

16 SEP. 1965

P- 29.964

S. 64/44

16 S



317504

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 SOLVAY & CIE., entidad belga, establecida -
en 33 Prince Albert, Ixelles-Bruselas, Bélgica, por:
"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE COMPOSICIO---
NES QUE PRESENTAN COLORACIONES MEJORADAS A BASE DE PO---
LIOLEFINAS"

=====

El presente invento concierne a composiciones que
presentan coloraciones mejoradas a base de poliolefinas,
y en particular a polimeros y copolimeros de etileno --
propileno y buteno, obtenidos por polimerización a baja
5 presión.

Las olefinas, y en particular el etileno, pueden
ser polimerizadas a baja presión en presencia de catali
zadores constituidos, en general, a base de un compues-
to de un metal pesado polivalente.

10 Se ha propuesto utilizar como catalizador un com-
puesto oxigenado del cromo, al menos parcialmente al es



tado hexavalente, asociado a un soporte inerte escogido entre silice, alumina, óxido de circonio u óxido de torio, (patente belga 530.617).

5 La polimerización del etileno se ha efectuado --
igualmente en presencia de una combinación catalítica --
constituída por tetracloruro de titanio, cloruro de alu-
minio y aluminio metálico (patente alemana 874.215).

10 Es igualmente conocido polimerizar el etileno en
presencia de un catalizador binario constituído por un
compuesto de un metal de transición y por un derivado --
trialcoholado del aluminio (patente belga 533.362).

15 Finalmente, se ha descrito la polimerización de --
las olefinas en presencia de un catalizador ternario for-
mado por la reacción de 3 constituyentes escogidos en--
tre: a) un metal, un hidruro o un compuesto orgánico me-
tálico de metales de los grupos IV, V y VI de la tabla --
periódica, b) un compuesto mineral de un metal polivalen-
te que presenta al menos tres valencias y c) un haluro de
un elemento del grupo III o V (patente belga 547.619).

20 Las propiedades de los polimeros fabricados según
cada uno de estos procedimientos difieren en numerosos
aspectos, tanto físicos como reológicos.

25 Se ha comprobado sin embargo que frecuentemente --
las poliolefinas obtenidas a baja presión presentan co-
loraciones indeseables y ésto cualquiera que sea el pro-
cedimiento de polimerización utilizado para fabricarlas.
Estas coloraciones son atribuídas generalmente a la pre-
sencia de residuos catalíticos a base de metales pesa--
dos polivalentes.

30 Además, la adición de antioxidantes y en particu-

317504 16



lar de compuestos fenolicos, si bien disminuye más o -
menos fuertemente el proceso de degradación de las polio-
lefinas, tiene frecuentemente como efecto hacer aparecer,
al contacto con los residuos catalíticos, coloraciones
5 todavía más oscuras y por lo tanto todavía menos admisi-
bles.

Se han propuesto ya diversos coadyuvantes para re-
mediar estas coloraciones defectuosas de las poliolefi-
nas. Así, la solicitante ha descrito el empleo de agen-
10 tes tensioactivos anionicos en combinación con antioxi-
dantes fenolicos (solicitud de patente francesa PV - -
970.555 del 10-4-1964).

Por otra parte, es bien conocido el empleo de de-
rivados orgánicos del fósforo para la estabilización --
15 del polietileno, y ha constituido el objeto de numero--
sas patentes. Por el contrario los derivados inorgáni--
cos del fósforo han sido mucho menos utilizados a este
efecto. Se ha descrito no obstante la estabilización de
las poliolefinas por las sales alcalinas de los oxaci--
20 dos del fosforo (patente francesa 1.209.108).

Se ha encontrado ahora que el ácido hipofosforoso
tiene una acción particularmente eficaz contra las colo-
raciones que aparecen en las poliolefinas.

El invento concierne a las composiciones que pre-
25 sentan coloraciones mejoradas, a base de poliolefinas
que se obtienen según un procedimiento de polimeriza- -
ción a baja presión, que contienen de 0,005 a 1% en pe-
so, con relación al peso de poliolefina, de ácido hipo-
fosforoso.

