

3783

Int. Cl. C08F 8/06

PATENTE DE INTRODUCCION

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I. P. C.  
CLASE C08  
SUBCLAS F

Folio A/15248

378391



*Memoria Descriptiva*  
*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIETILENO

ANULADO. ANULADO

*Solicitante:* ALLIED CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana, residente en: 61 Broadway, NEW YORK 6, NEW YORK, EE. UU. de A.

Este invento se refiere a polimeros lineales de etileno oxidados, que comprenden polimeros de etileno oxidados que se emulsionan fácilmente en agua, y a su producción.

5. Según se emplean en la presente memoria, el

POOR QUALITY

378391



- término "polímero de etileno de densidad elevada" comprende homopolímero de etileno (es decir, polietileno) y copolímeros de etileno con otras  $\alpha$ -olefinas, tales como propileno, buteno-1, hexeno-1, penteno-1, heptano-1, 4-metil-penteno-1, 3-metil-buteno-1 y otras, con una densidad del orden de 0,935 a 0,970 g./cm<sup>3</sup> y un punto de transición vítreo del orden de 115°C a 137°C antes de la oxidación. Con el fin de dar una descripción concisa, el invento se describirá con relación particular al polietileno.
- 5.
10. Hoy día los únicos polímeros de etileno oxidados disponibles en el campo comercial son polímeros ramificados cerosos de bajo peso molecular, obtenidos por oxidación de polímeros de etileno de baja densidad (es decir, polímeros con una densidad de 0,91-0,93 g./cm<sup>3</sup>)
15. que tienen bajas temperaturas de fusión (90°C-110°C) y pesos moleculares bajos (es decir 1000-4000). El uso principal al que están destinados estos polímeros de etileno oxidado, de baja densidad, es en forma de emulsiones. La razón por la cual se tienen que emulsionar antes de ser
20. utilizados como recubrimiento, productos abrillantadores, etc., es la de que su peso molecular sea tan bajo. Por ejemplo, sus pesos moleculares son tan bajos que los valores del índice de fusión son superiores a 10.000. Los polímeros oxidados de baja densidad con un peso molecular
25. suficientemente elevado (índice de fusión de 0,1-50) para ser utilizados o aplicados per se en técnicas tradicionales de elaboración de resinas termoplásticas, tales como extrusión, moldeo por inyección y otros procedimientos, no se encuentran disponibles en el mercado y, que nosotros
30. sepamos, no se pueden obtener prácticamente. Esto se debe

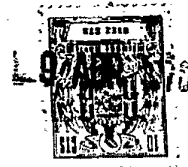
378391



- a que las características de los polímeros de etileno de baja densidad no los hacen susceptibles de oxidación a escala industrial cuando su peso molecular es elevado. Una oxidación del polietileno de baja densidad a escala industrial, por ejemplo, se efectúa necesariamente en el fundido, puesto que son necesarias temperaturas de 105-135°C o superiores (y por lo tanto, por encima de la temperatura de fusión) para obtener un régimen o velocidad de oxidación económicamente aceptable. No obstante, la oxidación de polímeros de etileno de peso molecular elevado en el fundido hace que predomine la degradación, parcialmente a través de los enlaces de oxígeno, según pone de evidencia el aumento de viscosidad del fundido. El polímero degradado, aunque de peso molecular elevado, contiene estructura de gel de tal tamaño, y tiene una polaridad tan baja, que resulta difícil o imposible utilizar o aplicar per se o aún de emulsionar. Además, si la viscosidad del polímero de etileno aumenta apreciablemente durante la oxidación en fundido, la etapa de oxidación resulta aún más impracticable.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Cuando se oxida un polímero de etileno en el fundido, es necesario que el gas con contenido de oxígeno se difunda fácil y rápidamente y en concentraciones elevadas en el polímero fundido. Si dicha difusión no es rápida, la velocidad de oxidación es tan lenta que no resulta práctica a escala industrial. Por lo tanto, si durante la oxidación aumenta la viscosidad del fundido, la difusión del gas con contenido de oxígeno por la masa fundida resultará más difícil y disminuirá la velocidad de oxidación, y ésto en un grado tal que, desde un punto de
- 25.
- 30.

378391



- vista práctico, imposibilita el uso de polímero de etileno viscoso de peso molecular elevado como materia prima en la preparación de polímeros de etileno oxidado. La práctica consiste entonces en mantener la viscosidad del polímero fundido a un nivel relativamente bajo mientras se está oxidando y evitar el predominio de la reacción de reticulación de degradación, comenzando con un polímero de peso molecular bajo, añadiendo además una parafina de peso molecular bajo o cera microcristalina al polímero de etileno antes de la oxidación. (Véanse las patentes estadounidenses nº 2.952.649 y 3.060.163, patente británica nº 918.295 y patente francesa nº 1.323.476).
- 5.
- 10.

- Los polímeros de etileno de baja densidad oxidados fundidos son por lo tanto, materiales cerosos de peso molecular bajo que en general se deben emulsionar antes de ser empleados (según se emplean en la presente memoria, por el término "emulsión" se entiende una dispersión de polímeros en la que el agua forma la base continua). Los recubrimientos, laminados, etc., resultantes de estos polímeros cerosos de baja densidad emulsionados tienen una resistencia deficiente a la abrasión y unas características deficientes de tensión/deformación y son relativamente blandos, propiedades éstas que limitan su utilidad.
- 15.
- 20.

- Las únicas emulsiones actualmente disponibles de polímeros de etileno de peso molecular elevado se preparan por polimerización en emulsión, que se caracteriza porque el etileno y cualquier comonomero se polimerizan en un medio acuoso en presencia de un agente emulsor. Desgraciadamente este procedimiento se puede llevar a cabo
- 25.
- 30.



378391

solamente con un sistema iniciado por radicales y, por lo tanto, solamente se pueden elaborar polímeros de etileno de baja densidad mediante polimerización en emulsión. Los sistemas sin radicales, como son los sistemas catalíticos de Ziegler y Phillips, que proporcionan polímeros de etileno de densidad elevada exigen condiciones anhidras.

