



353307



ría de las aplicaciones, estos polímeros, normalmente <sup>8 M</sup> sólidos, son tratados calentándolos a una temperatura a la cual se funden, dándose luego al polímero fundido la forma deseada por varios procedimientos, como el de extrusión, moldeo  
15 por inyección, moldeo por soplado, colada centrífuga y otros tipos de conformación térmica. A las elevadas temperaturas necesarias para su fusión, muchos de estos polímeros revelan una reducción del índice o de la fluencia de fusión, con un correspondiente aumento de su peso molecular, siendo ésta  
20 una característica que origina problemas tanto para el fabricante que usa el polímero como para el productos del polímero mismo.

Una reducción del índice o de la fluencia de fusión durante el tratamiento de fusión a elevada temperatura puede  
25 impedir o limitar el uso de un polímero por el fabricante para aplicaciones específicas, debido a problemas de tratamiento, aun cuando el uso del polímero para esas aplicaciones pueda por lo demás ser desable. Por ejemplo, algunos materiales polímeros son prácticamente inadecuados para ciertos tipos  
30 de producción de películas debido a una reducción del índice o fluencia de fusión durante el tratamiento de fusión a elevada temperatura, que tiende a taponar las pequeñas aberturas del equipo de tratamiento. Otro ejemplo de un problema de tratamiento del fabricante que se deriva de una reducción del índice o fluencia de fusión durante el tratamiento  
35 de fusión a elevada temperatura, es que los tiempos de ciclo para varios procedimientos de moldeo resultan aumentados debido al más largo tiempo requerido por el polímero menos fluido para llenar los moldes. El nuevo uso de partes  
40 cortadas, recortes, etc. está también limitado debido a los cambios de la propiedad de fluencia que se producen durante

353307



el tratamiento.

El producto del polímero le confiere a modo una  
forma aceptable para el uso por el fabricante, como por ejem  
45 plo reduciéndolo a gránulos por procedimientos de extrusión.  
Una reducción del índice o fluencia de fusión durante este  
tratamiento se traduce en cambios de las características de  
fluencia, y por tanto en distintas características de trata-  
miento que pueden limitar las aplicaciones potenciales del  
50 polímero tratado.

Varios métodos propuestos para estabilizar estos  
polímeros han tenido distintos grados de éxito, pero ninguno  
de ellos ha aportado una solución completamente adecuada del  
problema. Por consiguiente, la industria ha tendido, durante  
55 los últimos años, a tratar de descubrir procedimientos per-  
feccionados para estabilizar estos materiales.

En algunas aplicaciones en las que el polímero no  
está pigmentado y se desea claridad, por ejemplo cuando se  
lamina una película sobre papel o similares, es importante  
60 que el polímero estabilizado tenga una decoloración mínima.

La solicitante ha comprobado que los polímeros de  
olefinas pueden ser estabilizados contra una reducción del  
índice o de la fluencia de fusión a elevadas temperaturas  
mezclándole al polímero pequeñas cantidades de un nitrito de  
65 metal alcalino, un nitrito de metal alcalino y un bisulfito  
de metal alcalino, o mezclas de estos nitritos o bisulfitos.  
También ha comprobado que una cantidad crítica de dichas adi-  
tivos puede ser mezclada con el polímero para conseguir una  
-estabilidad del índice o de la fluencia de fusión sin pro-  
70 vocar decoloración alguna, no conveniente, del polímero. Los  
polímeros estabilizados por la presente invención poseen tam-  
bién otras características mejoradas de tratamiento.



26 MAY

Según la presente invención, los polímeros de ole-  
finas son estabilizados para reducir al mínimo la reducción  
del índice o de la fluencia de fusión a elevadas temperatu-  
ras mezclando el polímero con un nitrito de metal alcalino,  
un nitrito de metal alcalino y un bisulfito de metal alcali-  
no, o mezclas de los mismos, estando comprendida la cantidad  
del nitrito o nitritos de metal alcalino y del bisulfito o  
bisulfitos de metal alcalino añadida entre 0,005 y 0,3% en  
peso cada uno, referido al peso total del polímero y del adi-  
tivo estabilizador. El término "metal alcalino" aquí emplea-  
do es usado para indicar el grupo que comprende el litio,  
sodio, potasio, rubidio, cesio y francio. El término "aditivo  
estabilizador", empleado aquí, es usado para indicar un nitri-  
to de metal alcalino en sí mismo, mezclas de nitritos alcali-  
nos, un nitrito de metal alcalino y un bisulfito de metal al-  
calino, una mezcla de nitritos de metal alcalino por sí mis-  
mos, y una mezcla de nitritos de metal alcalino y una mezcla  
de bisulfitos de metal alcalino.  
Siempre según la invención, cuando se desea una decoloración  
mínima del polímero estabilizado, las cantidades de nitrito(s)  
de metal alcalino y, eventualmente, de bisulfito(s) de metal  
alcalino añadidas al polímero están comprendidas entre 0,005  
y 0,01% en peso cada uno, referido al peso total del políme-  
ro y del aditivo estabilizador. Las concentraciones de nitri-  
to(s) de metal alcalino o de bisulfito(s) de metal alcalino  
del polímero estabilizado que superen el 0,01% en peso, aun  
cuando son satisfactorias para reducir al mínimo la degrada-  
ción del índice o de la fluencia de fusión, tienden a hacer  
que el polímero adquiera un color parduzco.