30 Dosis de ácido hipofosforoso tan pequeñas como --



0,005% tienen ya un efecto favorable sobre la coloración de las poliolefinas, pero se prefiere no obstante utilizar cantidades más importantes comprendidas entre 0,01 y 0,1% en peso. El empleo de cantidades más considerables todavía se justifica en el caso de productos que, sin esto, estarían muy fuertemente coloreados, -- pero entraña a veces una disminución de la resistencia a la oxidación.

Una dosis de 1% en peso debe ser considerada como un máximo.

El ácido hipofosforoso tiene una influencia muy neta sobre la coloración de las poliolefinas. Se le -- utilizará particularmente para obtener productos poco coloreados partiendo de poliolefinas que contienen restos de catalizador que pueden entrañar coloraciones indeseables. Se puede combinar su acción con la de otros productos decolorantes tales como los detergentes aniónicos y en particular el laurilsulfonato de sodio. Estos productos se utilizan preferentemente en cantidades comprendidas entre 0,01 y 1% en peso con relación al peso de poliolefina.

El ácido hipofosforoso no posee sin embargo propiedades antioxidantes. Para obtener productos poco coloreados y que presenten una fuerte resistencia a la oxidación, es necesario utilizar el ácido hipofosforoso en combinación con antioxidantes fenolicos y eventualmente con esterres de ácidos tiodialcanoicos. Los antioxidantes fenolicos se escogerán ventajosamente entre el grupo que comprende los monofenoles polialcoholados y los alcohilideno-bisfenoles.

317504



Las cantidades de ingredientes a incorporar en --
las poliolefinas varían de 0,001% a 5% en peso para los
antioxidantes fenolicos y los esteres de ácidos tiodial-
canoicos y de 0,005 a 1% en peso para el ácido hipofos-
5 foroso.

Las cantidades de aditivos a utilizar dependen es-
pecialmente de la naturaleza del antioxidante y del pro-
cedimiento de polimerización utilizado para la fabrica-
ción de la poliolefina, así como del grado de depura- -
10 ción que se ha alcanzado.

Los residuos catalíticos presentes en el polimero
pueden tener en efecto una influencia bastante grande -
sobre su coloración y su estabilidad. En general, un po-
limero mal depurado, es decir que contiene cantidades -
15 bastante importantes de compuestos metálicos, está co-
loreado más fuertemente y tiene tendencia a alterarse -
y a degradarse más rápidamente que un polimero más puro.
La cantidad de estabilizador y de agente decolorante a
añadir al polimero variará pues en función del grado de
20 depuración de éste último.

Las fórmulas de estabilización que convienen para
polietilenos de baja presión normalmente depurados son
las siguientes:

	1) Polietileno	1000 g.
25	2,6 di-terc butil 4-metilfenol	0,2 g.
	Tiodipropionato de dilaurilo	0,4 g.
	Estearato de calcio	0,1 g.
	Acido hipofosforoso	0,5 g.
	2) Polietileno	1000 g.
30	2,2' propilideno bis (4 metil 6 terc butil-fenol)	0,2 g.

31750416 S



	Acido hipofosforoso	0,5 g.
3)	Polietileno	1000 g.
	2,6-di-terc butil 4 metilfenol	0,2 g.
	Tiodipropionato de dilaurilo	0,4 g.
5	Laurilsulfonato de sodio	0,5 g.
	Acido hipofosforoso	0,5 g.

Los estabilizadores pueden ser incorporados al polimero de una forma de por sí conocida, por ejemplo impregnando el polimero en polvo o en grano, por medio de una solución de la composición estabilizadora. La impregnación se puede realizar en un mezclador o en un molino donde el disolvente se evapora, bien por mezclado sobre cilindros caldeados, bien por extrusión de una mezcla del polimero y de la composición estabilizadora.