Aunque las emulsiones de polímero de etileno de baja densidad y peso molecular elevado producen recubrimientos que tienen una resistencia a la abrasión y una dureza algo mejores que las emulsiones de polímeros cerosos de baja densidad, existen todavía muchos usos para los cuales las emulsiones de polímero de etileno actualmente disponible no tienen las propiedades necesarias. Por ejemplo, las emulsiones de polietileno de baja densidad no se pueden utilizar satisfactoriamente para recubrir o revestir artículos que se introduzcan en agua hirviendo, porque el polímero se reblandece a 100°C y aún a temperaturas más bajas. Por lo tanto, existe la necesidad de disponer de una emulsión de polímero de etileno estable que produzca recubrimientos con una resistencia a la abrasión y una dureza mejores y una mejor capacidad para resistir temperaturas superiores a 100°C.

Según el presente invento, los polímeros de etileno oxidados normalmente sólidos se elaboran por un procedimiento que comprende: calentar en presencia de un gas con contenido de oxígeno a una temperatura de, por lo menos, 90°C, pero inferior a su punto de fusión un polímero de etileno del tipo de densidad elevada, mientras se encuentra en estado sólido, hasta que su contenido de

378391

9 ABR 1948



carbonilo quede comprendido en la escala del 0,2 al 7,5% en peso y su índice de funcionalidad del oxígeno (según se definirá más adelante) sea superior a 0,03.

El invento comprende también polímeros de etileno oxidados que se pueden obtener por este procedimiento y que se caracterizan porque tienen una densidad de

5. 0,937-1,050 g./cm<sup>3</sup>, un índice de fusión de 0,1-7000, un contenido de carbonilo (según se definirá más adelante) del 0,2 al 7,5% en peso y un índice de funcionalidad del oxígeno (según se definirá más adelante), superior a 0,03.
10. Los productos del invento del grado de la resina tienen un índice de fusión del orden de 0,1 a 50 y contienen las escalas siguientes de grupos funcionales que contienen oxígeno:

15.

<u>Grupo</u>	<u>Escala (miliequivalente/g. de polietileno oxidado)</u>
Hidroxilo .....	0,035 - 0,18
Carboxilo .....	0,025 - 0,52
Ester .....	0,015 - 0,24
20. Carbonilo total .....	0,07 - 0,92 (0,2-2,6 % peso)

Los productos del grado de emulsión tienen un índice de fusión del orden del 0,1 a 7000 y contienen grupos funcionales con contenidos de oxígeno en las escalas que siguen:

25.

<u>Grupo</u>	<u>Escala (miliequivalente/g. de polietileno oxidado)</u>
Hidroxilo .....	0,04 - 0,17
Carboxilo .....	0,20 - 2,0
Ester .....	0,04 - 0,50
30. Carbonilo total .....	0,46 - 2,72 (1,3-7,6 % peso)

Estos grupos funcionales son los más importantes



378391

- de los que están presentes en el polímero oxidado, en términos de reactividad química, emulsionabilidad, promoción de la adherencia a sustratos, capacidad de impresión y capacidad de decoración, capacidad de metalización al vacío, etc., que las resinas y objetos fabricados derivados del mismo y, por lo tanto, se han desarrollado métodos para determinarlo cuantitativamente. No obstante, además de estos grupos, se sabe o se cree que hay presentes otros grupos con contenido de oxígeno en menores concentraciones, es decir, grupos de éter (R-O-R) y la parte sin carbonilo de ésteres ( $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{R}$ ) y anhídridos ( $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}$ ). Con el fin de medir cuantitativamente todo el oxígeno presente en el polietileno oxidado, es necesario efectuar un análisis elemental del oxígeno. En los productos de este invento, hemos descubierto por dicho análisis directo que el contenido total de oxígeno químicamente combinado puede oscilar entre un 0,75 y 7,0% en peso de oxígeno.

- La oxidación en estado sólido de polietileno de densidad elevada evita los problemas que surgen en la oxidación de polietileno de baja densidad. Por ejemplo, no existe el problema de la viscosidad en aumento, puesto que la oxidación se efectúa en estado sólido. Además, no existe el problema de la velocidad de oxidación, puesto que se puede oxidar rápidamente polietileno sólido de densidad elevada a temperaturas de 105-135°C. Además, no existe límite superior al peso molecular, puesto que no existe el problema de la viscosidad.

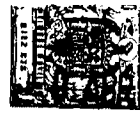
Además de densidad y punto de fusión más ele-

2431-72  
- 8 -  
378391



- vados, otra característica que distingue el polietileno oxidado de este invento de aquellos conseguidos por técnicas anteriores es su elevado peso molecular promedio, que por lo menos, es de 7000 después de la oxidación. Los
5. polietilenos de baja densidad oxidados actualmente disponibles tienen pesos moleculares promedios del orden de 1.000 a 3.200, puesto que para inducir una polaridad suficiente, especialmente grupos carboxilos (que se consideran los más importantes para establecer la emulsionalidad), es necesario oxidar polietileno de baja densidad en fusión y, según se ha indicado anteriormente, ésto exige un polímero inicial de peso molecular bajo para evitar la degradación o reticulación y proporcionar suficiente fluidez. Como los polímeros de etileno de gran
10. densidad con un punto de fusión cristalino del orden de 115-137°C se oxidan fácilmente a temperaturas inferiores a su punto de fusión, especialmente a 105-135°C, con lo que los problemas que supone la degradación y la viscosidad elevada del fundido quedan eliminados, se pueden
15. emplear como polímero inicial cualesquiera polímeros de etileno de densidad elevada con cualquier peso molecular que se desee, es decir, hasta 2.000.000 o más.
- 20.

- A pesar de que tiene lugar una considerable reducción en el peso molecular durante la oxidación, el peso molecular del polietileno oxidado final obtenido a
25. partir de polietileno de peso molecular y densidad elevados es todavía sensiblemente mayor que el del polietileno oxidado derivado de polietileno de peso molecular y densidad bajos. Esto ocurre aún cuando el contenido de carbono del polietileno oxidado de peso molecular y den-
- 30.



