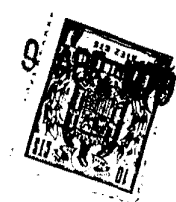


378390

PATENTE DE INTRODUCCION

378390

SECCION TECNICA
REG. A/15249
ASOCIACION I.P.C.
CLAS. C-08
SUBCLAS. F



Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de polietileno oxidado.

Solicitante ALLIED CHEMICAL CORPORATION,
entidad norteamericana, residente en
61 Broadway, New York 6, New York,
EE. UU. de A.

La presente invención se refiere a la
producción de polietileno y copolímeros de etileno
y oxidados de peso molecular elevado.

En esta rama de la industria se sabe que
5. el polietileno de peso molecular bajo se oxida en



- fundido en presencia de una cera y un peróxido orgánico para obtener material polímero del grado de la cera (véase la patente de los Estados Unidos número 2.952.649). No obstante este procedimiento es aplicable solamente a polímeros de peso molecular relativamente bajo, puesto que los fundidos de polímero de peso molecular elevado son demasiado viscosos y los productos oxidados son de un peso molecular tan bajo que resultan inútiles en la manufactura de artículos extruídos o moldeados. Por lo tanto, uno de los objetos del presente invento es proporcionar un procedimiento para oxidar polietileno de peso molecular elevado y obtener un producto que tiene un índice final de fusión tal que se puede extruir, moldear o conformar de otro modo ulteriormente, para obtener artículos configurados tales como frascos o botellas.
- 5.
- 10.
- 15.

- El polietileno oxidado es un producto intermedio útil a partir del cual se pueden producir diversos productos finales. Por ejemplo, se puede utilizar como producto intermedio para reticulación o degradación no radical. Además, el polietileno oxidado y los copolímeros de etileno buteno-1 oxidado se emulsionan fácilmente empleando agentes apropiados tensioactivos iónicos y no-iónicos, y son útiles como productos finales per se con propiedades adhesivas y capacidad de impresión mejoradas.
- 20.
- 25.

- Los materiales sólidos de plástico de polietileno, tales como películas, láminas y artículos manufacturados, v.g., frascos o botellas y otros recipientes, son bien conocidos. No obstante, estos ma-
- 30.

378390



-3-

- teriales demuestran tener una receptividad bastante deficiente para las tintas de imprimir y para los adhesivos. En años recientes se han desarrollado varios procedimientos de tratamiento y técnicas para oxidar la superficie de las estructuras de polietileno y aumentar su adherencia respecto a otros materiales. Estas técnicas de tratamiento han dado por resultado la mejora de la adherencia entre estructura de polietileno y materiales de sustrato, impresiones de tinta secas y diversas composiciones de recubrimiento. Además, son valiosos para mejorar la resistencia de adherencia o aglutinamiento entre superficies de polietileno y otros materiales de base tales como vidrio, madera, papel y metales, cuando se emplean técnicas normales de aplicación de adhesivos para efectuar el aglutinamiento. Entre los tratamientos bien conocidos para mejorar la adherencia de las estructuras de polietileno se encuentra el tratamiento de la superficie de polietileno con una llama de gas o con una solución de dicromato ácido. Mediante estos tratamientos se introducen grupos funcionales oxigenados polares en el polietileno, pero han quedado limitados a la superficie de la estructura de polietileno moldeado.
- La oxidación en masa del polietileno introduce grupos funcionales oxigenados polares más o menos homogéneamente por toda la masa del polímero. No obstante, la operación en masa de grados normales de productos de polietileno se efectúa solamente con materiales de polietileno extremadamente fluidos de bajo peso molecular que son difíciles de elaborar con apa-
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

378390



-4-

ratos normales de moldeo y extrusión a las temperaturas de moldeo, y los productos moldeados obtenidos son frágiles y quebradizos a la temperatura ambiente.