El exámen de la eficacia de los diversos ingredientes de las composiciones estabilizadoras se realiza sometiendo a las muestras de polimero estabilizado a ensayos que permiten, en muy poco tiempo, estimar la estabilidad a largo plazo de estas muestras.

Por ejemplo, se puede someter a las muestras a un ensayo de absorción de oxígeno a 180°C. Este ensayo se basa en la comprobación de que cuando el polietileno sufre una degradación a temperatura elevada en presencia de aire, se absorbe oxígeno. En el caso de una muestra estabilizada, esta absorción comienza después de un cierto tiempo en el momento en que cesa la acción del estabilizador y en que la muestra comienza a degradarse. Se puede determinar la duración del periodo de inducción que precede al comienzo de la degradación: cuanto más largo sea este periodo, tanto más satisfactoria será la

317504



estabilidad de la muestra. Se puede apreciar pues la ca-
lidad de las diversas composiciones estabilizadoras com-
parando los periodos de inducción respectivos que están
expresados, por convenio, en minutos. El principio de -
5 este ensayo ha sido descrito por Meltzer, Kelley y Goldey
(J. Appl. Polymer Sci, 1960, III, 7, p.84).

Por otra parte, para apreciar el aumento de colo-
ración que acompaña a la degradación de un polimero, se
moldean por inyección a 250°C plaquitas circulares de -
10 60 mm. de diámetro y de 3 mm. de espesor, de las que se
compara la coloración con una escala arbitraria de re-
ferencia cuyo término 0 representa un polietileno per-
fectamente blanco y cuyo termino 5 un polietileno de --
tinte parduzco.

15 Los ejemplos que siguen, sin ser limitativos, es-
tán destinados a ilustrar el presente invento.

Ejemplos

Las características de las diferentes muestras de
polietileno utilizadas en los ensayos siguientes están
20 dadas en la tabla I siguiente. Estos polietilenos han -
sido preparados por polimerización del etileno a baja -
presión en contacto con un catalizador ternario de com-
posición $TiCl_4 + AlCl_3 + Sn(C_4H_9)_4$. Después de la sepa-
ración mecánica del diluyente, estos polietilenos han -
25 sido sometidos a los tratamientos depuradores menciona-
dos en la última columna de la tabla I.

317504



TABLA I

Características de los polietilenos utilizados

5	Desig nación	Viscosidad 100 seg. ⁻¹ 190°C poises	Peso espe- cífico real ₃ g/cm ³	Contenidos en metales mg/kg.			Características del tratamiento de depu- ración
				Ti	Al	Sn	
10	A	9 500	0,955	2,3	-	0	Lavado con octanol sin extracción con agua
	B	4 600	0,954	62	17	300	Lavado con metanol después de extrac- ción con agua alca- lina
	C	19 500	0,949	12,5	31,7	-	Lavado con octanol + extracción con agua
15	D	9 500	0,951	-	-	-	Lavado con octanol
	E	16 500	0,950	36,5	17,1	10	Extracción con - agua
	F	15 900	0,950	40	16	5	Extracción con agua

20 Ejemplos 1 a 10

Se añade al polietileno E preparado tal como se descri-
be anteriormente, los diferentes ingredientes recogidos en -
la tabla II.

25 Las mezclas son mezcladas al estado fundido en una - -
prensa de extrusión cuyo producto extruido es cortado en - -
granulos cilíndricos de 3 mm. de diámetro y 3 mm. de longi-
tud. Se mide la velocidad de absorción de oxígeno de estos -
polimeros granulados y se deduce la duración del período de
inducción de estos. Se evalúa la coloración de plaquitas mol-
30 deadas por inyección, comparándolas con una escala de refe-

317504 16 S



rencia. Los resultados de estas mediciones están recogidos en la tabla II.