- sidad elevados sea igual o superior al del polietileno oxidado de peso molecular y densidad bajos. Por lo tanto, el procedimiento de este invento permite la obtención, por primera vez, de la nueva combinación única en su género de una elevada polaridad, peso molecular elevado y gran densidad en el producto de polietileno oxidado.
5. Para hacer más clara esta distinción en el peso molecular entre los dos tipos de etilenos oxidados, es decir, de baja y elevada densidad, hemos definido un "índice de funcionalidad del oxígeno", que relaciona el peso molecular, medido por el índice fusión (MI), con la polaridad del polímero, medida por su contenido de carbonilo. El "índice de funcionalidad del oxígeno", se define como el contenido de carbonilo en porcentaje en peso dividido por la raíz cuadrada del índice de fusión, es decir,  $f = \frac{c}{\sqrt{MI}}$  donde f = índice de funcionalidad del oxígeno, c = contenido de carbonilo en porcentaje en peso, y MI = índice de fusión medido según la norma ASTM 1238-57T.
10. Se observará que un polietileno oxidado que tenga un peso molecular bajo (es decir, MI) tendrá un índice de funcionalidad del oxígeno bajo, mientras que un polietileno oxidado de igual polaridad (contenido de carbonilo), que tenga un peso molecular elevado (es decir, MI bajo) tendrá un índice de funcionalidad del oxígeno elevado. Los polímeros de etileno oxidado de este invento, tienen todos ellos índices superiores a 0,03, normalmente de 0,07 a 1,0, mientras que los polímeros de etileno emulsionable de peso molecular y densidad bajos de técnicas anteriores al invento tienen todos ellos índices
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

-10  
378391



- inferiores a 0,03, principalmente del orden de 0,01 a 0,02. Además, no existen límites superiores al índice de funcionalidad del oxígeno de los productos de este invento. O sea, en tanto que el contenido de carbonilo se encuentre dentro de la escala necesaria, no habrá un peso molecular tan alto (un MI tan bajo) que imposibilite la obtención de polímero oxidado con las propiedades mejoradas descritas en la presente memoria. Así, se puede oxidar un polietileno en la escala necesaria de carbonilo y tener un índice de fusión resultante de cero, en cuyo caso el índice de funcionalidad del oxígeno es infinito. Los polietilenos oxidados que tienen un peso molecular elevado a una densidad dada poseen mayores resistencias a la tracción y a la abrasión, propiedades éstas que son muy convenientes en los recubrimientos, laminados, etc.
- 5.
- 10.
- 15.

- Es un factor crítico para llevar a la práctica el invento, que la operación de oxidación se realice en estado sólido a una temperatura a partir de 105°C hasta el punto de fusión, pero sin incluir esta temperatura de fusión del polímero, preferiblemente a 110-125°C, o a 5-20°C, por debajo del punto de fusión. Si se emplean temperaturas superiores al punto de fusión del polímero, se vuelven a presentar los problemas de degradación y gran viscosidad del fundido, que exigen que se prolongue el período de la oxidación hasta el cuádruple o más para obtener el contenido de carbonilo necesario del 0,2 al 7,5% en peso. Adicionalmente, a escala industrial, es extremadamente difícil manejar polímeros fundidos muy viscosos. Por otro lado, si se emplean temperaturas de oxidación
- 20.
- 25.
- 30.

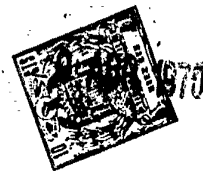
378391



- inferiores a 105°C, se duplica aproximadamente el periodo de oxidación por cada 10° de descenso de temperatura. La operación de oxidación se realiza preferiblemente a una temperatura lo más cercana posible al punto de fusión del polímero; así, cuanto más elevado sea el punto de fusión del polímero, tanto más elevada será la temperatura de oxidación que preferiblemente se ha de emplear.
5. Los polietilenos de densidad elevada actualmente disponibles tienen puntos de fusión que oscilan entre 127°C y 137°C y en los copolímeros que contienen etileno el punto de fusión está comprendido entre 115°C y 131°C, dependiendo de la cantidad y naturaleza de la  $\alpha$ -olefina.
- 10.

- Se pueden utilizar diversos métodos para la oxidación. Por ejemplo, un método comprende el hacer pasar un gas con contenido de oxígeno en un horno, que puede ser un horno de corriente forzada, sobre un polietileno sólido, preferiblemente en forma particulada, a una temperatura apropiada, mientras que otro método comprende el suspender partículas de polietileno en agua o un líquido orgánico y burbujear aire a través de la suspensión o someter el sistema a presión con aire a una temperatura apropiada. Otro método más consiste en hacer pasar un gas con contenido de oxígeno a través de un lecho fluidizado caliente de partículas de polietileno. Otro método consiste en prensar el polietileno en una película y hacer pasar ulteriormente aire caliente u otro gas que contenga oxígeno libre sobre dicha película mientras se calienta. Se puede utilizar, si así se desea, presión sobreatmosférica. Con todos estos métodos, se pueden emplear una pequeña cantidad, es decir 0,05 al 5%, basado
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

378391



- en el peso del polímero, de un peróxido orgánico, ozono, tetróxido de nitrógeno u otro promotor de la oxidación para eliminar el período de inducción y aumentar la velocidad de oxidación. Cuando se utiliza un peróxido orgánico, se puede mezclar con el polietileno en un mecanismo mezclador apropiado, es decir una mezcladora Twin Shell, a la temperatura ambiente. Es preferible disolver el peróxido orgánico en un disolvente de hidrocarburo que se evapora antes de la operación de oxidación, puesto que esto asegura una dispersión más uniforme del peróxido por todo el polímero. Se pueden emplear diversos disolventes, estando determinada la elección por el poder de disolución del peróxido y por su inertidad hacia dicho peróxido. Los disolventes útiles son bien conocidos y comprenden hidrocarburos aromáticos y alifáticos volátiles, tales como benceno, tolueno, pentano y hexano.
- 5.
- 10.
- 15.

Si se utiliza como promotor ozono o tetróxido de nitrógeno, se incorpora en el chorro gaseoso.