5. En la solicitud de Patente nº 971.998 se describe un procedimiento para producir polietileno oxidado que comprende: Tratar un polietileno de índice de fusión de virtualmente 0,0 en forma particulada sólida con un gas que contenga oxígeno o vapor a una temperatura comprendida entre 100°C y el punto de fusión del polietileno, para formar un polietileno oxidado que tiene un índice de fusión de 0,1 a 1000 y una proporción entre el porcentaje en peso de carbonilo y la raíz cuadrada del índice de fusión superior a 0,08. Aquellos polietilenos oxidados que tienen un peso molecular suficientemente elevado para que se puedan elaborar fácilmente empleando técnicas conocidas tienen también propiedades adhesivas mejoradas. Las películas prensadas obtenidas empleando este polietileno degradado de una forma oxidativa son tenaces y
10. flexibles a la temperatura ambiente. No obstante, este procedimiento tiene el inconveniente de que el período de oxidación es tan largo que tiende a hacer el procedimiento antieconómico. Son necesarios períodos de oxidación de 8 a 10 horas o más para obtener un
15. contenido de carbonilo útil en el polímero. La característica de novedad del presente invento es el uso de un peróxido orgánico para disminuir la duración del tiempo necesario para oxidar el polímero.
- 20.
- 25.

30. Según el invento, se elaboran polímeros de etileno oxidados mezclando un polietileno o un co-

378390



-5-

- polímero de etileno y buteno-1 con índice de fusión inicial inferior a 0,01 en forma sólida, con un 0,01 a un 5,0% de su peso de un peróxido orgánico (según se definirá más adelante) capaz de generar radicales
5. libres a una temperatura comprendida en la escala de 80 a 140°C; calentar la mezcla en presencia de oxígeno libre mientras se mantiene el polímero en forma sólida a una temperatura de por lo menos 80°C pero inferior al punto de fusión del polímero hasta que el contenido de carbonilo del polímero es de por lo menos
10. un 0,05% y la proporción entre el porcentaje de contenido de carbonilo y la raíz cuadrada del índice de fusión es superior a 0,080, siendo preferiblemente el índice de fusión de por lo menos 0,1. Por "peróxido orgánico" en esta memoria descriptiva se entiende un
15. compuesto orgánico que contenga el grupo peroxi (-O-O-) por ejemplo un hidroperóxido, peróxido puro o peréster. Un peróxido orgánico preferido es el peróxido benzoyl peróxido puro.
20. El polietileno y los copolímeros de etileno de peso molecular elevado tratados por el procedimiento de este invento se pueden producir empleando métodos bien conocidos. Por ejemplo se pueden obtener polímeros lineales de un índice de fusión inferior
25. a 0,01 utilizando el sistema catalítico de Phillips, v.g., óxido de cromo sobre un soporte de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en el que por lo menos parte del cromo se encuentra en estado hexavalente cuando la polimerización se efectúa a temperaturas del orden de 60° a 70°C (véase la patente de los Estados Unidos nº 2.825.721).
- 30.

378390

-6-



Otros catalizadores capaces de formar polietileno de peso molecular elevado con un índice de fusión inferior a 0,01 son el dicloruro de titanio, y sistemas catalíticos que consisten esencialmente en oxitricloruro de vanadió con dicloruro etilaluminio y tricloruro de titanio con cloruro de dietilaminio.

5. El índice de fusión (MI) en una medida de la fluencia del polímero en condiciones normales de temperatura, presión y tiempo a través de un orificio de diámetro y longitud definidos, según especifica la norma ASTM D 1238-57T, siendo la velocidad de extrusión en gramos/10 minutos, y se utiliza para indicar el peso molecular promedio de un polímero. Cuanto menor es el peso molecular de un polímero tanto mayor será la velocidad con que el polímero se extruye y, por lo tanto, tanto más elevado será su índice de fusión. Los grados normales de polietileno tienen un índice de fusión del orden de 0,1 a 10 o superior, dependiendo del uso al que esté destinado el material.

10. En general, cuando el índice de fusión del polietileno es superior a 20, el polímero tiene una resistencia mecánica baja y por lo tanto su mayor aplicación queda comprendida en el campo de los adhesivos y recubrimientos.

