

3284 13



10 de artículos, por ejemplo tubos. Un polímero de olefina es-
pecialmente adecuado para la extrusión de artículos, es pro-
ducido mediante polimerización de una olefina, o copolimeri-
zación de una mezcla que comprende dos olefinas, con un ca-
talizador de polimerización de óxido de cromo a una tempe-
ratura tal que esencialmente todo el polímero es insoluble
15 en el hidrocarburo. Una tal poliolefina, llamada a veces
"polímero en forma de partículas", presenta una resistencia
muy aumentada a la fisuración por esfuerzos latentes, una ma-
yor duración a los esfuerzos y una mayor resistencia a los
esfuerzos cíclicos, siendo especialmente notables todos es-
20 tos efectos a elevada temperatura. Sin embargo, estos polí-
meros poseen un índice de fusión relativamente bajo, gene-
ralmente inferior a 0,2 aproximadamente medido por normas
ASTM D-1238-57T, condición E y, por esta razón, son difíci-
les de tratar de manera clásica empleando aparatos termoplás-
25 ticos convencionales.

Los procedimientos convencionales para la incorpo-
ración de pigmento en polímeros sólidos resinosos de olefi-
nas, como por ejemplo plietileno, polipropileno, copolímeros
de etileno con otras monoolefinas, y similares, implican la
30 mezcla de un pigmento en polvo con un polímero en pastillas
y la sumisión de la mezcla resultante a una mezcla que puede
verificarse en un molino Banbury o en un molino de rodillos.
Para conseguir unas satisfactorias dispersiones de pigmento
en el producto sólido durante el moldeo por extrusión o por
35 inyección, es costumbre emplear una fase adicional de mezcla
básica en la cual las pastillas de polímero y una elevada
cantidad de pigmento son mezcladas en un molino de rodillos
o en una mezcladora Banbury, empleándose el cocentrado resul-
tante de polímero y de pigmento para dar color al polímero

328413



40 virgen en la operación de extrusión. Se han realizado ensa-
yos para mejorar la dispersión de pigmento granulando las
pastillas de polímero antes de la mezcla con el pigmento.
Sin embargo, tales procedimientos no son adecuados para po-
límeros en "forma de partículas".

45 Hemos descubierto ahora que pueden obtenerse dis-
persiones satisfactorias de adiciones sólidas en ciertos po-
límeros resinosos de olefinas añadiendo primero al polímero
un aditivo de deslizamiento o lubricante, como glicerina,
mezclando luego aditivos sólidos con la composición resultan-
50 te de polímero y aditivo lubricante y sometiendo luego la
mezcla de polímero y aditivo a mezcla en una máquina de ex-
trusión de plásticos. La forma de polímero que puede ser mez-
clada eficazmente con un aditivo seco, después del tratamien-
to inicial del mismo con el aditivo lubricante, es una for-
55 ma ligera, apulugada y dilatada que tiene vacíos dentro de la
partícula de polímero y una densidad volumétrica comprendida
entre aproximadamente 0,1 y 0,35 g/cm³. El polímero, en esta
forma, es considerablemente más ligero que el material en
pastillas, que tiene una densidad volumétrica comprendida en-
60 tre 0,5 y 0,6 g/cm³, según la densidad absoluta del polímero.
Una de las mayores ventajas de nuestra invención consiste en
el hecho de que esta forma de polímero puede ser obtenida
por fases normales de recuperación empleadas en los procedi-
mientos de polimerización de poliolefinas de baja presión.

65 Dichas fases de recuperación implican la separación de polio-
lefinas sólidas en partículas de una suspensión de las mismas
en solución para la precipitación en solución de poliolefina
sólida en partículas sólidas, bien por evaporación del disol-
vente o por enfriamiento directo o indirecto de la solución,
70 como mediante la adición a la solución de un líquido no sus-



ceptible de mezcla (por ejemplo, agua). En un aspecto pre-
ferido, por consiguiente, nuestra invención comprende las
fases de recuperación por filtración del polímero en una sus-
pensión del mismo, para obtener un sólido apelmusado y en par-
tículas, mezclando glicerina con el polímero en partículas y
75 mezclando después pigmento en polvo con la composición de po-
límero y glicerina, sometiendo la mezcla resultante a una
mezcla que produce elevadas fuerzas de corte dentro del po-
límero mismo. Puede obtenerse una mezcla de este tipo en las
80 máquinas de extrusión de plásticos que emplean tornillos he-
licoidales y/o tacos de dispersión en mezcladoras Banbury, o
en molinos de rodillos.