Cuando se usan por sí mismos, las concentraciones  
de nitrito(s) de metal alcalino del polímero estabilizado que

353307



105 superen el 0,3% en peso no proporcionan estabilidad alguna  
adicional apreciable del índice o de la fluencia de fusión,  
ni características mejoradas de tratamiento. El uso de nitri-  
to(s) de metal alcalino y de bisulfito(s) de metal alcalino  
produce una estabilidad del índice o de la fluencia de fusión  
superior a la del nitrito o nitritos de metal alcalino solos.  
110 Sin embargo, las concentraciones de nitrito(s) de metal alca-  
lino o de bisulfito(s) de metal alcalino del polímero estabi-  
lizado, cuando se usan ambos, que superen el 0,3% en peso ca-  
da uno, tienden a producir algún grado de espumación del po-  
límero.

115 El nitrito o los nitritos de metal alcalino y el  
bisulfito o bisulfitos de metal alcalino pueden ser añadidos  
como mezclas o individualmente, y en cantidades iguales o  
variables mientras la cantidad total de cada uno esté compren-  
dida entre el 0,005 y el 0,3% en peso referido al peso total  
120 del polímero estabilizado.

Los aditivos estabilizadores de la presente inven-  
ción pueden ser añadidos al polímero por cualquier medio ade-  
cuado que efectúe una distribución homogénea del aditivo en  
el polímero. El aditivo estabilizador puede ser mezclado con  
125 el polímero en toda forma fraccionada, como por ejemplo en  
forma de gránulos, bolitas o polvo, empleando técnicas de  
mezcla mecánica como mezcla en seco, molienda o amasado con  
dispositivos como una mezcladora Henschel, una mezcladora Ban-  
bury, una mezcladora Waring, un molino de rodillos y simila-  
res.  
130

Otro procedimiento de mezcla implica la disolución  
de los aditivos estabilizadores en un disolvente volátil en  
el cual los aditivos son solubles, como por ejemplo acetona,  
éter etílico, alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol pro-



135 píllico, metiletilcetona, y similares, y el rociado del po-  
límico fraccionado con la solución resultante, Tal rociado  
del polímico fraccionado puede realizarse, por ejemplo, du-  
rante el transporte del polímico en un transportador de  
tornillo, o cuando se esté volteando las partículas de po-  
límico en un tambor. El disolvente puede ser eliminado a  
140 continuación por calentamiento, purga con aire, o similares.

Otro procedimiento de incorporación de los aditivos  
estabilizadores implica la mezcla de los aditivos estabiliza-  
dores en una solución de agua y alcohol o en cualquier otro  
145 medio de suspensión, y la mezcla del polímico con la misma.

Los aditivos estabilizadores de la presente inven-  
ción pueden ser empleados eficazmente en polímeros de olefi-  
nas sujetos a degradación del índice o de la fluencia de fu-  
sión. Como se emplea aquí, el término "polímico" debe enten-  
150 derse como designando homopolímeros o copolímeros, o mezclas  
de los mismos. La presente invención es especialmente eficaz  
con polímeros de l-olefinas que tienen de 2 a 8 átomos de  
carbono por molécula. Los ejemplos representativos de l-ole-  
finas que permiten obtener tales homopolímeros comprenden el  
155 etileno, propileno, buteno-, penteno-1, 4-metil-penteno-1,  
hexeno-1, hepteno-1, octeno-1, y similares. Los ejemplos re-  
presentativos de copolímeros de dos o más de tales olefinas  
comprenden los copolímeros de etileno y propileno, etileno y  
buteno-1, propileno y buteno-1, etileno y hexeno-1, propileno  
160 y octeno-1, etileno y 4-metilpenteno-1, etileno y octeno-1,  
hexeno-1 y octeno-1, y similares.