15. El procedimiento general del presente invento es mezclar el polímero de etileno de peso molecular elevado, preferiblemente en forma sólida particulada, con el peróxido orgánico (normalmente de un 0,1 a un 5,0%, y especialmente un 0,1 a 1,0%, de peróxido basado en el peso del polímero. En una máquina mez-

20.

25.

30.

378390



-7-

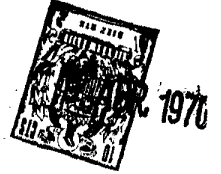
- cladora apropiada, v.g., una mezcladora Twin Shell, a la temperatura ambiente. De preferencia, el peróxido orgánico se disuelve en un disolvente hidrocarburo que se evapora con anterioridad a la oxidación. Disolviendo el peróxido en un disolvente se asegura una dispersión más uniforme por todo el polímero. Resultan apropiados diversos disolventes para el peróxido y la elección de un disolvente idóneo está regida por su poder de disolución en el peróxido empleado y su inerteidad en el mismo. Como disolventes apropiados se pueden citar los hidrocarburos aromáticos y alifáticos volátiles como son el benceno, tolueno, pentano y hexano.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- La mezcla de polímero-peróxido se somete entonces a oxidación. Un procedimiento a seguir para la oxidación consiste en hacer pasar aire sobre la mezcla mientras ésta se calienta en un horno de aire forzado a temperatura que pueden llegar a alcanzar un punto inferior a la temperatura de fusión del polímero. Otro procedimiento consiste en hacer pasar aire u oxígeno a través de un lecho fluidizado de la mezcla de polímero-peróxido mientras se mantiene a una temperatura inferior al punto de fusión del polímero. Según otro método la mezcla se calienta con aire u oxígeno en un tambor rotativo. La velocidad de oxidación aumenta con el aumento de temperatura y, por lo tanto, es preferible llevar a cabo la oxidación a una temperatura lo más elevada posible sin fundir el polímero. De este modo, se emplearán temperaturas dentro de 20 grados por debajo del punto de fusión del polímero. A



- medida que prosigue la oxidación del polímero disminuye el peso molecular del mismo y la oxidación debe detenerse antes de que el polímero se degrade en tal magnitud que deje de tener un peso molecular suficiente para el uso a que se destine. Para la producción de artículos moldeados o extruidos, es preferible un material que tenga un índice de fusión final en la escala de 0,1 a 20, aún cuando se pueden utilizar materiales con un índice de fusión inferior a 0,1 por ejemplo en mezclas y emulsiones. No obstante, los materiales oxidados con un índice de fusión final de hasta 500 o aún mayor son útiles en algunos campos, por ejemplo en la formulación de adhesivos y emulsiones.
5. La oxidación se puede dar por terminada en cualquier grado deseado de oxidación y el producto se cristaliza ulteriormente; por ejemplo, se puede añadir al polímero oxidado un antioxidante apropiado como es por ejemplo 4,4'-tiodis(6-t-butilmetacresol) o N-fenil-2-naftilamina. Una vez que se ha estabilizado el polímero oxidado, se puede efectuar una determinación exacta de su índice de fusión.
10. Los ejemplos que siguen ilustran el invento. Las pruebas a las que se hace mención en los mismos se realizaron como sigue:
15. El grado de oxidación del polímero se determinó calculando su contenido de carbonilo por análisis de rayos infrarrojos empleando la banda de 1.720 cm^{-1} . Por la palabra "carbonilo" se entienden grupos de aldehído y cetona. Se empleó un espectrofotómetro Perkin Elmer, modelo 221. El porcentaje in-
- 20.
- 25.
- 30.

378390

-9-



dicado de carbonilo se define como

$$\frac{\text{gramos C} = \text{O}}{\text{gramos polímero}} \times 100.$$

Los índices de fusión (MI) se midieron de acuerdo con las condiciones especificadas por la norma ASTM D 1238-57T.

5.

Las densidades se midieron en las condiciones especificadas en la norma ASTM D 1505-57T.

La viscosidad específica (RSV) se obtuvo disolviendo 0,1 g de polímero en 100 cc. de Decalina a 135°C de acuerdo con el procedimiento de la norma ASTM D 1601-58T.