La figura única, es un esquema simplificado de pro-
ducción de un procedimiento de polimerización de etileno que
85 comprende la recuperación de polímero y la pigmentación según
la presente invención.

Los polímeros a los cuales se incorpora el pigmento
son los polímeros termoplásticos normalmente sólidos que pue-
den ser recuperados en solución en forma apelmusada y espon-
90 josa, que son relativamente tenaces y que poseen resistencia
al flujo incluso cuando son calentados, de modo que, al ser
sometido a una elaboración mecánica del tipo descrito, el po-
límero mismo coopera en la disgregación de aglomerados y en
la dispersión de partículas de pigmento u otros aditivos só-
95 lidos mezclados con él. Tales polímeros pueden ser definidos,
en sentido amplio, como polímeros resinosos de monocolefinas
que tienen de 2 a 8 átomos de carbono por molécula. Son ejem-
plos de 1-olefinas adecuadas el etileno, el propileno, el
1-buteno, el 1-penteno, el 1-hexeno, el 1-octeno, el 4-metil-
100 1-penteno, el 4-metil-1-hexeno, el 5-etil-1-hexeno, el 6-metil-
1-hepteno, y similares. Pueden obtenerse polímeros sólidos



de etileno por copolimerización de etileno con un 30% o menos - y preferiblemente menos del 15% en peso - del sistema monómero, de los comonómeros propileno, 1-buteno y/o 2-buteno.

105 Pueden prepararse polímeros sólidos partiendo del mono-1-olefinas que tengan de 2 a 8 átomos de carbono por molécula y ninguna ramificación de cadena más próxima al do-
ble enlace que la posición (4), preferiblemente por el procedimiento explicado en la Patente británica 853.414. Según es-
110 te procedimiento, se pone en contacto etileno o una mezcla de etileno con cuando menos otro hidrocarburo no saturado, en con-
diciones de polimerización, con el catalizador de polimeriza-
ción que comprende una suspensión de un catalizador que con-
tiene óxido de cromo en un diluyente de hidrocarburo líquido
115 a una temperatura tal que esencialmente todo el polímero pro-
ducido es insoluble en el diluyente y se encuentra en forma
de partículas sólidas.

Aun cuando el procedimiento anteriormente mencio-
nado que emplea el catalizador de óxido de cromo en forma de
120 partículas es preferido para producir la forma de polímero
para la presente invención, pueden emplearse otros procedi-
mientos para polimerizar etileno u otras 1-olefinas en mate-
riales sólidos y resinosos. Por ejemplo, otros polímeros só-
lidos útiles producidos como se explica en la Patente estado-
125 unidense 2.825.721 son los polímeros sólidos de etileno, pre-
parados por otros procedimientos de baja presión, que emplean
sistemas de catalizador que contienen un haluro de metal del
Grupo IV y un organometal o un haluro organometálico.

También pueden usarse procedimientos convenciona-
130 les de polimerización de etileno que usen presiones extrema-
damente elevadas, en cuyo caso el polietileno es disuelto en
un disolvente y precipitado, como se describe a continuación,

