

29 nov. 1954

P-28.108

307427



22

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, A.G., entidad alemana, establecida en Glanzstoff-Haus, Wuppertal-Elberfeld, República Federal Alemana, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA MEJORA DE LA ESTABILIDAD DE POLIOLEFINAS".

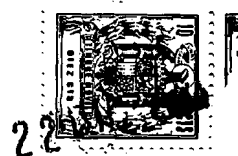
=====

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

5

10

307427



los polímeros en tales condiciones, a la presencia de dobles enlaces en, o junto a, las moléculas de cadena. Según la experiencia actual no parece ser posible evitar la aparición de dobles enlaces en la polimerización por medio de cualesquiera medidas. Así, se debe 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 la poliolefina.

Con este objeto se ha desarrollado un tratamiento con compuesto 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 de utilizar importantes cantidades de disolventes y de medios de precipitación, este procedimiento es extraordinariamente costoso, ya que después del tratamiento propiamente dicho deben tener lugar la precipitación y purificación del polímero. Según una propuesta alternativa se puede llevar a cabo también el tratamiento de manera que se mezcla la poliolefina con el compuesto de silicio en un extrusor a temperaturas más elevadas, por ejemplo de 250-300°C. Con esta forma de trabajo no se puede lograr una estabilización uniforme. Además de esto, el compuesto de silicio permanece en el polímero, lo que se ha de considerar como desventajoso.

Otro procedimiento conocido busca resolver el problema con una hidrogenación de los dobles enlaces. La poliolefina es conducida en solución, emulsión o suspensión, juntamente con hidrógeno, a través de una instalación de hidroge-

307427



nación, en la que 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 poliolefinas. Finalmente, esta forma de trabajo tiene también 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 ahora que se puede llevar a cabo una mejora de la estabilidad de manera más sencilla, si se pone en dispersión polvo de poliolefina purificado en un hidrocarburo inerte, se añade a la dispersión 0,1-1% en peso de un compuesto orgánico de azufre de fórmula general H - S - R en que R puede ser un resto alcohilo con 1 a 18 átomos de C, un resto arilo, aralcohilo o un resto cicloalcohilo o un grupo alcohilester y, se calienta, bien en presencia de 0,01 a 0,1% en peso de un peróxido orgánico (siempre referido a la poliolefina) a temperaturas desde 60°C hasta el punto de ebullición del medio dispersante durante 30 minutos a 5 horas, o bajo la acción de rayos UV a temperaturas entre 20°C y el punto de ebullición del medio dispersante, durante 30 a 60 minutos con agitación, se filtra con succión la poliolefina y se lava posteriormente varias veces con el medio dispersante.

Compuestos de azufre apropiados son por ejemplo: mercaptanos alifáticos con 2-18 átomos de C, ciclohexil-mercaptano, tiofenol, bencilmercaptano, ester amílico del ácido mercaptoacético, ester laurílico del ácido beta-mercaptopropiónico. Por causa de la más limitada molestia del olor se prefieren compuestos de más alto peso molecular difícilmente volátiles.

Como peróxidos orgánicos son utilizables : di-t-butil-

307427



peroxido, dibenzoil-, dicumil-, diacetil-, dilaurol-, ciclohexanone, metil-etil-ceton-peroxido, peracetato de t-butilo, perbenzoato de t-butilo.

5 Para la dispersión se pueden utilizar hidrocarburos inertes tales como pentano heptano, hexano, bencina, benzol, toluol, xilol, decalina, tetralina, aceite Diesel. Como medio dispersante se han de preferir los compuestos fácilmente volátiles a causa de la más fácil regeneración y la más rápida separación desde los polímeros.

10 En ciertas condiciones puede resultar conveniente trabajar a temperaturas mayores que el punto de ebullición del medio dispersante a la presión normal. En estos casos se debe elevar correspondientemente la presión.

15 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 a continuación de la purificación, en el mismo aparato en el que se lleva a cabo la purificación. Todos los medios dispersantes utilizables para el procedimiento son disolventes que se pueden
20 utilizar también en el proceso de purificación. El medio del tratamiento en exceso puede ser separado por succión y el polímero puede ser purificado fácilmente por lavado con el medio dispersante. Una especial purificación en el polímero para retirar un catalizador heterogeneo, tal como es precisa con la
25 hidrogenación conocida, se puede emitir 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 medio de tratamiento disuelto que con una inclusión por granulación del medio de estabilización.

30 El procedimiento se explica en detalle con los ejem-

307427



22 DIC 1954

plos siguientes:

1.- Catálisis con peróxido.

5 En un matraz de dos cuellos de 1 litro con agitador y refrigerador a reflujo se ponen en dispersión, bajo atmósfera de nitrógeno, 100 g. de polipropileno, que se preparó con utilización de Al-trietilo y $TiCl_3$ y se purificó con hexano después de acabada la polimerización y subsiguientemente con metanol en ácido clorhídrico, se lavó hasta neutralidad y seguidamente se secó, en 600 ml. de medio dispersante, (ver tabla). A la dispersión se añade medio de tratamiento así como peróxido. Se ca-
10 llenta con agitación. Entonces se filtra con succión el medio dispersante, se lava el polvo dos veces, cada vez con 100 ml. de medio dispersante y se seca en un armario secador al vacío, bajo nitrógeno. La muestra seca está con esto lista para la me-
15 dición de la estabilidad.