10.

A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso.

La razón $\frac{\text{porcentaje de contenido de carbonilo}}{\text{raiz cuadrada del índice de fusión}}$, se denomina en la presente memoria razón K

15.

EJEMPLO 1 -

Se formó una suspensión espesa con 5 g de un polietileno lineal comercial en forma particulada que tenía un índice de fusión de 0,00, un punto de fusión de 135°C, una densidad de 0,954 y una viscosidad específica reducida de 6,0, a 23°C en una solución de benceno que contenía un 0,5% de peróxido de benzoilo basado en el peso del polímero. Se evaporó el benceno y el material resultante se introdujo en un horno con circulación de aire mantenido a una temperatura de 128°C. Al cabo de 6 horas se sacó el material polímero para obtener su caracterización. El producto tenía un índice de fusión de 0,90 y contenía un 0,45% de carbonilo, siendo la razón M de 0,47. Un experimento de contrastación utilizando el mismo poli-

20.

25.

30.



etileno pero sin peróxido, desarrolló solamente un 0,015% de carbonilo al cabo de 6 horas en el horno con circulación de aire a 128°C.

EJEMPLO 2 -

5. Se mezclaron 500 g de un polietileno lineal comercial en forma particulada que tenía un índice de fusión de 0,00, un punto de fusión de 130°C una densidad de 0,937 y una viscosidad específica reducida de 9,3 en una mezcladora Twin Shell
10. Patterson-Kelley con un 0,5% de su peso de peróxido de benzoilo en solución de benceno, por espacio de 30 minutos a 23°C. Se evaporó el benceno y se trasladó el polímero a un horno con circulación de aire mantenido a una temperatura de 128°C. Al cabo de 2½ horas
15. se sacó el polímero del horno y se estabilizó por encima de su punto de fusión con un 0,5% de 4,4'-tiodi(6-t-butilmetacresol). Al obtener las características del polietileno estabilizado demostró tener un contenido de carbonilo del 0,49% y un índice de fusión de 0,17,
20. siendo la razón M de 12. Por el contrario, un experimento de contrastación utilizando el mismo polietileno sin peróxido alguno requirió 13 horas de oxidación en el horno con circulación de aire a 128°C para obtener un contenido de carbonilo del 0,38% y un índice de
25. fusión de 0,41, y una razón M de 0,59.

EJEMPLO 3 -

30. Se formó una suspensión espesa con 5 g de un polietileno comercial en forma particulada que tenía un índice de fusión de 0,00, un punto de fusión de 135°C, una densidad de 0,954 y una viscosidad espe-

378390

-11-

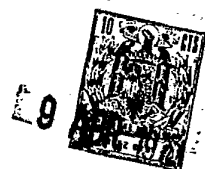


- cífica reducida de 4,5, a 23°C en una solución de benceno con un 0,5% de peróxido de benzoilo. Se evaporó el benceno y la mezcla se colocó en una columna de cristal (diámetro interno 22 mm) equipada con una frita de vidrio en el fondo y rodeada con aceite caliente a 124°C. Se hizo pasar oxígeno a 124°C a través del lecho de polímero en una proporción de aproximadamente 2.200 cc/minuto/cm² (medido a 0°C y 760 mm), siendo suficiente esta proporción para fluidizar el polímero. El polímero se sacó al cabo de una hora. Tenía un contenido de carbonilo del 0,14%, un índice de fusión de 0,04 y una razón M de 0,70.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 4 -

- Se repitió el ejemplo 1 con excepción de que el material polímero era un copolímero comercial de etileno y buteno-1 en forma particulada con una densidad de 0,939, un punto de fusión de 130°C, un índice de fusión de 0,00 y un RSV de 4,5. La mezcla de copolímero-peróxido de benzoilo se colocó en un horno con circulación de aire a 128°C. Al cabo de 6 horas el contenido de carbonilo era superior al 0,45% y el índice de fusión era de 1,0, y la razón M era superior a 0,45. Una muestra de contrastación del copolímero sin contenido de peróxido desarrolló un contenido de carbonilo inferior al 0,05% al cabo de 6 horas a 128°C en el horno con circulación de aire.
- 15.
- 20.
- 25.