328413



135 para darle la forma deseada para la pigmentación. Cuando una
solución de polímero no es un producto del procedimiento de
polimerización, puede formarse una tal solución para la suce
siva precipitación de polímero. En este caso, pueden usarse
disolventes que no son ordinariamente deseables en los proce
140 dimientos de polimerización. Por ejemplo, pueden usarse hi
drocarburos aromáticos como el benceno y los xilenos, cier
tas olefinas líquidas y disolventes no hidrocarburaados, como
el disulfuro de carbono, el tetracloroetano y el tetracloruro
de carbono. Sin embargo, se prefiere practicar esta invención
con polímeros de etileno sólidos y de elevada densidad que
son también altamente cristalinos y preparados por los proce
145 dimientos de baja presión descritos. Estos polímeros resino
sos comprenden el polietileno y los copolímeros de etileno
con propileno, 1-buteno y 2-buteno, como se ha dicho anterior
mente. Estos polímeros sólidos tienen una densidad intrínseca
a 25° C. de cuando menos 0,98, y preferiblemente de cuando
150 menos 0,955 gramos por centímetro cúbico.

El procedimiento general de polimerización y la re
cuperación de polímero que proporciona la forma de polímero
deseada para el tratamiento preliminar y la mezcla con el
mismo de negro de humo puede ser descrito mejor refiriéndose
155 al dibujo.

Como se ve en el dibujo, un hidrocarburo líquido,
como por ejemplo pentano normal, entra en el sistema por el
conducto de admisión (10). Un catalizador que preferiblemen
te tiene un tamaño de partículas de 50 mallas, o más pequeño
160 es añadido al hidrocarburo líquido por el conducto (11), que
pone en comunicación el depósito de almacenamiento de cata
lizador (12) y el conducto (10). El barro de catalizador en
pentano normal así formado es bombeado luego en el reactor



165 (13). El catalizador, por ejemplo, puede ser un catalizador
de óxido de cromo-sílice-alúmina preparado impregnando un
90% de sílice y un 10% de gel de alúmina mezclado con trióxido
de cromo, secando y calentando en aire para obtener una com-
posición de catalizador que contenga aproximadamente un 2,0%
170 en peso de cromo en forma de óxido de cromo, la mitad del
cual aproximadamente se encuentra en forma de óxido hexave-
lente.

El etileno entra en el sistema por el conducto de
entrada (14) y se pone en íntimo contacto con la suspensión
o barro de catalizador en el reactor (13). Debe entenderse
175 que las mezclas de etilo con otros hidrocarburos no saturados
- como por ejemplo mezclas de etileno con pequeñas cantidades
de 1-olefinas superiores - por ejemplo propileno, 1-buteno,
1-penteno, 1-hexeno y similares - pueden ser polimerizadas de
acuerdo con la presente invención. Ejemplos de otros comonó-
180 meros que pueden ser empleados son : (1) olefinas isomeriza-
bles en condiciones de polimerización en 1-olefinas sin nin-
guna ramificación más próxima que la posición (4), como el
2-buteno y el 2-penteno, (2) 1,3-diolefinas sin ninguna rami-
ficación más próxima que la posición (3), como el 1,3-butadi-
185 no y el 3-metil-1,3-pentadieno, (3) diolefinas no conjugadas
que tienen cuando menos un doble enlace terminal y ninguna
ramificación más próxima que la posición (4), por ejemplo el
1,4-pentadieno y el 4-metil-1,4-hexadieno, y (4) las diole-
finas no conjugadas isomerizables en condiciones de polime-
190 rización en hidrocarburos no saturados de (2) o (3), por
ejemplo el 2,5-heptadieno. Un adecuado medio agitador (16),
accionado por un motor representado esquemáticamente con M
puede estar previsto para facilitar el contacto y para mante-
ner el catalizador en suspensión en la mezcla de reacción. La

328413



195 zona de reacción es mantenida a una temperatura tal que el
polímero producido es esencialmente insoluble en el pentano
normal y se encuentra en forma de partículas sólidas. Como
se ha indicado anteriormente, cuando se utiliza un hidrocar-
buro parafínico, como por ejemplo pentano normal, esta tem-
200 peratura se encuentra en el campo de aproximadamente 110° C.
y menos, y preferiblemente 107° C. y menos. Cuando se emplean
hidrocarburos nafténicos, la temperatura de polimerización se
encuentra en el campo de aproximadamente 88° C. y menos, y
preferiblemente de 82° C. y menos. Aun cuando no parece ha-
205 ber nada crítico en la temperatura inferior a la cual la po-
limerización puede ser ejecutada, en la práctica es deseable,
en el caso de parafinas y de cicloparafinas, que la tempera-
tura no sea inferior a 66° C. La presión en el reactor (13)
es tal que el pentano normal es mantenido esencialmente en
210 fase líquida. Aun cuando tampoco hay nada crítico en la pre-
sión de reacción, sino que tiene que ser suficiente para man-
tener el medio de reacción en fase líquida, la presión se en-
cuentra generalmente entre 7 y 50 kg/cm².