- El material inicial de polímero de densidad elevada se puede producir por métodos bien conocidos en la profesión. Por ejemplo, se puede obtener polietileno que tenga una densidad de 0,935-0,970 empleando el sistema catalítico de Phillips, es decir, óxido de cromo sobre un soporte de sílice-alúmina en el que, por lo menos, parte del cromo se encuentre en estado hexavalente, a temperaturas de 60-260°C. (Véase la patente estadounidense nº 2.825.721). En la patente estadounidense número 2.816.883 se describe otro sistema catalítico apropiado. Otro sistema catalítico más, que consiste esencialmente en oxitricloruro de vanadio y bicloruro etilaluminico,
- 20.
- 25.
- 30.



378391



- puede mantener por debajo de 7.000 aún en el límite superior del contenido de carbonilo, en el supuesto de que el polímero inicial tenga un peso molecular suficientemente elevado. En general, el polímero inicial tendrá un promedio de peso molecular de 20.000 a 2.000.000 o más, calculado partiendo de datos de fraccionamiento por el procedimiento expuesto en "Técnica de Caracterización de Los Polímeros", de P. W. Allen, página 3, Academic Press Inc., New York, N.Y. (1959). Hacia el límite inferior de
5. la escala se debe tener cuidado de que la oxidación no degrade el polímero en un grado tal que no se obtuvieran las propiedades mejoradas parcialmente proporcionadas por el peso molecular elevado, es decir, resistencia a la tracción y resistencia a la abrasión elevadas.
10. La oxidación se puede dar por terminada en cualquier grado de oxidación y, si se desea, se puede estabilizar el grado de oxidación. Por ejemplo, se puede añadir un antioxidante apropiado, tal como 4,4'-tiodi-(6-t-butil-n-cresol) o N-fenil-2-naftilamina al polímero oxidado.
15. No obstante, solo es necesaria la estabilización del polímero oxidado normalmente para obtener mediciones precisas del índice de fusión. En la práctica real no necesita estabilización el polímero oxidado para muchas aplicaciones.
20. El invento comprende también emulsiones acuosas de polímero de etileno de densidad elevada, según se ha descrito anteriormente, en los que el contenido de carbonilo es de 0,2-2,0 miliequivalentes/g., especialmente como los que se obtienen partiendo de polímero de etileno que tienen un contenido de etileno de 50-100 moles por
25. ciento, son por lo menos un 60% cristalinos, y tienen una
- 30.



- viscosidad específica reducida de 0,1-30 decilitros/g.,  
cuyas emulsiones contienen una base en una cantidad del  
40 al 200% en peso de la cantidad teóricamente necesaria  
para neutralizar todos los grupos carboxilos en el polí-  
mero oxidado, y un agente emulsionante, preferiblemente  
5. en una cantidad del 1 al 50% del peso del polímero oxi-  
dado. Dichas emulsiones tendrán normalmente un conteni-  
do de sólidos del 10 al 50% en peso. El polímero oxida-  
do tiene preferiblemente una viscosidad específica redu-  
cida de 0,1 a 1,5 decilitros/g. A pesar de que es prefe-  
rible emplear temperaturas de oxidación superiores a  
105°C, según se ha descrito ya, se pueden emplear, si se  
desea, temperaturas que pueden bajar hasta los 90°C.

- Los emulsionantes iónicos comprenden, en la  
15. clase aniónica, sales de amina de ácidos grasos, es de-  
cir, sales de morfolina, monoetanolamina o 2-amino-2-me-  
til-1-propanol con ácido oléico, esteárico, palmítico,  
mirístico u otro ácido graso superior; sales sódicas,  
potásicas y amónicas de los ácidos grasos; y sales de  
20. ácidos alquilarilsulfónicos. Los emulsionantes catióni-  
cos comprenden sales de acetato de aminas alifáticas de  
cadena larga y de imidazolininas de cadena larga. Los és-  
teres de polioxietileno de ácidos grasos, derivados de  
polioxietileno de sorbitanes o de sorbitanes sustituidos  
25. con ácidos grasos, éteres de polioxietileno de alcoholes  
de cadena larga, éteres de polioxietileno de alquilaril-  
fenol, y combinaciones de los mismos, son ejemplos de  
emulsionantes no-iónicos. La cantidad de emulsionante em-  
pleado es preferiblemente de 4 a 30 partes por 100 par-  
tes de polímero de etileno oxidado en peso.  
30.

378391



- Se debe añadir base a las emulsiones aniónicas y no-iónicas en una cantidad del orden del 40 al 200% de la cantidad teórica necesaria para neutralizar los grupos de ácido carboxílico en el polímero. Cuando se emplean emulsionantes aniónicos como sales de amina de ácidos grasos, en general se añade un exceso de la parte de amina para que sirva como base. Los emulsionantes catiónicos sirven por sí mismos como base y no es necesario emplear otra.
- 5.
10. Las emulsiones acuosas del invento contienen preferiblemente de un 10 a un 50% en peso de sólido en total. Para su preparación, el polietileno oxidado, emulsionante, base y agua se pueden mezclar en cualquier orden en un reactor de presión equipado con un agitador eficaz, con el aire extraído y el reactor cerrado herméticamente. La mezcla se calienta con agitación vigorosa a una temperatura comprendida entre el punto de fusión del polietileno oxidado y 200°C (preferiblemente 110 - 160°C y especialmente 140-160°C) y se mantiene a dicha temperatura por un espacio de tiempo que puede oscilar entre 5 minutos y 5 horas a presión autógena. La emulsión formada se enfría a la temperatura ambiente con agitación.
- 15.
- 20.
25. En algunos casos se puede utilizar, si se desea, el método de emulsión de "cera a agua". Con este método, el polietileno oxidado y el emulsionante se calientan juntos, por ejemplo, a una temperatura de aproximadamente 120°C, se añade la base, y la mezcla resultante se vierte en agua vigorosamente agitada a una temperatura de aproximadamente 90 a 100°C. La emulsión for-
- 30.



378391

mada se enfría a la temperatura ambiente agitándola.

Los ejemplos que siguen ilustran el invento. En todos los ejemplos se efectuaron las pruebas como siguen.