Los polímeros de olefinas susceptibles de ser esta-  
bilizados de acuerdo con la presente invención pueden ser ob-  
tenidos por cualquiera de los distintos procedimientos conoci-  
165 dos de polimerización. Por ejemplo, los polímeros preparados

353307



170 por el procedimiento de polimerización descrito en la Patente  
estadounidense 2.825.721, Hogan y otro (1958); y en la Patente  
175 británica 853.414, Phillips Petroleum Company (1960), pueden ser estabilizados con los aditivos de la presente invención. Los polímeros obtenidos por el procedimiento de alta presión o con sistemas de catalizador organometálico son ejemplos de otros polímeros que pueden también usarse. El polímero para estabilizar pueden contener otros aditivos, como por ejemplo inhibidores de agrietamiento por tensiones internas, antioxidantes, rellenos, pigmentos, aceleradores de vulcanización, plastificantes y similares. Los aditivos estabilizadores de la presente invención son eficaces con o sin estos aditivos, u otros.

180 Se presentan los ejemplos siguientes para ilustrar ulteriormente la presente invención, no debiéndose interpretar como una limitación de la misma.

E J E M P L O I

185 Se prepararon varias muestras partiendo de polietileno en estado de fina división, obtenido por el procedimiento de partículas objeto de la Patente británica 853.414 empleando un catalizador que contiene óxido de cromo. Se añadieron a la mezcla antioxidantes (0,04% en peso de 2,6-di-tercio-butil-4-metilfenol y 0,06% en peso de dilauril tiodipropionato) mezclándolos en una mezcladora Henschel a 190 66° C. Se añadieron a las muestras distintas cantidades de nitrito sódico o nitrito potásico y bisulfito sódico en una pequeña mezcladora Waring, a 38° C. aproximadamente. El nitrito sódico y el bisulfito sódico no fueron añadidos a una muestra, que se usó como testigo. El polímero tenía un índice 195 de fusión de 0,11 dg/min. (ASTM D 1238-62T, Condición E) y

353307



una densidad de 0,96 g/cm<sup>3</sup> (ASTM.D 1505-63T). Las muestras de ensayo fueron reducidas a gránulos en una máquina de extrusión Davis Standard de 4 cm a 204-288° C. Las muestras en gránulos fueron calentadas a 288° C. y la caída de fusión en el tiempo fué determinada en un indicador de índice de fusión que usaba un pistón de carga muerta de 2204 gramos. El peso del polímero extruído por el orificio del indicador de índice de fusión, medido a intervalos de 5 minutos, está indicado en la Tabla I.

205

T A B L A I

Concentración del aditivo estabilizador en la muestra, porcentaje en peso.	Peso del polímero extruído, gramos, para el intervalo de tiempo indicado, minutos.								Reducción de porcentaje
		NaNO <sub>2</sub>	NaHSO <sub>3</sub>	0-5	5-10	10-15	15-20	20-25	
0. (testigo)	0	0.32	0.23	0.21	0.20	0.20	0.19	40.6	
0.005	0	0.33	0.26	0.24	0.25	0.26	0.25	27.3	
0.005	0.005	0.32	0.25	0.25	0.26	0.26	0.26	21.9	
0.008	0	0.33	0.28	0.27	0.27	0.28	0.28	18.2	
0.008	0.008	0.29	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	13.8	
0.01	0	0.34	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	11.8	
0.01	0.01	0.34	0.27	0.27	0.27	0.27	0.28	20.6	
0.025	0	0.31	0.27	0.27	0.26	0.26	0.26	16.1	
0.025	0.025	0.35	0.34	0.34	0.33	0.34	0.35	5.7	
0.05	0	0.38	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	10.5	
0.1	0	0.42	0.38	0.37	0.37	0.38	0.38	11.9	
0.0075 (0.11 mmol)	0.0075	0.41	0.34	0.32	0.34	0.32	0.32	21.9	
<u>KNO<sub>2</sub></u>									
0.0095 (0.11 mmol)	0.0075	0.42	0.36	0.35	0.35	0.35	0.35	16.7	

Como puede verse por los datos anterior, la caída de fusión del polímero en el tiempo es reducida esencialmente por la adición de los aditivos estabilizadores de la presente invención. Por ejemplo, a un nivel del 0,025% en peso de cada aditivo, queda esencialmente eliminada la caída de fusión.