El efluente del reactor sacado por el conducto (17)
215 comprende una mezcla de partículas sólidas de polímero que
contienen catalizador, pentano normal y pequeñas cantidades
de etileno sin reaccionar. Como la reacción es ejecutada a
una temperatura tal que el polímero producido es esencialmen-
te insoluble en el pentano normal, en el medio de reacción no
220 se disolverá sino una pequeña cantidad de polímero ligero. La
mezcla es conducida a la zona de separación (18), donde se
separan el polímero que contiene catalizador y el pentano
normal. La zona de separación puede comprender cualesquiera
medios adecuados de separación, como por ejemplo un filtro,
225 una centrifugadora, un tanque de sedimentación u otros medios



230 adecuados para realizar la separación entre un líquido y sólidos. Una de las importantes ventajas de la invención es la de que la separación del polímero y de los líquidos es realizada con facilidad y prontitud debido a la forma de partículas en la cual es producido el polímero. También cae dentro del alcance de la invención la separación del pentano normal y del polímero mediante una simple e instantánea vaporización del hidrocarburo líquido.

235 El polímero en forma de partículas es recuperado de la zona de separación (18) por el conducto de salida (27) y conducido luego directamente al secador (28). En el secador (28), el polímero es calentado de modo que se vaporiza todo pentano normal que pueda estar presente. El pentano normal, que es eliminado del secador por el conducto (29), puede ser
240 condensado a continuación y luego reciclado hacia el conducto (10). El producto polímero granulado sacado del secador por el conducto (31) puede entonces ser conducido a adecuados medios de almacenamiento, o directamente a equipos de tratamiento.

245 En la mayoría de los casos, el polímero recuperado del secador (28) por el conducto (31) no requerirá tratamiento ulterior para eliminar de él el catalizador. Si el polímero tiene un contenido de cenizas superior al deseado para el uso a que está destinado, los valores variables del procedimiento, por ejemplo la concentración de catalizador en la
250 mezcla de reacción, pueden ser variados para obtener un polímero del contenido de cenizas deseado. Sin embargo, debe quedar entendido que, si se desea, el polímero puede ser tratado ulteriormente para quitar de él el catalizador. Así, el polímero recuperado del secador (28) puede ser conducido mediante
255 el conducto (32) a la zona (33) de eliminación de catalizador. En la zona de eliminación de catalizador, la separación entre



260 el catalizador y el polímero puede ser realizada disolviendo el polímero en todo disolvente adecuado, por ejemplo un hidrocarburo nafténico como el ciclohexano, calentando el disolvente y el polímero a una temperatura tal que el polímero sea soluble en aquél, por ejemplo a una temperatura comprendida entre 135° y 232° C. El catalizador puede entonces ser separado de la solución de polímero por cualquier procedimiento conveniente, como filtración, centrifugación o decantación, y eliminado luego de la zona (33) por el conducto (34). El producto polímero, una vez separado del disolvente, por ejemplo enfriando la solución de polímero para precipitar el polímero y luego filtrando, es recuperado de la zona 265 (33) por el conducto (36). Pueden usarse otros adecuados procedimientos de separación.

275 El polímero recuperado es un material ligero y apelmusado, que tiene un aspecto basto y esponjoso y contiene vacíos dentro de la partícula de polímero. Generalmente, el tamaño de partícula no es pequeño debido a una aparente aglomeración, aun cuando pueden obtenerse partículas de aproximadamente 50 a 500 micras.