- 5. El grado de oxidación del polímero se determinó calculando el porcentaje de carbonilo del polímero oxidado midiendo la intensidad de absorción de rayos infrarojos a  $1.720\text{ cm}^{-1}$ , suponiendo una característica de absorbencia de carbonilo del tipo de cetona. Realmente, otras funciones que contienen carbonilo como es el aldehído, ácido carboxílico y éster de carboxilato, contribuyen también a la absorción de  $1.720\text{ cm}^{-1}$ , de forma que los valores indicados como porcentaje de carbonilo representan un compuesto de todos estos grupos. Las mediciones se llevaron a cabo con un espectrofotómetro Perkin-Elmer, modelo 221. El porcentaje de carbonilo indicado se define como:

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

- 20. Como método alternativo, el grado de oxidación se determinó calculando el contenido del carboxilo del polímero por valoración con base del modo que sigue: aproximadamente un gramo del polímero que se había de analizar se pesó con precisión y se disolvió en  $100\text{ cm}^3$  de xileno calentando la mezcla a  $120-130^{\circ}\text{C}$  y agitándola en un matraz Erlenmeyer de  $500\text{ cm}^3$  sobre una placa caliente de un agitador magnético. Se añadieron aproximadamente de 10 a 20 gotas de azul de timol al 0,1% en etanol absoluto. Mientras que se continuaba agitando y manteniendo la temperatura a  $120-130^{\circ}\text{C}$ , se valoró la
- 25.
- 30.

378391



solución hasta un punto final azul con hidróxido potásico 0,1 N normal en etanol absoluto. Cálculo:

$$\text{Miliequivalentes. COOH por gramo} = \frac{(\text{cm}^3 \text{ de KOH})(N \text{ de COH})}{(\text{gramos de polímero})}$$

- 5. Se midieron los índices de fusión (MI) en las condiciones indicadas en la norma ASTM D 1.238-57 en la condición E (índice de fusión, es decir MI) y la condición F (índice de fusión en carga elevada, es decir, HIMI). Cuando el índice de fusión era superior a aproximadamente 50, se midió la velocidad de flujo (F) en la condición D y este valor se convirtió en índice de fusión por la fórmula:  $\log MI = 0,921 \log F + 1,039$ .

- 10. Se midieron las densidades del polímero en g./cm<sup>3</sup>, de acuerdo con las condiciones indicadas en la norma ASTM D 1.505-57T.

- 15. Se obtuvo la viscosidad específica reducida en una solución de 0,1 g. del polímero en 100 cm<sup>3</sup> de decalina a 135°C, de acuerdo con el procedimiento de la norma ASTM D 1.601-61; con RSV superior a 10, se disolvieron 0,02 g. del polímero en 100 cm<sup>3</sup> de decalina.

- 20. Las durezas Shore D de los recubrimientos se midieron de acuerdo con las condiciones expuestas en la norma ASTM D 28-58T.

- 25. El porcentaje de contenido de gel del polímero se midió tratando una muestra pesada (aproximadamente 0,5 g.) de polímero en un extractor de Soxhlet de celulosa con xileno al reflujo que contenía un 0,3% en peso de 2,6-di-t-butil-4-metil-fenol por espacio de 24 horas. La parte insoluble de la muestra del polímero, una vez

- 30. seca, se pesó y se calculó el porcentaje de gel:

378391<sup>9</sup>



$$\text{Porcentaje de gel} = \frac{\text{peso de la muestra insoluble}}{\text{peso total de la muestra}} \times 100.$$

- El punto de transición vítrea del polímero se tomó como la temperatura a la que desaparecía la birrefringencia de la muestra cuando se observaba a través de prismas de Nicol cruzados en un microscopio de platina caliente calentada a un régimen de  $< 1^{\circ}\text{C./min.}$
5. El punto de reblandecimiento de Vicat se midió según la norma ASTM D 1.525-58T.
10. La resistencia de la elasticidad taccional se midió de acuerdo con la norma ASTM D 1.822-60T.
- La permeabilidad del oxígeno se midió en un aparato de permeabilidad Aminco fabricado por la American Instrument Co., Silver Spring, Md., siguiendo las instrucciones de dicha Compañía. Los resultados se expresan en cc.mls/atm.  $\text{M}^2$  día (mil = 0,025 mm).
15. La prueba de transparencia consiste en observar a través de una muestra experimental mantenida sobre un orificio de 1,25 cm. de diámetro centrado en una meta horizontal de experimentación, un filamento encendido de una lámpara de arco concentrado de dos vatios (fuente de luz puntal Sylvania Ca/DC), situándose la punta extrema de dicho filamento a 7,6 cm por debajo de la superficie inferior de la muestra experimental. Las muestras para la
20. prueba de transparencia se prepararon moldeando a una presión de 4.530 Kg. a  $177^{\circ}\text{C}$  y enfriando después al aire a la temperatura ambiente muestras no enfriadas rápidamente o sumergiéndolas en agua a la temperatura ambiente para conseguir muestras de enfriamiento rápido. Los resultados
25. de la prueba de transparencia se expresan en términos de
- 30.

378391



número de transparencia que se define como el espesor máximo de la muestra (unidades de 0,025 mm.) a través de las cuales se puede observar todavía el filamento encendido, visto desde 30,5 cm por encima de la mesa de experimentación.

5.

La dureza a la penetración se midió de acuerdo con la norma ASTM D 1.321-61T.

La abrasión (pérdida en miligramos/mil ciclos) de los recubrimientos de las emulsiones se midió en un medidor de desgaste por frotamiento con ruedas CS17 y una carga de 250 gramos a  $23 \pm 1^{\circ}\text{C}$  y una humedad del 50%. El medidor de desgaste por frotamiento empleado era uno de los fabricados por la Taber Instrument Corp., Borth Tonawanda, N.Y., y las mediciones se efectuaron de acuerdo con las instrucciones del aparato.

10.

15.

La viscosidad de las emulsiones de polietileno se midió a  $23^{\circ}\text{C}$  con un viscosímetro Brookfield, modelo LVT utilizando el eje número uno a 60 revoluciones por minuto.

20.