- Los ejemplos resumidos en la tabla I indican la mejor velocidad de oxidación obtenida cuando se mezcla un peróxido orgánico con el polímero antes de la operación de oxidación. El polietileno utiliza-
- 30.



- do tenía un índice de fusión de 0,00, un punto de fusión de 135°C, una densidad de 0,954 y un RSV de 6,0. Se formó una suspensión espesa con la muestra A y un peso igual de una solución de benceno que contenía un 0,5% de peróxido de benzoilo. Se evaporó el benceno a la temperatura ambiente antes de la operación de oxidación. La muestra B no contenía peróxido, y la oxidación de ambas muestras se llevó a cabo en un horno con circulación de aire a 128°C. Se sacaron muestras y se analizaron para hallar el porcentaje de carbonilo en los períodos indicados.
- 5.
- 10.

T A B L A I

Ejemplo nº	Tiempo de oxidación (horas)	Porcentaje de carbonilo	
		Muestra A	Muestra B
5	0,0	0,000	0,000
6	1,0	0,120	0,000
7	2,0	0,140	0,000
8	4,0	0,300	0,004
9	6,0	0,450	0,015

- Los ejemplos resumidos en la Tabla II demuestran la capacidad de operación del presente invento con diversos polietilenos de pesos moleculares elevados que tienen un índice inicial de fusión inferior a 0,01. En todos los experimentos se formó una suspensión espesa de polietileno con un peso igual de una solución de benceno que contenía un 0,5% de peróxido de benzoilo y el benceno se evaporó a la temperatura del ambiente antes de efectuar la operación de oxidación. La oxidación se llevó a cabo en un horno
- 20.
- 25.

378390

-13-

con circulación de aire a 128°C.



T A B L A II

<u>Nº de ejemplo</u>	<u>Muestra</u>	<u>Tiempo de oxidación (horas)</u>	<u>Porcentaje de carbonilo</u>	<u>Indice de fusión después de la oxidación</u>	<u>Razón M</u>
10	A(a)	4,0	0,40	1,0	0,40
11	B(b)	3,0	0,63	1,0	0,63
12	C(c)	4,0	0,51	1,0	0,51

- (a) Polietileno comercial, MI=0,00, punto de fusión = 133°C, densidad = 0,954 y RSV = 4,5.
- (b) Polietileno comercial, MI = 0,00, punto de fusión = 130°C, densidad = 0,937 y RSV = 9,3.
- (c) Polietileno comercial, MI = 0,00, punto de fusión = 135°C, densidad = 0,954 y RSV = 6,0.

Un experimento de oxidación de 1 hora

15. utilizando un polietileno comercial de peso molecular bajo con un índice inicial de fusión de 0,2, un punto de fusión de 135°C y una densidad de 0,960 dió por resultado un polietileno oxidado con un índice de fusión de 1,0 y un contenido de carbonilo inferior al

20. 0,05%, y una razón M inferior al 0,05. Cuando se continuó la oxidación hasta alcanzar 4 horas, el contenido de carbonilo era inferior al 0,40%, pero el índice de fusión era superior a 50,0, siendo la razón M inferior a 0,06. De este modo, la tabla II y el experimento

25. citado con polietileno de bajo peso molecular demuestran que para un índice de fusión final dado se obtiene un contenido de carbonilo mayor cuanto más elevado sea el peso molecular del material polímero inicial.



- Los ejemplos resumidos en la tabla III demuestran que el efecto que produce la concentración de peróxido en la velocidad de oxidación. En todos estos ejemplos el polietileno comercial en forma
5. particulada tenía un índice de fusión de 0,00, un punto de fusión de 135°C, una densidad de 0,954 y una RSV de 6,0. Se formó una suspensión espesa del polímero con pesos iguales de soluciones de benceno que contenían porcentajes variables de peróxido de benzoilo basados
10. en el peso del polímero. Se evaporó el benceno y la oxidación se llevó a cabo en un horno con circulación de aire con 128°C durante períodos variables.