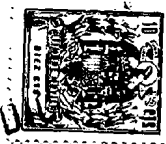
2.- Iluminación-UV.

20 En un matraz de dos cuellos de 1 litro, provisto de agitador y lámpara buzo de Hg (70 waticos), se ponen en dispersión, bajo atmósfera de nitrógeno, 100 g. de polipropileno, preparado como se describe en el ejemplo 1, en 600 ml. de medio dispersante. A la dispersión se añade medio de tratamiento. En-
25 tonces se montan el agitador y la lámpara UV. A causa del desarrollo de calor de la lámpara, el matraz es refrigerado desde fuera con agua. Para impedir una degradación demasiado fuerte, la lámpara, después de un periodo de encendido de dos minutos, es apagada durante 5 minutos cada vez. Subsiguientemente el polímero es filtrado con succión, lavado dos veces con 100 ml. de medio dispersante y secado, y está entonces listo para la medición de la estabilidad.

30 Las particularidades del procedimiento se pueden ver

307427

22



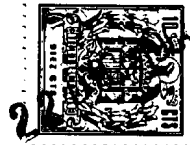
en la tabla siguiente.

E A B L A

307427



Aditivo	Cantidad en %	Peróxido	% Luz UV	Duración	Temperatura °C	Medio disper. sante	Estabilidad minutos
Estearil mercaptano	1	Dibenzoil-peróxido	0,1	4 h.	98	Heptano	92
Ester anílico del ácido mercapto-acético	1	"	0,1	4 h.	98	"	100
Ester anílico del ácido mercapto-acético	1	"	-	1 h.	20	"	100
Ester Laurílico del ácido beta-mercapto-propiónico	1	Dibenzoil-peróxido	0,1	4 h.	98	"	82
Ester Laurílico del ácido beta-mercapto-propiónico	1	"	-	1 h.	20	"	95
Fluofenol	0,5	Dioxiol-peróxido	0,05	3 h.	60	Hexano	75
Bencil mercaptano	0,75	Di-t-butil-peróxido	0,075	4 h.	80	Benzol	85
Bencil mercaptano	0,75	"	-	1 h.	80	"	90
"	-	"	-	1 h.	20	Heptano	56
"	-	Dibenzoil peróxido	0,1	4 h.	98	"	47
++) Estearil mercaptano	1	Di-t-butil-peróxido	0,1	4 h.	98	"	10
++) Estearil mercaptano	1	"	-	1 h.	98	"	12
++) -	-	Di-t-butil-peróxido	0,1	4 h.	98	"	3



+) Para la medición de la estabilidad de las muestras se muelen y agitan 30 g. del polvo de polímero con una mezcla estabilizadora de 0,03 g. de didipropionato de dilaurile y 0,03 g. de 4,4'-tio-bis (3-metil-6-t-butilfenol) (cada vez 0,1% en peso) en un molino de bolas, durante 30 minutos. 12 g. de elle se prensan hasta 170°C en una prensa de placas, bajo una presión de 350 atm., como placa de 1 mm. de espesor. La placa es cortada en cintas de 3-4 mm. de ancho y 30-40 mm. de largo, 3 g. de las cuales son llevados dentro de un tubo de reactivos, que está dentro de un bloque de -Al de $200 \pm 1,5^\circ\text{C}$ y está unido con una bureta de O_2 . Por control del volumen de O_2 se mide el tiempo en minutos, después del que se inicia la absorción espontánea de O_2 . Este periodo de inducción para la oxidación del polímero a 200°C en O_2 puro puede servir como medida para la estabilidad a la temperatura ambiente. En el caso del poli-4-metilpenteno-1 se llevó a cabo la medición a 230°C. Se empleó el polvo estabilizado, no prensado.

++)

Los ejemplos se refieren al poli-4-metilpenteno-1.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana el 31 de Enero de 1964, bajo el núm. V 25.289 IVd/39c, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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

307427



22 D

tes:

1.- Un procedimiento para la mejora de la estabilidad de poliolefinas, caracterizado porque se pone en dispersión polvo purificado de poliolefina en un hidrocarburo inerte, se añade a la dispersión 0,1 a 1% en peso (referido a la poliolefina) de un compuesto orgánico de azufre de fórmula general

H - S - R,

en que R puede ser un resto alcohilo con 1 a 18 átomos de C, un resto aralcohilo o arilo o un resto cicloalcohilo o un grupo alcohil ester, y se calienta, bien en presencia de 0,01 a 0,1% en peso (referido a la poliolefina) de un peróxido orgánico a temperaturas de 60°C hasta el punto de ebullición del medio dispersante durante 30 minutos a 5 horas o bajo la acción de rayos UV, a temperaturas entre 20°C y el punto de ebullición del medio dispersante durante 30 a 60 minutos con agitación, se filtra con succión la poliolefina y se lava posteriormente varias veces con el 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 con los fines que se han especificado.

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

Madrid,
P.A.

22 DIC. 1964

Ministerio de Industria
Por Orden