280 En la zona (37) se mezcla polímero seco y apelmusado con un agente lubricante, como por ejemplo glicerina, introducido por el conducto (38). Este tratamiento preliminar de la pelusa de polímero con el agente lubricante puede ser ejecutado convenientemente en una mezcladora rotatoria. Luego, se lleva la mezcla de pelusa y glicerina así resultante, por el conducto (39), al recipiente de compensación de mezcla (40). 285 La mezcla de pelusa y glicerina y el negro de humo del depósito (41) son medidos de manera continua y conducidos mediante transportadores (42) y respectivamente (43), a la zona de mezcla (48). Una vez que el polímero, la glicerina y el pig-



290 mento han sido mezclados, se reduce a pastillas la mezcla
 en una máquina convencional (49) productora de pastillas.

 La composición de una mezcla es de una naturaleza
que somete preferiblemente el polímero a esfuerzos máximos
de corte. Para ello, es deseable trabajar el polímero a una
temperatura inferior a su punto de ablandamiento térmico, y
295 preferiblemente a una temperatura inferior a su punto de so-
 lidificación cristalina. En las máquinas de extrusión de
 plásticos, ello puede conseguirse controlando la velocidad
 de alimentación o empleando un tornillo de alimentación de
 un diámetro de pié variable, siendo el fin de ello el de pro-
300 ducir una trituración de la mezcla de polímero y pigmento
 sin producir un calor de fricción suficiente para fundir el
 polímero. Las medidas que pueden tomarse en las máquinas con-
 vencionales de extrusión para conseguir este fin comprenden
 la prolongación de la longitud del cilindro de la máquina de
305 extrusión, o la combinación de los molinos compuestos con
 tornillos de molino de un diámetro de pié constante. Los ele-
 vados esfuerzos de corte que se producen en el polímero tien-
 den a hacer que el aditivo se rompa en partículas más peque-
 ñas que las añadidas en origen. Si la sección de alimentación
310 de la máquina de extrusión es mantenida a la temperatura más
 baja posible, se obtiene una trituración máxima del polímero
 y de los aditivos. Por esta razón, se prefieren los polímeros
 altamente cristalinos y de elevada densidad por su mayor ri-
 gidez y más elevada temperatura de ablandamiento, que permi-
315 ten obtener mejores resultados en la dispersión del pigmento
 mediante la producción de esfuerzos de corte en el polímero.
 Después de la trituración de la mezcla en tales condiciones,
 se eleva la temperatura del polímero de modo que el polímero
 se funde y puede recibir por extrusión o moldeo la forma de-

328413



320 seada.

La cantidad de pigmento que puede ser incorporada a un polímero de olefina por este procedimiento puede ser relativamente elevada, por ejemplo de hasta un 40% en peso de la mezcla.

325

Los procedimientos de mezcla normalmente usados en la especialidad de los plásticos son adecuados para mezclar la pelusa de polímero y un agente lubricante como la glicerina. Una mezcladora de doble cono es un ejemplo de un tipo adecuado de equipo de tamboreo o de mezcla en seco. La duración de la mezcla puede variar de acuerdo con las circunstancias, recordando que dicha duración de mezcla puede ser regulada. La duración óptima de mezcla, sin embargo, depende del agente lubricante, del polímero y del equipo usados. Esta operación de mezcla no provoca un apreciable aumento de la temperatura de la mezcla.

330

335

Para ilustrar ulteriormente las ventajas de la presente invención se presenta el ejemplo siguiente:

E J E M P L O

340

Para comparar las dispersiones de negro de humo en muestras de polímero que difieren solamente en la adición del agente de lubricación de glicerina, se realizaron las tandas siguientes. En cada caso, el polietileno estaba constituido por una pelusa de bajo índice de fusión y de elevada densidad, preparada por el procedimiento anteriormente descrito en presencia de un catalizador que contenía óxido de cromo.

345

Tanda 1 - Se mezcló en seco pelusa de polietileno con un 2,5% de negro de humo Philblack A, y luego con un 1,5% de glicerina.

328413



350 Tanda 2 - Se mezcló en una mezcladora pelusa de polietileno con un 1,5% de glicerina, seguido de una mezcla con un 2,5% de Philblack A.

