

31 DIC 1964

P.- 28.093

Pos. VGF 1192 Sp



307732

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 LAS POLIOLEFINAS \*

---

Es conocido, que se pueden preparar poliolefinas de alto peso molecular con favorables propiedades según el así llamado procedimiento de polimerización de baja presión. Estos productos se pueden elaborar posteriormente, entre otras formas, en hilos, películas y otros cuerpos moldeados. Junto a la alta resistencia mecánica, resistencia frente a los productos químicos y otras propiedades ventajosas las poliolefinas muestran sin embargo, una reducida estabilidad frente a los ataques oxidantes, especialmente con la simultánea utilización de calor o con la radiación ultravioleta. Se atribuye



31

buyen los daños que experimentan los polimeros bajo tales condiciones, a la presencia de dobles enlaces en, o junto a, las moleculas de las cadenas. 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 de tener cuidado de someter al polimero 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 efectuado un tratamiento con compuestos de silicio, en los cuales al menos un atomo de hidrogeno está unido directamente al atomo de silicio. En este conocido procedimiento 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 ésto se deben de utilizar importantes cantidades de disolventes y agentes de precipitación, este procedimiento es extraordinariamente costoso, ya que despues del tratamiento propiamente dicho debe tener lugar una precipitación y purificación del polimero. Pero, según una propuesta alternativa, el tratamiento se puede llevar a cabo también, mezclando 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 ésto, el compuesto de silicio permanece en el polimero, lo que se ha de considerar como una desventaja.

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

307732



31

genación, 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.

5 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.

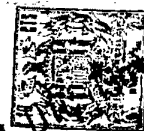
Se ha encontrado finalmente, que se puede llevar a cabo una mejora de la estabilidad de una manera más sencilla, poniendo en dispersión polvo de poliolefina purificado en un hidrocarburo inerte o en un alcohol alifático inferior, añadiendo la dispersión entre 0,1 y 1% en peso (referido a la poliolefina) de un hipoclorito orgánico, y calentando bajo la acción de rayos ultravioleta, a temperaturas entre 20°C y el punto de ebullición del medio dispersante, durante 30 a 60 minutos, con agitación, filtrando con succión el medio dispersante, y lavando posteriormente la poliolefina varias veces con medio dispersante.

20 Los hipocloritos orgánicos apropiados son todos los hipocloritos terciarios, tales como el hipoclorito de t-butilo o el hipoclorito de t-heptilo, o los hipocloritos secundarios con un resto aromático, por ejemplo el hipoclorito de feniletilo.

25 Como medio dispersante se pueden utilizar:

Hidrocarburos inertes, tales como pentano, hexano, heptano, bencina, benceno, tolueno, xileno, decalina, tetralina, aceite Diesel, así como alcoholes alifáticos inferiores como por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol y butanol.

30



31

Como medio dispersante se han de preferir compuestos  
facilmente volatiles, ya que se separan más rapidamente de  
los polimeros y se pueden regenerar subsiguientemente de ma-  
nera mas facil. Las temperaturas que se utilicen en el trata-  
5 miento en cada caso dependen de las condiciones de trabajo.  
Cuanto más alta es la temperatura de trabajo, tanto más ra-  
pidamente se puede interrumpir el tratamiento. Cuando se bus-  
ca un acortamiento del periodo de tratamiento, se puede tra-  
bajar también bajo presión elevada y, por consiguiente a ten-  
10 peraturas que llegan hasta el punto de ebullición del medio  
dispersante bajo la presión correspondiente.

En contraposición con los procedimientos conocidos, la  
forma de trabajo presente ofrece la ventaja de que el trata-  
miento de los polimeros puede tener lugar directamente a con-  
15 tinuación de la purificación en el mismo aparato, en el que  
se llevó a cabo la purificación. Todos los medios dispersan-  
tes utilizables para el procedimiento son disolventes que se  
pueden utilizar también en el proceso de purificación. El  
exceso de medio de tratamiento se puede separar por filtrado  
20 con succión y el polimero puede ser purificado facilmente  
por lavado con el medio dispersante. Una especial purifica-  
ción del polimero de un catalizador heterogeneo, tal como es  
precisa en la hidrogenación conocida, se puede omitir en el  
procedimiento según el invento. La uniformidad e intensidad  
25 de la estabilización, estan mejor aseguradas con el tratamien-  
to del polvo de polimero con el medio de tratamiento disuel-  
to, que con una granulación del medio de estabilización.