230

353307



235 A medida que se aumentó la concentración de nitrito  
sódico, el color del polímero estabilizado variaba entre un  
color ligeramente blancuzco, a un 0,005% en peso, y un color  
blancuzco más intenso a 0,01% en peso. La decoloración del po  
240 límero con esta más alta concentración de nitrito sódico era  
considerada aceptable para la mayoría de las aplicaciones de  
polímeros no pigmentados. Cuando la concentración de nitrito  
sódico fué aumentada a más del 0,01% en peso, el color del  
polímero estabilizado varió entre un pardo ligero y un color  
parduzco más intenso. Esta decoloración hace que el polímero  
sea inaceptable para muchos usos en los que se desean políme-  
ros no pigmentados, pero es aceptable para la mayoría de los  
245 polímeros pigmentados y otros usos para los que no se requie-  
re un color blanco.

E J E M P L O . II

250 Se prepararon varias muestras de polietileno en es-  
tado de fina división de la misma manera que en el Ejemplo I,  
excepto que los antioxidantes no fueron añadidos y el nitrito  
sódico fué añadido en una solución de agua y alcohol etílico.  
Una muestra no fué tratada y sirvió de testigo. Se mezclaron  
las muestras con las cantidades indicadas de nitrito sódico  
disuelto en alcohol etílico en cantidad suficiente para mejo-  
255 rar completamente las partículas de polímero. Las muestras así  
tratadas fueron dejadas reposar a temperatura ambiente durante  
un tiempo suficiente para que el disolvente se evaporase. To-  
das las muestras fueron reducidas a bolitas de la misma mane-  
ra que en el Ejemplo I. Las muestras reducidas a bolitas fue-  
260 ron calentadas a 190° C. y se determinó la caída de fusión en  
el tiempo en un indicador de índice de fusión que usaba un  
pistón de carga muerta de 5.000 gramos. El peso del polímero

353307



extruído por el orificio del indicador de índice de fusión, medido a intervalos de 5 minutos, está indicado en la Tabla

265

II.

28 MAY

T A B L A II

Concentración del nitrito sódico de la muestra, % en peso.	Peso del polímero extruído, en gramos, para el intervalo de tiempo indicado, en minutos.						Reducción de porcentaje
	0-5	5-10	10-15	15-20	20-25	25-30	
0 (testigo)	1.0	0.6	0.42	0.32	0.23	0.18	82
0.02	1.1	1.1	1.0	1.0	1.0	1.0	10
0.05	1.1	1.1	1.1	1.0	1.0	1.0	10
0.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.0	1.0	10
0.25	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0

270

275

Como puede verse por estos datos, la reducción de fusión del polímero en el tiempo baja considerablemente con los aditivos de la presente invención, aunque no se añadan al polímero otros antioxidantes convencionales. Incluso a la baja concentración del 0,02% en peso, la reducción bajó al 10%, en comparación con el 82% del mismo polímero que no contenía aditivo alguno.

280

285

E J E M P L O III

El índice de fusión de varias muestras preparadas y reducidas a bolitas de la misma manera que en el Ejemplo I fué medido y todas las muestras, incluyendo una muestra testigo sin adición de nitrito sódico o bisulfito sódico, fueron extruídas en hojas de 1,15 mm de espesor y aproximadamente 28 cm. de anchura en un aparato de extrusión Davis Standard de 4 cm a 204° C. aproximadamente. Partes de dichas hojas fueron sujetadas en un bastidor de 23 x 23 cm, calentadas a

290

353307



127<sup>o</sup> C. aproximadamente y se midió la caída en el centro de  
 295 bastidor y a temperatura ambiente. Otras partes de las ho-  
 fueron conformadas térmicamente en copas de una relación lon-  
 gitud:diámetro de 1,7/1 y de una capacidad aproximada de 473  
 cm<sup>3</sup>, observándose el corte de dichas copas; Los resultados  
 de estos ensayos están indicados en la Tabla III.

300

T A B L A III

	Concentración de NaNO <sub>2</sub> y NaHSO <sub>3</sub> en la muestra % en peso.	color	Indice de fu- sión dg/min	Caída cm	Observación de la copa conformada - térmicamente
305	0 (testigo)	Blanco	0,11	0,33	Corte considera- ble completo
	0,004	Blancuzco	0,13	0,79	Sin corte comple- to.
310	0,0075	Blancuzco	0,18	0,97	Sin corte comple- to.
	0,05	Pardo claro	0,21	0,97	Sin corte comple- to.

De estos datos resulta evidente que el polímero es-  
 315 tabilizado según la presente invención no mostraba caída ini-  
 cial alguna de fusión; en efecto, había un aumento del índice  
 de fusión. La mayor caída y la ausencia de corte en la copa  
 conformada térmicamente indican propiedades mejoradas de con-  
 formación térmica y de posibilidad de tratamiento.