355 Tanda 3 - Se mezcló en una máquina de extrusión una mezcla de polietileno y un 2,5% de Philblack A y se introdujo en la máquina de extrusión un 1,5% de glicerina después de la fusión del polietileno-negro de humo.

Tanda 4 - Se mezcló pelusa de polietileno con 1,5% de glicerina, seguido de mezcla con un 2,5% de negro de humo Philblack A en una máquina de extrusión.

360 Se intentó la extrusión de los compuestos de cada tanda en una máquina de extrusión del tipo de pistón oscilante con una matriz de saliente largo.

Se obtuvieron los resultados siguientes:

	<u>Tanda</u>	<u>Resultados</u>
365	1	Dispersión insuficiente.
	2	Dispersión buena Extrusión a 46 cm por minuto
	3	Sistema en 2 fases no pudo extruirse
370	4	Extruída a 46 cm por minuto Dispersión buena

375 Los datos anteriores demuestran que es importante mezclar en seco el polímero con el agente lubricante antes de la adición del negro de humo si se quiere obtener una composición cuya dispersión de negro de humo sea satisfactoria. Estos datos demuestran, además, que el agente lubricador tiene que ser incorporado a la pelusa de polímero antes de la mezcla del mismo si se quiere obtener una mezcla susceptible de extrusión.

380 La forma, dimensiones y materiales podrán ser va-



riables y en general cuanto sea accesorio o secundario, siempre que no altere, cambie o modifique la esencialidad del objeto que se describe.

385 Los términos en que queda redactada esta Memoria, son ciertos y fiel reflejo del objeto descrito, debiéndose tomar con carácter amplio y nunca en forma limitativa.

390 La entidad solicitante se reserva el derecho de obtención de los oportunos Certificados de Adición complementarios por las mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pudiera aconsejar la práctica.

N O T A :

395 Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de la presente invención, así como la forma en que la misma puede ser llevada a la práctica, se reivindican a título privativo las siguientes particularidades características, sobre las cuales ha de recaer la concesión del privilegio de PATENTE DE INVENCION que se solicita.

400 1). Procedimiento de obtención de polímeros pigmentados, mediante incorporación de un pigmento y de un agente lubricante a un polímero sólido de una 1-olefina por mezcla en seco, c a r a c t e r i z a d o por comprender la adición del agente lubricante al polímero en partículas y la sucesiva adición del pigmento.

405 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de ser glicerina el agente lubricante.

3). Procedimiento según las reivindicaciones 1) o 2) caracterizado por ser negro de humo el pigmento.



4). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 3), caracterizado por ser el polímero un homopolímero o copolímero de etileno.

410 5). Procedimiento según la reivindicación 4), caracterizado por tener dicho polímero una densidad volumétrica comprendida entre 0,1 y 0,35 g/cm³ y un índice de fusión inferior a 0,2, medido por el procedimiento normalizado ASTM D-1238-57T, Condición E.

415 6) Procedimiento según la reivindicación 5), caracterizado por el hecho de tener dicho polímero una densidad volumétrica comprendida entre 0,19 y 0,26 g/cm³.

420 7). Procedimiento según las reivindicaciones 5) o 6), caracterizado por ser dicho polímero un copolímero de etileno y de 1-buteno.

8). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4) a 7), caracterizado por tener dicho polímero una densidad intrínseca de cuando menos 0,94 g/cm³ a 25° C.

425 9). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 8) caracterizado por ser el polímero un polímero que ha sido recuperado de una solución o suspensión en un hidrocarburo líquido.

430 10). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 9), caracterizado por ir seguida la adición de pigmento de una mezcla en seco, un amasado y una extrusión para la obtención de una dispersión uniforme.

435 11). Procedimiento según la reivindicación 10), caracterizado por el hecho de realizarse el amasado a una temperatura inferior a la temperatura de ablandamiento del polímero.

12). "PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE POLÍMEROS PIGMENTADOS". Con prioridad de la Patente norteamericana núm.

328413



481.511 de fecha 23 de Agosto de 1.965.

