_2$, en que R_1 y R_2 son un resto alcohilo con 1 a 18 atomos de carbono o un resto arilo, aralcohilo, o cicloalcohilo, y R_1 puede ser ademas un atomo de cloro, o $POCl_3$, y 0,01 a 0,1% en peso de un peroxido organico (cantidades referidas siempre a la poliolefina), y se agita la dispersión a temperaturas entre 60°C y el punto de ebullición del medio dispersante entre 30 minutos y 5 horas, se filtra con succión el medio dispersante y se lava posteriormente varias veces con el medio dispersante.

Aparte de PCl_3 y $POCl_3$ tambien son apropiados para el procedimiento cloruro de difenil fosforo, dicloruro de lauril fosforo, cloruro de dilauril fosforo, dicloruro de bencil fosforo, dicloruro de ciclohexil fosforo.

Como medio dispersante se pueden utilizar: pentano, hexano, heptano, bencina, benzol, toluol, xilol, decalina,

307253



tetralina, aceite Diesel. Como medio dispersante se han de preferir compuestos facilmente volatiles, ya que se separan mas rapidamente de los polimeros y se pueden regenerar posteriormente de manera mas facil.

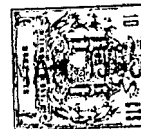
5 Para el procedimiento son utilizables peroxid^{os} organicos, tales como peroxid^{os} de di-t-butilo, de dibenzoilo, de difumil, de diacetilo, de dilauroilo, de ciclohexanona, de metil-etil-cetona, peracetato de t-butilo perbenzoato de t-butilo. Aqui hay que tener en cuenta, que con la utilizacion de un peroxido estable, por ejemplo di-tercio-butilperoxido, se debe trabajar a temperaturas relativamente mayores y/o hay que proseguir el tratamiento durante tiempos mas largos. Peroxid^{os} muy inestables, tales como peroxido de metil-etil-cetona actuan mas rapidamente e incluso a temperaturas, que est^{an} por debajo del limite inferior de la zona arriba citada.

10 Las temperaturas que se han de utilizar en cada caso en el tratamiento dependen de las condiciones de trabajo. Cuanto mayor es la temperatura de trabajo, tanto mas rapidamente se puede interrumpir el tratamiento.

15 Cuando se busca un acortamiento del periodo de tratamiento, se puede trabajar tambien bajo presion elevado y correspondiente a temperaturas, que llegan hasta el punto de ebullicion del medio dispersante bajo la correspondiente presion.

20 En contraposicion con los procedimientos conocidos la forma de trabajo presente ofrece la ventaja, de que el tratamiento de los polimeros puede tener lugar directamente, en conexion con la purificacion, en el mismo aparato, en el que se llev^o a cabo la purificacion. Todos los medios disper-

30
307253



santes utilizables para el procedimiento son disolventes que se utilizan tambien en el proceso de purificación. El medio de tratamiento en exceso puede ser separado por filtrado con succión y el polimero puede ser purificado fácilmente por lavado con el medio dispersante. Una especial purificación del polimero de un catalizador heterogeneo, tal como es precisa con la hidrogenación conocida, puede ser omitida en el procedimiento segun el invento. La uniformidad y la intensidad de la estabilización estan mejor aseguradas con el tratamiento del polvo de polimero con el medio de tratamiento disuelto, que con una incorporación por granulación del medio de estabilización.

El procedimiento se explica en sus particularidades con los siguientes ejemplos.

En un matraz de dos cuellos de un litro, con agitador y refrigerador a reflujo, se dispersan, bajo una atmosfera de nitrogeno, 100 g. de polipropileno, que se preparó con utilización de Al-trietilo y $TiCl_3$ y se purificó despues de acabada la polimerización con hexano y subsiguientemente con metanol en acido clorhidrico, se neutralizó, se lavó y seguidamente se secó, en 600 ml. de medio dispersante (ver tabla). A la dispersión se añade medio de tratamiento, asi como peroxido. Se calienta con agitador, seguidamente se filtra con succión el medio dispersante, se lava el polvo dos veces, cada vez con 100 ml. de medio dispersante y se seca bajo nitrogeno en un armario de secado en vacio. La muestra seca está, de esta manera, terminada para la medición de la estabilidad.