La solubilidad del polímero oxidado en benceno se midió del modo que sigue: Se pesó con precisión aproximadamente un gramo de polímero oxidado, se colocó un extractor de fibra y se extrajo con benceno al reflujo por espacio de 24 horas. El residuo de polímero insoluble se secó y se pesó y se calculó el porcentaje de polímero soluble en benceno como sigue:

25.

$$\% \text{ de soluble en benceno} = \frac{\text{peso de la muestra de polímero} - \text{peso del residuo insoluble}}{\text{peso de la muestra de polímero}} \times 100$$

30.

Para medir las propiedades de tensión, es decir,



- esfuerzo de tracción en el punto de roturas, porcentaje de alargamiento en el punto de rotura y módulo de Young al 1% de alargamiento, se prensó el polímero en forma de película (0,38-0,63 mm de espesor), se cortó en tiras de muestra de 6,3 mm, se colocó en las mordazas (con una separación de 5 cm) de un aparato para pruebas de tracción (Instron, modelo TT, disponible en la Instron Engineering Inc., Quincy, Mass.) y se separaron a una velocidad de 2,54 cm por minuto y un grado de deformación de 50% por minuto a 23°C y una humedad relativa de 50%.

El porcentaje del polietileno oxidado emulsionado se midió filtrando la emulsión a través de un tamiz de malla del número 100 a 25°C; % emulsionado =

$$(1 - \frac{\text{gramos de polímero oxidado retenidos en un tamiz de malla del nº 100}}{\text{total de gramos de polímero oxidado empleado}}) \times 100$$

- La cristalinidad en rayos X se midió según el método expuesto en Acta Crystallographic 2, 85-90 (1949) de J.L. Mathews, H.S. Peiser y R.B. Richards, titulada "The X-ray Measurement of the Amorphous Content of Polythene Samples", (medición en rayos X del contenido amorfo de muestras de polietileno).

El contenido total de oxígeno combinado del polímero oxidado se determinó por el método de J. Unterzaucher Ber. 1940, 73, 391.

- El contenido de hidroxilo del polímero oxidado se determinó por acetilación cuantitativa con anhídrido acético radioactivado. El polímero radioactivado se precipitó con acetona; se lavó para eliminar el exceso de anhídrido acético, se secó y se prensó en una placa a un espesor de 0,25-0,5 mm. El análisis radioquímico de



378391

la placa prensada da una determinación de los grupos hidroxilos.

5. El contenido de éster de polímero oxidado se determinó mediante mediciones espectrométricas de rayos infrarrojos de la banda de vibración de absorción C-O del éster a  $1178 \text{ cm}^{-1}$ . Esta medición se comparó con las efectuadas en mezclas de cantidades conocidas de ésteres de cadena larga en polietileno y se calculó el contenido de éster del polímero oxidado a partir de esta comparación.

10. A menos que se indique lo contrario todas las partes y porcentajes se exponen en peso.

Para demostrar la capacidad de operación del invento para formar polietileno oxidado del grado de la resina, se llevaron a cabo los ejemplos que siguen.

15. EJEMPLO 1 -

Se extendieron en un plato de lámina de aluminio hasta una profundidad de aproximadamente 6,3 mm, 80 g de polietileno comercial en forma de escamas que tenía un índice de fusión de 0,0, un punto de fusión de  $137^{\circ}\text{C}$  y una densidad de 0,96. La muestra se colocó en un horno de corriente forzada Fisher Isotemp que se había calentado previamente a  $128^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ . Al cabo de 11 horas se sacó la muestra del horno y se enfrió rápidamente a la temperatura ambiente para finalizar el proceso de oxidación, extendiendo el polímero sobre la parte superior de un banco. Se estabilizaron 39 g de la muestra moliendo con 0,20 g de N-fenil-2-naftilamina en un plastógrafo Brabender mantenido a una temperatura de fusión de  $160^{\circ}\text{C}$  y a una velocidad de mezcla de 30 revoluciones por minuto.

20.

25.

30. El polímero estabilizado de este modo, tenía un contenido

378391



- de carbonilo del 0,4%, una viscosidad específica reducida de 1,82 y un índice de fusión de 0,41. Unas muestras de este polímero estabilizado se prensaron en películas de 0,5 mm de espesor calentando en una prensa Carver por espacio de 3 minutos a 175°C a una presión de 35 Kg. por cm<sup>2</sup>. Estas películas eran tenaces y flexibles a la temperatura ambiente. Se podían plegar (en un ángulo de 360°, hacia delante y hacia atrás) muchas veces sin que presentaran evidencia de fallo o desgarramiento en la línea de articulación formada por el dobléz. Una muestra se sometió a prueba de alargamiento y se averiguó que tenía un alargamiento en el límite de estirado de 6,5% y un alargamiento en el punto de rotura de 130,0%.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 2 -

15. Este ejemplo ilustra las propiedades adhesivas del polietileno oxidado de este invento. Un polietileno comercial en forma de esquemas que tenía un índice de fusión de 0,0, un punto de fusión de 137°C y una densidad de 0,96 se oxidó en horno y se estabilizó según se ha descrito en el ejemplo 1. El polietileno oxidado tenía un índice de fusión de 5,0 y contenido de carbonilo de 0,8%.
- 20.

- El polietileno oxidado se prensó formando una lámina, calentándolo en una prensa Carver por espacio de 3 minutos a 170°C por una presión de 35 Kg por cm<sup>2</sup>. La lámina de polímero resultante se enfrió a la temperatura ambiente fuera de la prensa y se manejó solamente con pinzas para evitar la contaminación por la grasa de los dedos. Se cortaron muestras experimentales de 2,54 cm de ancho y 2,54 cm de largo de la lámina que tenía un espe-
- 25.
- 30.

37839



sor de 0,075 mm.