T A B L A III

Ejem plo n ^o	Tiempo de oxidación (horas)	% C = O			
		Sin peróxido	0,1% de peróxido	0,5% de peróxido	1,0% de peróxido
13	0	0,000	0,000	0,000	0,000
14	$\frac{1}{2}$	0,000	0,024	0,095	0,170
15	1	0,000	0,034	0,119	0,168
16	2	0,000	0,066	0,174	0,264
17	$4\frac{1}{2}$	0,004	0,207	0,340	0,524

Los resultados indican que el porcentaje de carbonilo desarrollado en el polímero en cualquier período dado de oxidación aumenta con la concentración inicial del peróxido orgánico.

25. La tabla IV ilustra el uso de varios peróxidos como promotores de la oxidación. El polietileno comercial en forma particulada tenía un índice de fusión de 0,00, un punto de fusión de 135°C, una

378390



-15-

5. densidad de 0,954 y un RSV de 6,0. En todos estos ejemplos se formó una suspensión espesa del polímero con un peso igual de una solución de benceno que contenía 0,02 miliequivalentes de un peróxido orgánico/gramos de polímero (equivalente a 0,5% de peróxido de benzoilo).

10. Se evaporó el benceno a la temperatura ambiente (23°C) y se llevó a cabo la oxidación en un horno con circulación de aire a 128°C durante períodos variables.

T A B L A IV

Ejemplo nº	Tiempo de oxidación (horas)	% Carbonilo			
		Sin peróxido	t-butil-perbenzoato	Peróxido de Dicumilo	Peróxido de benzoilo
18	0	0,000	0,000	0,000	0,000
19	$\frac{1}{2}$	0,000	0,004	0,005	0,075
20	1	0,000	0,009	0,013	0,117
21	2	0,000	0,022	0,056	0,141
22	6	0,015	0,152	0,294	0,443

20. Los ejemplos resumidos en la tabla V emplean varias formas de aparato para la oxidación y asimismo demuestran el efecto de variar la temperatura y la atmósfera. En todos estos experimentos se formó una suspensión espesa de polietileno con un peso igual de una solución de benceno que contenía un 0,5% de peróxido de benzoilo basado en el peso del polietileno, y el tiempo de oxidación fué de una hora. El aparato de incorporación de oxígeno consistía en un aparato secador de vidrio con doble camisa mantenido a temperaturas constante por medio de disolventes apropiados
- 25.
- 30.



5. en reflujo, estando conectada la zona de oxidación a una bureta de gas para medir la absorción de oxígeno. El aparato contenía absorbentes apropiados para absorber cualquier CO_2 y agua procedentes de la oxidación. Los tratamientos de lecho fluidizado se llevaron a cabo en el mismo aparato empleado para el ejemplo 3. El tratamiento en horno se llevó a cabo en el horno con circulación de aire utilizado en el ejemplo 1.

10.

T A B L A V

Nº ejemplo	Muestra de polietileno	Aparato	Temperatura de oxidación $^{\circ}\text{C}$.	Atmósfera	Velocidad de flujo $\text{cc}/\text{min}/\text{cm}^2$	% C=O
23	A (1)	absorción de oxígeno	131,5 ⁽³⁾	aire	---	0,134
24	A	"	123 ⁽⁴⁾	aire	---	0,105
25	A	"	116 ⁽⁵⁾	aire	---	0,066
26	A	"	110 ⁽⁶⁾	aire	---	0,050
27	B ⁽²⁾	lecho fluidizado	128	aire	1600	0,079
28	B	"	120	aire	1600	0,046
29	B	"	124	aire	ca 2200	0,041
30	B	"	124	oxígeno	ca 2200	0,137
31	B	Horno	124	aire	---	0,135

(1) Polietileno comercial, $\text{MI}=0,00$, densidad=0,954, punto de fusión= 135°C y $\text{RSV}=6,0$.

(2) Polietileno comercial, $\text{MI}=0,00$, densidad=0,954, punto de fusión= 135°C y $\text{RSV}=4,5$.