307253



6

*)

Medio de tratamiento	% en peso	Medio dispersante	peróxido de	% en peso	Duración	Temperatura °C	Estabilidad Min.
1. PCL ₃	1	Heptano	Dibenzolilo	0,1	4,5 h	98	105
2. Lauril-PCL ₂	1	"	"	"	5 h	"	100
3. POCL ₃	1	"	"	"	4 h	"	91
4. Dilauril-PCL	1	Hexano	Dimetil-etil-Cetona	0,1	5,5 h	60	85
5. Difetil-PCL	0,5	Idroina P. eb. 110-130°C	Ditercio-Butilo	0,05	5 h	110	97
6. Bencil-PCL ₂	0,75	Benzol	Di-cumilo	0,08	4 h	80	102
7. -	-	Heptano	Dibenzolilo	0,1	4,5 h	98	58
8. PCL ₃	1	"	Di-tercio-butilo	0,1	4 h	98	12
9. -	-	"	"	"	"	"	3

e) Los ejemplos 8 y 9 se refieren a poli-4-metilpenteno-1, que fué tratado tal como se describe en el ejemplo.

t) Para la medición de la esta-

307255



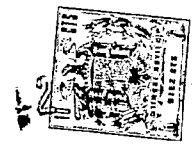
5 bilidad de las muestras se muelen y agitan 30 g. del polvo
de polimero con una mezcla estabilizadora de 0,03 g. de tio
dipropionato de dilaurilo y 0,03 g. de 4, 4'-tio-bis (3-me-
10 til-6-t-butyl-fenol) (en cada caso 0,1% en peso) durante 30
minutos en un molino de bolas. 12 g. de éstos se prensan
hasta 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 de 30-40 mm.
de largo, 3 g. de las cuales son llevados a un tubo de ensa-
15 yo, que está situado en un bloque de Al de 200± 1,5°C y es-
tá unido con un bureta de O₂. Por control del volumen de O₂
se mide el tiempo en minutos, en que se inicia la absorción
espontanea de O₂. Este periodo de inducción para la oxida-
ción del polimero a 200°C en O₂ puro puede servir como medi-
20 da para la estabilidad a la temperatura ambiente. En el ca-
so del poli-4-metilpenteno-1 se llevó a cabo la medición a
230°C. Se empleó el polvo estabilizado no prensado.

La presente solicitud que corresponde a la presenta-
da en la República Federal Alemana, con fecha 31 de enero
20 de 1.964, bajo el número V 25296 IVc/39b, se acoge a los
beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Pro-
piedad Industrial.

25

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presen-
tan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de
30 Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:



1.- Un procedimiento para la mejora de la estabilidad de poliolefinas, caracterizado, por que se dispersa polvo de poliolefina purificado en un hidrocarburo inerte, se añade a la dispersión entre 0,1 y 1% en peso de un compuesto de fosforo trivalente o pentavalente de las formulas $POCl_3$ o $POCl R_1 R_2$, en que R_1 y R_2 son un resto alcoholo con 1 a 18 atomos de carbono o un resto arilo, aralcoholo o cicloalcoholo y R_1 puede ser ademas un atomo de Cl, o $POCl_3$, y entre 0,01 y 0,1% en peso de un peroxido organico (cantidades referidas siempre a la poliolefina) y se agita la dispersión a temperaturas entre 60°C y el punto de ebullición del medio dispersante, entre 30 minutos y 5 horas, se filtra con succión el medio dispersante y se lava posteriormente varias veces con medio dispersante.

2.- Un procedimiento para la mejora de la estabilidad de poliolefinas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines especificados.

Esta Memoria consta de ocho hojas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,
P. A.

2 MAR 1965
Alberto de Elizaburu
Por Paris

307253

IAS/.11.01