- Los materiales a pegar empleados, es decir, los materiales que se habían de adherir, eran tiras de acero estañado del tipo utilizado normalmente para fabricar botes para envasados de productos alimenticios.
5. Cada tira metálica tenía una anchura de 2,54 cm, una longitud de 7,6 cm y un espesor de 0,25 mm. Antes de utilizarse, cada tira metálica se aclaró con tetracloruro de carbono para eliminar cualquier película oleosa. La película de polietileno oxidado se colocó entre las dos tiras metálicas para aglutinarlas en un área de 6,5 cm<sup>2</sup> con el extremo libre de cada tira extendiéndose paralelo en direcciones opuestas para que se pudiera coger en una máquina de pruebas. La adherencia se efectuó colocando el conjunto en una prensa Carver calentada previamente a una temperatura de 170°C. El espesor de la película de polímero se controló rodeando el conjunto con capas dobles de hojalata separadas por un doble grosor de 0,038 mm de tiras de cobre. Se acercaron los platos de la prensa hasta que llegaban a tocar las tiras metálicas y se mantuvieron en esa posición durante un minuto hasta que se reblandió la película de polietileno. Entonces se aplicó una presión de 35 Kg. por cm<sup>2</sup> por espacio de 2 minutos. La muestra se quitó de la prensa y se dejó enfriar a la temperatura ambiente.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Los extremos libres de las tiras metálicas del conjunto adherido con junta de solape se colocaron en las mordazas de un aparato para pruebas de tracción (Instron) y se separaron tirando de las mismas a una velocidad de 2,54 cm por minuto. Se indujo fuerza de cizalladura en

30.



378391

el mismo plano que la superficie. La fuerza adhesiva, es decir, la carga que produce la separación de la muestra, se midió por medio de un extensímetro de resistencia eléctrica.

5. Se sometieron a prueba 3 conjuntos preparados de este modo y en los tres casos la adherencia falló por rotura del metal. Los valores de la prueba de adherencia obtenidos fueron de más de 44 Kg/cm<sup>2</sup> más de 45 Kg/cm<sup>2</sup> y más de 45,5 Kg/cm<sup>2</sup>.

10. Se realizaron experimentos adicionales con película de polietileno oxidado preparada, según se ha descrito anteriormente, pero que tenía un índice final de fusión de 0,4. Se efectuaron otros experimentos con películas de polietileno normal sin oxidar que tenían un índice de fusión de 0,4. Además se llevaron a cabo experimentos con tiras de aluminio del mismo tamaño que las tiras de hojalata, pero con un espesor de 0,15 mm.

15. En la Tabla I se indican los resultados de las pruebas en estos experimentos. En cada experimento la adherencia en hojalata y aluminio mejoró notablemente utilizando polietileno oxidado.

20.

378391



T A B L A I.

Experi- mento	Película de poli- etileno	Material a pegar metálico	Espesor		Valores de la prueba de ad- herencia, ci- zalladura del solape	Observaciones
			Material a pegar metálico	Película de poli- etileno		
1	5 MI (oxidado)	Aluminio	0,15 mm.	0,15 mm.	3,5 3,5 <sub>2</sub> Kg./cm <sup>2</sup> .	Falló por ro- tura del me- tal.
2	0,4 MI (oxidado)	Hojalata	0,25 mm.	0,75 mm.	43,9 43,5 Kg./cm <sup>2</sup> .	Falló por ro- tura del me- tal.
3	0,4 MI (sin oxi- dar)	Hojalata	0,25 mm.	0,75 mm.	6,1 Kg/cm <sup>2</sup> .	Falló comple- tamente por fallo adhesi- vo en la su- perficie de contacto o zo- na interfacial.
4	0,4 MI (sin oxi- dar)	Aluminio	0,15 mm.	0,15 mm.	2,37, 2,345 Kg./cm <sup>2</sup> .	Falló comple- tamente por fallo adhesi- vo en la su- perficie de contacto o zo- na interfacial.

EJEMPLO 3 -

En este ejemplo se emplearon películas de poli-  
etileno preparadas en el ejemplo 2 y también tiras de ho-  
jalata del mismo tamaño, para ilustrar adicionalmente las  
propiedades adhesivas del polietileno oxidado de este in-  
vento. Del mismo modo se prepararon tiras experimentales  
con tiras de aluminio de 0,5 mm de espesor.

En cada caso, la película se colocó entre dos  
tiras metálicas superpuestas y el emparedado se adhirió  
en la forma descrita en el ejemplo 2.

Cuando el emparedado se enfrió a la temperatura



378391

- ambiente, los extremos libres de las tiras metálicas (aproximadamente 3,8 cm de longitud) se doblaron hacia atrás en un ángulo de aproximadamente 90 grados. Cada extremo libre se colocó entonces en las mordazas de un
5. aparato para pruebas de tracción (Instron) y se separó tirando de los extremos a una velocidad de 2,54 cm por minuto. La fuerza adhesiva o resistencia a la separación, es decir, la carga que produce la separación del emparedado, se midió por medio de extensímetro de resistencia eléctrica. Los resultados de las pruebas se indican en
10. la Tabla II.

378391

T A B L A II.



<u>Espesor</u>						
<u>Expe</u> <u>ri</u> <u>men</u> <u>to.</u>	<u>Película</u> <u>de poli-</u> <u>etileno</u>	<u>Material</u> <u>a pegar</u> <u>metálico</u>	<u>Material</u> <u>a pegar</u> <u>metálico</u>	<u>Película</u> <u>de poli-</u> <u>etileno</u>	<u>Valores de la</u> <u>prueba de co</u> <u>herencia, re</u> <u>sistencia a</u> <u>la separación</u>	<u>Observaciones</u>
1	5 MI (oxidado)	Hojalata	0,25 mm.	0,75 mm.	24,1, 8,3 Kg/cm.	Falló parcial- mente por fallo del adhesivo en la zona inter- facial y parcial- mente por rotu- ra de película.
2	0,4 MI (oxidado)	Hojalata	0,25 mm.	0,75 mm.	9,7, 9,4, 6,5 Kg/cm.	Falló predomi- nantemente por fallo del adhe- sivo en la zo- na interfacial.
3	0,4 MI (sin oxi- dar)	Hojalata	0,25 mm.	0,75 mm.	0, 0, 0, Kg/cm.	Falló completa- mente por fallo del adhesivo en la zona interfa- cial durante el manejo normal de las tiras exper- imentales y ar- tes de que las muestras se pu- dieran colocar en las mordazas del aparato pa- ra pruebas de tracción.
4	3 MI (oxidado)	Aluminio	0,5 mm.	0,75 mm.	14,3, 16,0 Kg/cm.	El mismo tipo de fallo que en el experimento nº 2
5	0,9 MI (oxidado)	Aluminio	0,5 mm.	0,75 mm.	20,9, 15,5 Kg/cm.	El mismo tipo de fallo que en el experimento nº 2
6	2,5 MI (sin oxi- dar)	Aluminio	0,5 mm.	0,75 mm.	0, 0, Kg/cm.	El mismo tipo de fallo que en el experimento nº 3.