TABLA II

5		1	.2	.3	.4	.5	.6	7	.8	.9	.10
Ejemplo nº											
Polietileno	g.	1000									
10	Estearato de calcio							0,1	0,1	0,1	0,1
	Laurilsulfonato de sodio							0,5	0,5	0,5	0,5
	Acido hipofosforoso		0,5						0,5		
	Hipofosfito de sodio			0,5						0,5	
15	Hipofosfito de calcio				0,5						0,5
	Acido (orto) fosforoso					0,5					
	Acido fosforico						0,5				
20	Coloración	5	3	5	5	5	5	3	2	3	3

Se comprueba que todos los derivados inorgánicos del fosforo recogidos en la tabla II a título comparativo, no son aptos para mejorar la coloración del polietileno. Solo el ácido fosforoso presenta una actividad marcada; esta es aditiva, con la de otro compuesto que mejora la coloración, el laurilsulfonato de sodio, agente tensioactivo anionico bien conocido.

Ejemplos 11 a 25

30 Unas muestras de polietileno cuyas condiciones de --

31750A 16



preparación están recogidas en la tabla I, son mezcladas con los diversos aditivos recogidos en la tabla - III y que comprenden especialmente estabilizadores conocidos.



31750416 SEP 1964

TABLA III

Ejemplo nº	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Poliétileno-muestra E	g. 1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Poliétileno-muestra F	g. 0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
2,6-di-terc-butil 4-metilfenol	g. 0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Tiodipropionato de dilaurilo	g. 0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Estearato de calcio	g. 0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Laurilsulfonato de sodio	g. 0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Acido hipofosforoso	g. 0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Hipofosfito de sodio	g. 0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Hipofosfito de calcio	g. 0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Acido (orto)fosforoso	g. 0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Acido fosforico	g. 0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Periodo de inducción de la absor-	35	30	35	35	33	29	64	60	60	92	54	-	-	-	-
ción de O ₂ , min.	4	2	4	4	3	2	4	3	3	2	4	2	4	>5	>5
Coloración															

TABLA III

Ejemplo nº	11	12	13	14	15		
Polietileno-muestra E	g. 1000	1000	1000	1000	1000	1000	10
Polietileno-muestra F	g.						
2,6-di-terc-butil 4-metilfenol	g. 0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	(
Tiodipropionato de dilaurilo	g.						
Estearato de calcio	g. 0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	(
Laurilsulfonato de sodio	g.					0,5	(
Acido hipofosforoso	g.	0,5					(
Hipofosfito de sodio	g.		0,5				
Hipofosfito de calcio	g.			0,5			
Acido (orto)fosforoso	g.						
Acido fosforico	g.						
Periodo de inducción de la absor- ción de O ₂ , min.	35	30	35	35	35	33	:
Coloración	4	2	4	4	4	3	

317504^{16 SE}



	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
0	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000				
								1000	1000	1000	1000
2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
			0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	0,5	0,5		0,5		0,5	0,5				
		0,5			0,5	0,5		1			
5							0,5				
									1		
										1	
	33	29	64	60	60	92	54	-	-	-	-
	3	2	4	3	3	2	4	2	4	>5	>5



Como en el caso de los ejemplos precedentes, se -
comprueba que solo el ácido hipofosforoso presenta una
acción favorable sobre la coloración del polietileno y
que los otros compuestos inorgánicos del fosforo son --
5 absolutamente inactivos.

Se ve además que solo las mezclas conformes al in-
vento presentan una coloración perfecta y que el periodo
de inducción correspondiente es equivalente al relativo
a las mezclas que no contienen más que el antioxidante.

10 Por el contrario, ya sea en el caso del antioxi--
dante solo ya sea en el del antioxidante al que se aña-
de uno u otro derivado inorgánico del fosforo, con la -
excepción del ácido hipofosforoso, se mide siempre una
coloración inadmisibile.

15

Ejemplos 26 a 35

La influencia de la cantidad de ácido hipofosforo-
so utilizado sobre las propiedades de las composiciones
está ilustrada por los ejemplos 26 a 35 recogidos en la
20 tabla IV.

