

31 DIC 1954

P-28.095

Pos VGF 1195 Sp

307734



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 LA MEJORA DE LA ESTABILIDAD DE POLIOLEFINAS".

Es conocido que se pueden preparar poliolefina 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, sin embargo, las poliolefinas muestran pequeña estabilidad contra los ataques oxidantes, especialmente con simultánea utilización de calor o con la radiación ultravioleta. Se atribuyen los daños, que experimentan los polimeros en tales condiciones a

5

10



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 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 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 ninguna 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 de, 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 hidrogenación, 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 can-

307734



198

tidades de poliolefina. Finalmente, esta forma de trabajo tiene también la desventaja de que el catalizador de hidrogenación debe ser eliminado, ya que en permanencia en la poliolefina conduciría a perturbaciones en el tratamiento posterior.

5 Se ha encontrado finalmente que se puede lograr una mejora de la estabilidad de manera más sencilla, si se pone en dispersión polvo de poliolefina purificado en una mezcla de agua y un alcohol alifático bajo soluble en agua que contiene 0,1-1% en peso de un bisulfito alcalino, alcalino-terreo o amónico, referido a la polio-

10 lefina, y se calienta la dispersión con agitación durante 1-5 horas a temperaturas entre 20° y el punto de ebullición del medio dispersante, se filtra con succión el medio dispersante y se lava posteriormente varias veces con medio dispersante.

El procedimiento se ejecuta preferentemente de manera que se prepara una solución al 0,05-5% del bisulfito en la mezcla agua-

15 alcohol, y se utiliza aquella para dispersar la poliolefina, escogiéndose la cantidad de solución de manera que están presentes 0,1-1 partes en peso de bisulfito por cada parte en peso de poliolefina. La proporción del alcohol en la mezcla agua-alcohol

20 se determina por la solubilidad del bisulfito empleado en la mezcla.

De la siguiente tabla se pueden obtener los valores de solubilidad para algunos bisulfitos en mezclas etanol-agua:

T A B L A

25

Bisulfito	Cantidad soluble máxima (% en peso)	Etanol	:	agua
		partes		en peso
Bisulfito-Na	22,5	1	:	3
Bisulfito-Na	7,9	1	:	1
Bisulfito-K	12,1	1	:	3
30 Bisulfito-K	3,9	1	:	1



La temperatura empleada depende de las condiciones de trabajo, Cuanto mayor es la temperatura de trabajo, tanto más rápidamente se puede interrumpir el tratamiento. Cuando se busca un acortamiento del periodo de tratamiento, se puede trabajar también bajo presión elevada y correspondientemente a temperaturas que lleguen hasta el punto de ebullición de la mezcla agua-alcohol bajo la correspondiente presión.

5

En contraposición con los procedimientos conocidos, la presente forma de trabajo ofrece la ventaja de que el tratamiento de los polimeros puede tener lugar directamente, en conexión con la purificación, en el mismo aparato en el que se llevó a cabo la purificación. Todos los medios dispersantes utilizables para el procedimiento son disolventes que se pueden utilizar también en el proceso de purificación. El medio de tratamiento en exceso puede ser separado por filtración con succión y el polimero puede ser purificado fácilmente por lavado con el medio dispersante. Una especial purificación del polimero respecto de un catalizador heterogeneo, tal como es preciso con la hidrogenación conocida, se puede omitir en el procedimiento según el invento. La uniformidad e intensidad de la estabilización estan mejor aseguradas en el tratamiento del polvo de polimero con el medio de tratamiento disuelto que con una incorporación por granulación del medio de estabilización.

10

15

20

El procedimiento se explica con más detalle por ejemplos:

25

En un matraz de dos cuellos con una capacidad de un litro, que está equipado con agitador y refrigerador a reflujo, se colocan 600 ml. de una solución de bisulfito en una mezcla agua-alcohol-metanol (una parte de metanol: tres partes de agua). En esta solución ponen en dispersión bajo atmosfera de nitrogeno 100 g. de polipropileno, que se preparó con utilización de Al-trietile y

30

307734



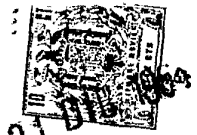
tricloruro de titanio, se purificó después de acabada la polimerización con hexano y subsiguientemente con metanol en ácido clorhídrico, seguidamente se lavó hasta neutralidad y se secó. La dispersión es calentada con agitación. Entonces se filtra con succión la solución agua-alcohol, se lava el polvo de polipropileno hasta neutralidad con mezcla de agua-alcohol y se seca en un armario de secado en vacío bajo nitrógeno. Subsiguientemente se mide la estabilidad.

T A B L A

Bisulfito	% en peso ref. a PP	Tiempo de tratamiento	Temperatura °C	Estabilidad +) minutos
Bisulfito-Ca	1	3 horas	100	103
Bisulfito-K	0,5	2 horas	100	120
Metabisulfito-Na	0,4	3,5 horas	100	109
		3 horas	100	45

De la misma manera se trata poli-4-metilpenteno-1. Después de un periodo de tratamiento de 4 horas a 100°C, con 1% en peso de bisulfito calcico (referido al poli-4-metilpenteno-1), se mide una estabilidad de 13 minutos. Un producto no tratado muestra por contra una estabilidad de 5 minutos solamente.

+) Para la medición de la estabilidad de las muestras se muelen 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-metil-6-t-butilfeno) (en cada caso 0,1% en peso) en un molino de bolas durante 30 minutos. 12 g. de esto son prensados 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 bandas de 3-4 mm. de ancho, 30-40 mm. de largo, 3 g. de las cuales son llevados a un



tubo de ensayos, que está en un bloque de Al de 200± 1,52C y está
unido con una bureta de O₂. Por control del volumen de O₂ se mide
el tiempo en minutos, después del cual se establece la absorción
espontanea de O₂. Este periodo de inducción para la oxidación del
5 polimero a 2002C en O₂ puro puede servir como medida para la estabi-
lidad a la temperatura ambiente. En el caso del poli-4-metilpente-
no-1 se llevó a cabo la medición a 2302C. Se empleó el polvo esta-
bilizado, no prensado.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República
10 Federal Alemana el 31 de Enero de 1.964, bajo el nº V 25288 IVd/39 c,
se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto so-
bre propiedad Industrial.

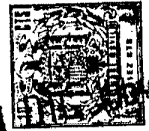
N O T A

15 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:

20 1º.-Un procedimiento para la mejora de la estabilidad de polio-
lefinas, caracterizado porque se pone en dispersión polvo de polio-
lefina purificado en una mezcla de agua y un alcohol alifático in-
ferior soluble en agua, que contiene 0,1-1% en peso de un bisulfito
alcalino, alcalino-terreo o amónico, referido a la poliolefina, y
se calienta la dispersión con agitación durante 1 a 5 horas, a tempe-
25 raturas entre 202C y el punto de ebullición del medio dispersante, se
filtra con succión el medio dispersante y se lava posteriormente va-
rias veces con medio dispersante.

2º.-Un procedimiento para la mejora de la estabilidad de polio-
lefinas.

307734



31

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

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

5

Madrid,

P.A.

31 DIC 1964

Arta

LO/.

M. Arta