E J E M P L O IV

320

Se prepararon varias muestras partiendo de polietil-  
 lenos en estado de fina división, preparados de acuerdo con  
 la Patente estadounidense 2.825.721, usando un catalizador que  
 contenía óxido de cromo, teniendo el polietileno un índice  
 de fusión de 37 dg/min. (ASTM D 1238-62T, Condición E) y una  
 325 densidad de 0,96 g/cm<sup>3</sup>. (ASTM D 1505-63T). Una muestra no

353307



330 fué tratada y sirvió de testigo, mientras que distintas cantidades de nitrito sódico y de bisulfito sódico en forma de fina división fueron mezcladas con otras muestras en una mezcladora Henschel a 66° C. Todas las muestras fueron reducidas a bolitas de la misma manera que en el Ejemplo I y mezcladas luego en una mezcla al 50/50 con bolitas de polietileno de baja densidad, obtenido por un procedimiento de alta presión y con un índice de fusión de 3 gd/min. (ASTM D 1238-62T Condición E) y de una densidad de 0,923 g/cm<sup>3</sup> (ASTM D 1505-63T)

335 Las mezclas de polímero fueron usadas en ensayos de revestimiento de papel en una laminadora-revestidora por extrusión de laboratorio Frank Egan, para determinar el peso mínimo de revestimiento que puede ser usado consiguiendo, sin embargo, un revestimiento satisfactorio. Los resultados de estos ensayos están indicados en la Tabla IV.

340

T A B L A I V

Concentración de cada aditivo en la muestra de polímero conducida a la mezcla, % en peso.	Peso de polímero mezclado por resma de papel de 1000 m <sup>2</sup> por kilo.
---	---

345	0 (Testigo)	7,2 - 8,9
	0,0025	1,8
	0,02	1,1
	0,05	0,8

350 De los datos anteriores resulta evidente que el polietileno estabilizado según la presente invención ofrece mejores posibilidades de tratamiento para películas laminadas. Con la baja de índice de fusión reducida al mínimo, el polímero, más fluido, puede ser aplicado más fácilmente sobre el soporte, permitiendo así un adecuado revestimiento con una

355 película más fina.

353307



360 Todo aquello que sea accesorio en la realización del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificaciones y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas utilizadas en la ejecución de la invención deberán tomarse como de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor convengan en tanto no alteren fundamentalmente las particularidades características.

N O T A :

365 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.

370 1). Procedimiento para estabilizar polímeros de olefinas normalmente sólidos para reducir al mínimo la disminución del índice de fusión a elevadas temperaturas, caracterizado por las fases de mezcla de dicho polímero con un nitrito de metal alcalino, un nitrito de metal alcalino y un bisulfito de metal alcalino, una mezcla de 375 nitritos de metal alcalino o una mezcla de nitritos alcalinos y de bisulfitos de metal alcalinos, estando comprendida la cantidad total de cada uno de dicho(s) nitrito(s) de metal alcalino y dicho(s) bisulfito(s) de metal alcalino entre 0,005 y 0,3% en peso del peso total del polímero estabilizado. 380

2). Procedimiento para estabilizar un polímero de

353307



olefinas normalmente sólido según la reivindicación 1), pero  
 sin esencial decoloración del polímero, caracterizado por el  
 hecho de que la cantidad total de cada uno de dicho(s) nitri-  
 385 to(s) de metal alcalino y bisulfito(s) de metal alcalino es-  
 tá comprendida entre 0,005 y 0,01% del peso total del políme-  
 ro estabilizado.

3) Procedimiento según las reivindicaciones 1) o  
 2), caracterizado por el hecho de que dicho nitrito de metal  
 390 alcalino es nitrito sódico o nitrito potásico.

4) Procedimiento según cualquiera de las reivindi-  
 caciones 1) a 3), caracterizado por el hecho de que dicho bi-  
 sulfito de metal alcalino es bisulfito sódico.

5) Procedimiento según cualquiera de las anterio-  
 395 res reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que dicho  
 polímero es un polímero de una 1-olefina con 2 a 8 átomos de  
 carbono por molécula.

6) Procedimiento según la reivindicación 5), ca-  
 400 racterizado por el hecho de que dicho polímero es polietile-  
 no.

7) "PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR POLÍMEROS DE  
 OLEFINAS NORMALMENTE SÓLIDAS". Con prioridad de la Patente  
 norteamericana núm. 639.636 de fecha 19 de Mayo de 1.967.

=.=.=.=.=.=.=.=.=.=.

Todo según queda expuesto en la presente Memoria,

353307



que consta de quince hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

MADRID, 29 de Abril de 1.968.

P. A.

*Modesta Polo*

P. P.

28 MAY 1968