

307254

18 DIC. 1964

P - 28.038

Pos VGF 1191 Sp.



18 DIC.

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 sabido que, por el procedimiento de polimerización denominado de baja presión, se pueden obtener poliolefinas de elevado peso molecular con propiedades favorables. Estos productos pueden ser tratados ulteriormente, para convertirlos, entre 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

5

10

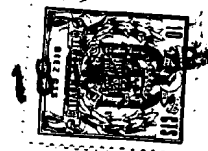


18

tiempo se emplea calor o si son sometidas o 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 al 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 debe ser considerado como perjudicial.

307254



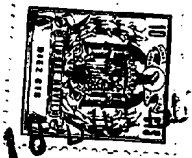
Otro procedimiento conocido trata de solucionar el problema mediante una hidrogenación de los enlaces dobles. La poliolefina, en forma de solución, emulsión o suspensión, es hecha pasar, junto con hidrógeno, a través de un dispositivo de hidrogenación, donde es hecha entrar en contacto con un catalizador 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.

Se ha descubierto ahora, que es posible alcanzar de manera sencilla una mejora de la estabilidad, si se dispersa polvo purificado de poliolefinas en un hidrocarburo inerte, después de lo cual se agrega a la dispersión 0,1 a 1% en peso de un halogenuro de boro o de un eterato de halogenuro de boro, y 0,01 a 0,1% en peso de un peróxido orgánico (estas cantidades se refieren en cada caso al peso de la poliolefina), agitándose a continuación durante 30 minutos a 5 horas, a temperaturas comprendidas entre 60° y el punto de ebullición del agente dispersor, para finalmente filtrar el agente dispersor por absorción y lavar ulteriormente varias veces con un hidrocarburo inerte.

Compuestos bóricos apropiados, son  $\text{BF}_3$ , y los eteratos  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OC}_4\text{H}_8$  y  $\text{BCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

Peróxidos orgánicos que pueden ser utilizados de acuerdo con el invento, son: Los peróxidos di-t-butílico,

307254



dibenzoílico, dicumílico, diacetílico, dilauroílico, ciclohexanónico, y el peróxido de metiletilcetóna o el perbenzoato t-butílico.

5 Como agentes dispersores pueden hallar aplicación: Pentano, hexano, heptano, bencina, toluol, xilol, decalina, tetralina o aceite diesel.

10 Preferibles como agentes dispersores, son los compuestos facilmente volátiles, puesto que pueden ser separados más rápidamente del plímero y regenerados a continuación más fácilmente.

15 La temperatura a aplicar en el tratamiento en cada caso, depende de las condiciones de trabajo. Mientras más elevada es la temperatura de trabajo, tanto más rápidamente puede interrumpirse el tratamiento. Si se desea trabajar a temperaturas superiores al punto de ebullición del agente dispersor, entonces hay que aplicar una presión más alta. A este particular suele bastar, por lo general, realizar el tratamiento en un recipiente cerrado, bajo la presión que se establezca en las condiciones dadas de temperatura.

20

Frente a los procedimientos conocidos, ofrece la presente forma de trabajo la ventaja de que el tratamiento de los polímeros puede realizarse directamente a continuación de su purificación, en la misma instalación en que se llevó a cabo dicha purificación. Todos los

25

agentes dispersores aprovechables para el procedimiento, son disolventes que también hallan aplicación en el proceso de purificación. El exceso de agente de tratamiento, puede ser filtrado mediante absorción, purificándose el

30

polímero fácilmente, mediante lavado con el agente disper-

307234



5 sor. En el procedimiento de acuerdo con 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 en el tratamiento del polvo del polimero con el agente de tratamiento disuelto, que cuando el agente estabilizador es incorporado en forma granulada.

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

En un matraz de dos cuellos de 1 litro de capacidad, provisto de agitador y refrigerador de reglujo, se dispersan en 600 ml de agente dispersor (véase la tabla) bajo atmósfera de nitrógeno, 100 g de polipropileno obtenido a base de trietilo de aluminio y  $TiCl_3$  y purificado, una vez terminada la polimerización, con hexano y a continuación con metanol clorhídrico, después de lo cual se lavó a neutralidad y seguidamente se secó. A esta dispersión se le agrega agente de tratamiento, así como peróxido. Se calienta, mientras se agita, se filtra después el agente dispersor mediante absorción, se lava el polvo dos veces, cada vez con 100 ml de agente dispersor, y se seca bajo atmósfera de nitrógeno en una estufa de vacío. La muestra seca queda de este modo lista para la determinación de la estabilidad.

15  
20  
25

307254



18

	Agente de tratamiento	%	Agente dispersante	Peróxido	%	Duración	Tempa	Estabilidad +) minutos
5	1 $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	0,95	Heptano	Dibenzofílico	0,1	5 h	98	112
	2 $\text{BF}_3$	0,5	Hexano	Diacetílico	0,09	4 h	60	97
10	3 $\text{HCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	0,8	Heptano	Dicumílico	0,07	4,5h	98	89
	4 $\text{BCl}_3$	0,6	"	"		5 h	98	84
15	5 -	-	"	Dibenzofílico	0,1	5h	98	58
	6° $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	1	Heptano	Di-ter-butílico	0,1	4 h	98	12
20	7° -	-	"	"	0,1	4 h	98	3

307254

307254

25

30

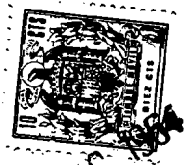
18 DIC 1964

e) Los ejemplos 6 y 7 se refieren a poli-4-metilpen-  
teno-1, que fué tratado de la manera más arriba descrita.

5 †) Para la determinación de la estabilidad de las  
muestras, se muelen durante 30 minutos, en un molino de bo-  
las, 30 g del polvo del polímero junto con una mezcla esta-  
bilizadora 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° en una prensa de placas, bajo una presión de 350 atm,  
10 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 comunicado con  
una bureta de O<sub>2</sub>. Mediante el control del volúmen de O<sub>2</sub>,  
15 se determina el tiempo, en minutos, después del cual se  
inicia espontáneamente la absorción de O<sub>2</sub>. Este periodo de  
inducción para la oxidación del polímero a 200 ° C en O<sub>2</sub>  
puro, puede servir de medida para la estabilidad a tempera-  
tura ambiente. En el caso del poli-4-metilpenteno-(1), se  
20 realizó la medición a 230°. Se utilizó el polvo estabili-  
zado, sin prensar.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en  
la República Federal Alemana el 31 de Enero de 1.964, bajo  
el número V 25.292 IVd/39c., se acoge a los beneficios del  
25 Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

307254



18 DIC. 1964

N O T A  
=====

5 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:

10 1.- Un procedimiento para mejorar la estabilidad de poliolefinas, caracterizado por dispersarse polvo de poliolefina purificado en un hidrocarburo inerte, después de lo cual se le agrega a la dispersión 0,1 a 1% en peso de un halogenuro de boro o de un eterato de halogenuro de boro (estas cantidades referidas en cada caso a la poliolefina), agitándose durante 30 minutos a 5 horas a temperaturas comprendidas entre 60º y el punto de ebullición del agente dispersor, para seguidamente filtrar el agente dispersor mediante absorción, y lavándose ulteriormente varias veces con un hidrocarburo inerte.

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

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

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

25

Madrid,

18 DIC. 1964

P. A.

307254

30