(3) Temperatura mantenida mediante clorobenceno en reflujo

(4) Temperatura mantenida mediante etilenglicol éter monometílico en reflujo.

(5) Temperatura mantenida mediante alcohol n-butílico en reflujo

(6) Temperatura mantenida mediante tolueno en reflujo.

378390



-17-

5. Los ejemplos 23-26 demuestran que, en un período dado, a medida que aumenta la temperatura de la oxidación aumenta también el porcentaje de carbonilo en el polietileno. Así, para obtener un porcentaje óptimo de carbonilo en un período dado, es preferible emplear la temperatura más elevada posible por debajo del punto de fusión del polímero.

10. Es preferible que el polímero tratado no contenga antioxidante. No obstante, si lo tuviera, todavía se puede llevar a la práctica el invento eliminando el antioxidante mediante extracción con un disolvente apropiado, v.g., acetona, o aumentando la concentración del peróxido orgánico combinado con el polímero, o prolongando el tiempo de oxidación.

15. Un uso del polietileno oxidado es reticular o degradar por medio de un mecanismo no radical en aire, v.g., por molturación con un agente degradante. El grado de reticulación o degradación se pueden medir de diversos modos. Por ejemplo, está relacionado con el

20. aumento del par de torsión medido en un registro Brabender Plastograph desde el momento que se añade el agente degradante al polímero fundido hasta que se da por terminada la molturación. Cuanto mayor sea el grado de degradación, tanto mayor será la viscosidad

25. del polímero, que a su vez exige un mayor par motor o de torsión para mover el Blastograph a velocidad constante. Una verificación adicional del grado de reticulación o degradación es el cambio en el índice de fusión. Como el índice de fusión varía en proporción inversa a la viscosidad, la cual varía en propor-

30.



ción directa al grado de reticulación o degradación, un índice menor de fusión después del tratamiento de degradación es una evidencia de que ha tenido lugar la degradación.

5. EJEMPLO 32 -

- Se cargaron 34 g de polietileno oxidado del ejemplo 2, con un contenido de carbonilo del 0,49% y un índice de fusión de 0,17, siendo la razón M de 1,2 en un Brabender Plastograph y se molió en atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 160-165°C hasta que se registró un par motor ó de torsión constante, indicando que se había fundido el polímero. Se añadieron 0,50 g de isopropóxido aluminico al polímero fundido y se continuó moliendo en atmósfera de nitrógeno durante 13 minutos. El aumento en el par motor desde el momento que se añadió el isopropóxido aluminico hasta que se detuvo la reacción de degradación, era superior a 2000 metro-gramos. Se separó la cabeza molturadora y se halló que el polímero degradado obtenido tenía un índice de fusión de 0,00 y un contenido de carbonilo inferior al 0,10%. Aunque en este ejemplo se efectuó la molturación en atmósfera inerte de nitrógeno para demostrar la reducción de carbonilo en el polímero después de la degradación, la molturación a una escala industrial se efectuaría en atmósfera de aire.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 33 -

- Se pulverizaron 0,45 kg de un polietileno comercial en forma particulada que tenía un índice de fusión de 0,00, un punto de fusión de 135°C, una densidad de 0,954 y una viscosidad específica reducida
- 30.

378390



-19-

5. 4,5, a la temperatura ambiente con una solución de benceno que contenía un 0,5% de peróxido de benzoilo basado en el peso del polímero. Se evaporó el benceno a la temperatura ambiente y se calentó el polímero durante 7,0 horas a 120°C en un horno con circulación de aire. El producto final tenía un índice de fusión de 14, un contenido de carbonilo de 0,70% y una razón M de 0,19.

EJEMPLO 34 -

10. Se pulverizaron 6,35 kg del mismo polietileno a la temperatura ambiente con una solución de benceno que contenía un 0,5% de peróxido de benzoilo basado en el peso del polímero. Se evaporó el benceno y se calentó el polímero por espacio de 18 horas a 120°C en una secadora de vacío rotativa encamisada equipada con un agitador interno. Se hizo pasar aire previamente calentado a 120°C sobre el polímero en la proporción de 14 litros/minuto. El polímero final tenía un índice de fusión de 180 y contenía 1,24% de carbonilo, siendo la razón M por lo tanto de 0,09.