Todo según queda expuesto en la presente Memoria, que consta de dieciseis hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara, y una hoja de dibujos que con la misma se acompaña.

MADRID, 27 JUN. 1966

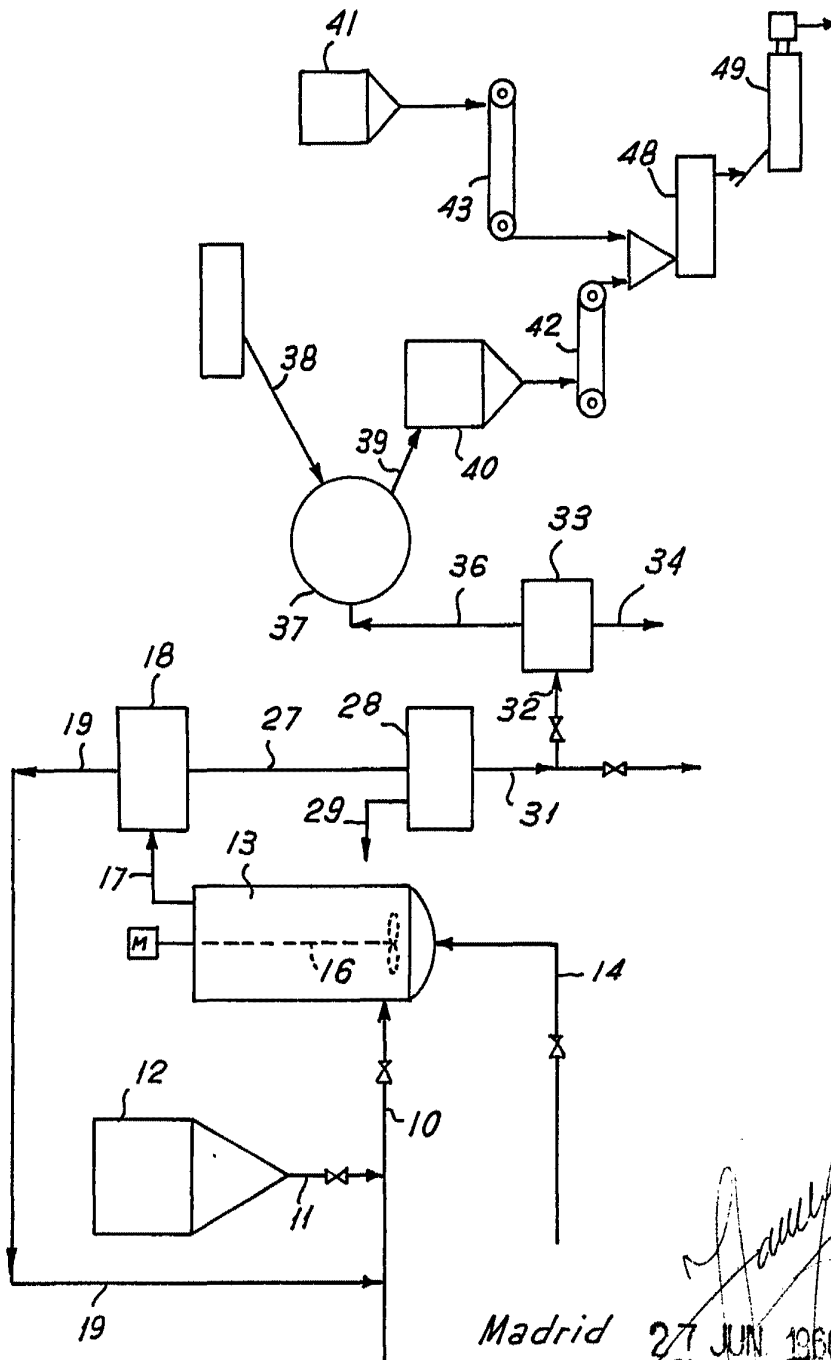
P. A.

Modesto Polo

P. P.



328413



Madrid 27 JUN 1966
Modesto P. P.

ESCALA VARIABLE.