El procedimiento se explica mediante los siguientes ejem-  
plos:

30 En un matraz de dos bocas de 1 litro, provisto de agi-

307732



tador y de lampara buzo de mercurio (70 watos), se ponen  
en dispersión, bajo atmosfera de nitrogeno, 100 g. de poli-  
propileno, que se preparó empleando de Al-trietilo y  $TiCl_3$   
y purificandolo con hexano después de acabada la polimeri-  
5 zación y, subsiguientemente, con metanol en acido clorhídri-  
co, lavandolo hasta neutralidad y, seguidamente, secandolo,  
en 600 ml. de medio dispersante. A la dispersión se añade  
el medio de tratamiento. Entonces se montan el agitador y  
la lampara UV. A causa del desarrollo de calor de la lampa-  
10 ra, el matraz es refrigerado desde fuera con agua. Para im-  
pedir una descomposición demasiado grande, la lampara, des-  
pués de un periodo de ignición de dos minutos, se apaga ca-  
da vez durante 5 minutos. Subsiguientemente el polimero es  
filtrado con succión, lavado dos veces con 100 ml. de medio  
15 dispersante y secado y entonces está listo para la medición  
de la estabilidad.



T A B L A

	% en peso de hipoclorito de t- butilo	medio dis- persante	Tiempo de tratamiento	Temperatura °C	Estabilidad †) minutos
5	1	Heptano	45 min	98	94
	0,8	Metanol	30 min	65	81
	-	Heptano	45 min	98	59
	-	Metanol	30 min	65	51
10	5 <sup>•</sup>	isooctano	60 min	50	11
	6 <sup>•</sup>	*	60 min	50	7

15      • Los ejemplos 5 y 6 se refieren al poli-4-metilpente-  
no-1, que fué tratado tal como se describe anteriormente  
(ejemplo 5). El ejemplo 6 se refiere al polimero no tratado.

†) Ver pagina siguiente.

307732



4) Para la determinación de la estabilidad de las muestras se muelen 30 g. del polvo de polimero 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-butilfenol) (cada vez 5 0,1% en peso) en un molino de bolas durante 30 minutos. 12 g. del material resultante son prensados a 170°C en una prensa de placas, bajo una presión de 350 atmosferas, hasta obtener una placa de 1mm. de espesor. La placa es cortada en tiras 10 de 3-4 mm. de anchura y 30-40 mm. de longitud 3 g. de las cuales son llevados a un tubo de reacción, que está dentro de un bloque de Al de 200 ± 1,5°C y está conectado a una bureta de O<sub>2</sub>. Mediante el control del volumen de O<sub>2</sub> se mide el tiempo en minutos, después del cual se establece la admisión espontanea de O<sub>2</sub>. Este periodo de inducción para la oxidación del polimero a 200°C en O<sub>2</sub> puero, puede servir como medida 15 de 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.

La presente solicitud que corresponde a la presentada 20 en la República Federal Alemana, el 31 de Enero de 1.964, con el número V 25.294 IVd/39c, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

#### NOTA

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

3 7732



1º.- Un procedimiento para mejorar la estabilidad de las poliolefinas, caracterizado porque se pone en dispersión polvo de poliolefina purificado, en un hidrocarburo inerte o en un alcohol alifático inferior, se añade a la dispersión de 5 0,1 a 1% en peso (referido a la poliolefina) de un hipoclorito orgánico, y se calienta con agitación, bajo la acción de rayos UV, a temperaturas entre 20°C y el punto de ebullición del medio dispersante, durante 30 a 60 minutos, se filtra con succión el medio dispersante y se lava posteriormente la poliolefina varias veces con medio dispersante. 10

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

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

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

Madrid, 31 DIC. 1964

P.A.

*Curta*

mtr.

*m. Bu*