15. Los ejemplos resumidos en la tabla VI se llevaron a cabo pulverizando el polietileno en forma particulada a la temperatura del ambiente con una solución de benceno que contenía un 0,5% de peróxido de benzoilo basado en el peso del polietileno. Se evaporó el benceno a la temperatura ambiente y se calentó el polímero en una secadora de vacío rotativa encamisada equipada con un agitador interno como es el ejemplo 34. En todos estos ejemplos el polímero era un polietileno comercial que tenía un índice de fusión

20.

25.

30.

378390-18



de 0,00, un punto de fusión de 135°C y una densidad de 0,954 antes de la operación de oxidación.

T A B L A VI

Ejemplo nº	Poliétileno (kg)	Tiempo de oxidación (horas)	Temperatura de oxidación °C	Producto oxidado		
				Índice de fusión	% C=O	Razón M
35	6,3 (a)	18	120	180	1,24	0,09
36	18,1 (a)	24	120	490	2,50	0,11
37	18,6 (b)	8	120	3,0	0,72	0,42
38	12,25 (b)	9	120	8,8	0,75	0,25
39	15,0 (b)	11	120	28,0	1,03	0,19

(a) El polietileno tenía una viscosidad específica reducida (RSV) de 4,5

(b) El polietileno tenía una viscosidad específica reducida (RSV) de 7,5.

N O T A

15.

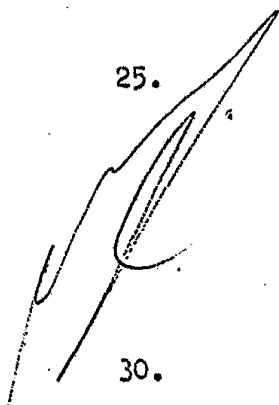
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del

20.

referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIETILENO OXIDADO; caracterizándose por lo siguiente: ..

25.

1ª - Procedimiento para la obtención de polietileno oxidado, caracterizado porque se oxidan polietileno y copolímeros de etileno y buteno-1, con un índice de fusión inicial inferior a 0,01, mezclando el polímero en forma sólida con un 0,01 a 5,0% de su peso de un peróxido orgánico capaz de generar ra-



30.

378390



-21-

- dicales libres a una temperatura del orden de 80 a 140°C y se calienta la mezcla en presencia de oxígeno libre mientras se mantiene el polímero en forma sólida a una temperatura de por lo menos 80°C, pero inferior al punto de fusión del polímero, hasta que el contenido de carbonilo del polímero sea de por lo menos un 0,05% y la razón del porcentaje de contenido de carbonilo a la raíz cuadrada del índice de fusión es superior a 0,080.
- 5.
10. 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla se calienta con oxígeno libre hasta que su índice de fusión es por lo menos de 0,1.
15. 3ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el peróxido orgánico es un peréster o un peróxido puro.
- 4ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque el peróxido orgánico es peróxido de benzoilo.
20. 5ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque el calentamiento se efectúa en un reactor de lecho fluidizado, un horno de aire forzado o un tambor rotativo.
25. 6ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1-5, caracterizado porque el polímero se calienta con un 0,1 a un 1% del peróxido.
30. 7ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1-6, caracterizado porque el peróxido se añade al polímero en solución en un disolvente de hidrocarburo que se evapora antes de la oxidación.

378390



-22-

5. 8ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1-7, caracterizado porque la mezcla de polímero y peróxido se calienta a una temperatura comprendida dentro de 20°C por debajo del punto de fusión del polímero.

9ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1-8, caracterizado porque después de la oxidación se añade un antioxidante al polímero.

10. 10ª - Procedimiento para la obtención de polietileno oxidado, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria .

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

Madrid,

9 ABR. 1970

ALLIED CHEMICAL CORPORATION,

J. GOMEZ ACEBO Y MOD. I
n. p. Firmado: F. Hernández Rols