317504, 16 S



TABLA IV

Ejemplo nº	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
5	Polietileno- muestra F g. 1000									
	2,6 di-terc-bu- til 4 metilfenol g. 0,4 0,4 0,2 0,2 0,2 0,2 0,2 0,2 0,2 0,2									
	Estearato de calcio g. 0,1									
10	Tiodiopropiona- to de dilaurilo g. 0,4 0,4 0,4 0,4 0,4 0,4 0,4 0,4 0,4 0,4									
	Laurilsulfonato de sodio g. 0,5 0,5 0,5 0,5 0,5 0,5 0,5 0,5 0,5 0,5									
	H_3PO_2 g. 0,2 0,5 0,1 0,2 0,5 1 0,2 0,5									
15	Periodo de induc- ción de la absor- ción de O_2 , min. 131 117 - 81 86 92 61 45 53 62									
	Coloración 4 3 >5 >5 5 3 2 4 3 2									

Cualquiera que sea la fórmula de estabilización em-
 20 pleada, la blancura de las composiciones aumenta con la do-
 sis de ácido hipofosforoso. Este aumento es sin embargo me-
 nos marcado para las dosis que pasan del 0,05% en peso. Ade-
 más, más allá de este límite, se comienza a comprobar una
 25 influencia desfavorable del ácido hipofosforoso sobre la -
 duración del periodo de inducción. Por esta razón, se pre-
 fiere limitar a 0,1% la dosis de ácido hipofosforoso uti-
 lizado en la mayor parte de los casos.

Ejemplos 36 a 45

30 Los ejemplos que siguen tienen como fin demostrar la



influencia favorable de la adición de ácido hipofosforoso sobre una serie de muestras de polietileno que han sido sometidas a tratamientos de depuración muy diversos y que presentan grados de pureza variables. Las características de las diversas muestras están recogidas en la tabla I y los resultados de los ensayos realizados constituyen el objeto de la tabla V.

TABLA V

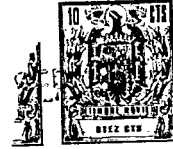
Ejemplo nº	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
Tipo de muestra	A	A	B	B	C	C	D	D	E	E
7000 g.										
2,6-di-terc-butil 4 metil fenol g.					0,2					
Tiodipropionato de dilaurilo g.					0,4					
Estearato de calcio g.					0,1					
Laurilsulfonato de sodio g.					0,5					
H ₃ PO ₂ g.		0,5		0,5		0,5		0,1		0,1
Coloración	3	0	3	1	4	2	4	1	4	2

25

En todos los casos, se ha observado un aumento apreciable de la blancura.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Francia con fecha 30 de Septiembre de 1.964, bajo el número 989.919, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vi-

317504



gente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

5

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

10 1.- Mejoras introducidas en la preparación de com
posiciones que presentan coloraciones mejoradas a base
de poliolefinas obtenidas según un procedimiento de po-
limerización a baja presión, caracterizadas por que las
mismas contienen, con relación al peso de poliolefinas,
15 de 0,005 a 1% de ácido hipofosforoso y eventualmente --
otro. aditivo que mejora la coloración así como uno o -
varios estabilizadores contra el calor y la oxidación.

20 2.- Mejoras según la reivindicación 1 caracteriza
das por que dichas composiciones contienen, con rela---
ción al peso de poliolefina, de 0,005 a 1% de ácido hi-
pofosforoso, y de 0,001 a 5% de un antioxidante fenolli-
co.

25 3.- Mejoras según la reivindicación 1 caracteriza
das por que dichas composiciones contienen, con rela- -
ción al peso de poliolefina, de 0,005 a 1% de ácido hi-
pofosforoso, de 0,01 a 1% de un agente tensioactivo - -
anionico, de 0,001 a 5% de un antioxidante fenolico y -
de 0,001 a 5% de un ester de un ácido tiodialcanoico.

30 4.- Mejoras introducidas en la preparación de com
posiciones que presentan coloraciones mejoradas a base

317504 16 SEP



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 dieciseis hojas escritas a
5 máquina por una sola cara.

Madrid, 16 SEP. 1965

P. A.

Alberto de Elzaburu
Por Poderes