Los ejemplos que siguen demuestran la aplicación del invento a la producción de polietileno oxidado emulsionable.

EJEMPLO 4 -

5. Se cargaron 68 Kg. de un polietileno disponible en el mercado que tenía una viscosidad específica reducida de 4,5, una densidad de 0,95 g/cm<sup>3</sup> y un punto de fusión de 135°C, en una mezcladora de cinta y se calentaron en la misma a una temperatura de 118-122°C en una mezcla gaseosa consistente en un 90% de oxígeno y un 10% de nitrógeno en volumen por espacio de 29 horas y media. El producto oxidado tenía un índice de fusión de 3.300, una viscosidad específica reducida de 0,29, una densidad de 1,00, un contenido de carbonilo de 1,8% y un contenido de carboxilo de 0,47 miliequivalentes/g. de polietileno oxidado.

10. En los próximos ejemplos, se valoraron las propiedades físicas de los polietilenos oxidados de densidad elevada y se compararon con las de polietileno oxidados y sin oxidar de baja densidad. Por conveniencia y claridad al hacer estas comparaciones, las muestras se separaron en dos grupos en las tablas III y IV.

15. En la Tabla III se indican solamente polietilenos oxidados emulsionables, muestras A-G, que comprendían dos polímeros de baja densidad disponibles en mercados, F y G. En la Tabla IV se indican resinas oxidadas de peso molecular elevado, muestras H-N, que son apropiadas para elaboración en aparatos normales para termoplásticos empleando técnicas tales como moldeo por inyección y extrusión. Como no había polietilenos de baja densidad



378391

5. y peso molecular elevado oxidados disponibles para utilizarse con fines comparativos, las propiedades de un polietileno de baja densidad y peso molecular elevado sin oxidar, muestra M, se indicaron como contrastación en este grupo de datos de la tabla IV. Igualmente con fines comparativos indicamos las propiedades de un polietileno de densidad elevada sin oxidar, de peso molecular elevado, muestra N.

10. Por las tablas III y IV, se puede observar que las ventajas que ofrecen los productos oxidados de densidad elevada de este invento comprenden lo que sigue:

15. (1) La combinación de novedad única en su género de una densidad elevada, peso molecular elevado, y un grado equivalente o superior de polaridad (es decir, contenido de carboxilo o carbonilo) mayores que los productos de polietileno oxidado de baja densidad. Esto queda reflejado por los valores del "índice de funcionalidad del oxígeno" más elevado en las resinas oxidadas de densidad elevada.

20. (2) Mejor resistencia al disolvente de los productos oxidados de densidad elevada. (Solamente un 13% se puede disolver en benceno hirviendo si se compara con el 100% de disolución de los polímeros de baja densidad).

25. (3) Resistencia superior a la distorsión térmica, según indica un punto de transición vítrea por encima de 124°C en las resinas de densidad elevada oxidadas, comparados con un máximo de 106°C en los polímeros de baja densidad. Esto queda demostrado también por los puntos de reblandecimiento de Vicar muy superiores y los puntos de reblandecimiento Ring y Ball superiores de los poli-

30.

31  
378391



etilenos oxidados de densidad elevada.

(4) Coeficiente más elevado y resistencias a la tracción generalmente más elevadas en los productos oxidados de ensidad elevada.

5. (5) Dureza y resistencia a la abrasión superiores en los polietilenos oxidados de densidad elevada, si se compara con los polietilenos oxidados de baja densidad.

(6) Mejor resistencia a la permeación por gas oxígeno en los materiales oxidados de densidad elevada.

10. (7) Grado más elevado de cristalinidad de los polietilenos oxidados de densidad elevada; sorprendentemente el porcentaje de cristalinidad no disminuye como cabría esperar a medida que aumenta el grado de oxidación.

15. (8) El contenido de grupos metilo inferior de los polietilenos oxidados de densidad elevada, si se compara con sus contrapartidas de baja densidad, demuestra el grado más elevado de linealidad o carencia de ramificación de los productos oxidados de este invento.

20. Una distancia adicional entre los polietilenos oxidados de densidad elevada de este invento y los polietilenos oxidados descritos en técnicas anteriores es su solubilidad completa en disolventes orgánicos aromáticos a temperaturas superiores a 110°C. Así, por ejemplo, todos los productos oxidados de este invento son completamente solubles en disolventes calientes, tales como decalina, naftaleno o xileno (véase las Tablas III y IV). Esto contrasta con los productos oxidados de peso molecular elevado descritos en la patente británica nº 581.279, que se derivan de la oxidación en fusión de polietileno de baja densidad sobre un tren de laminación y que se

25.

30.

378391



describen como "insolubles en líquidos aromáticos ca-  
lientes".

5. Otra distinción más entre los polietilenos oxi-  
dados de densidad elevada de este invento y los polieti-  
lenos oxidados de técnicas anteriores radica en la rela-  
tiva carencia de cambio en el punto de fusión o reblande-  
cimiento que tiene lugar cualquiera que sea el grado de  
oxidación.

10. Por ejemplo, en la patente británica nº 581.279,  
se afirma que "el polietileno oxidado resultante tiene un pun-  
to de reblandecimiento de 130-200°C, comparado con aproxi-  
madamente 112°C del material inicial, y puede contener has-  
ta un 2% en peso del oxígeno combinado". Por el contrario,  
15. según se indica en las tablas III y IV, los productos de  
este invento no experimentan un aumento en el punto de re-  
blandecimiento Vicat o punto de transición vítrea sobre  
los del material inicial de polietileno de densidad ele-  
vada sin oxidar. De hecho, los productos oxidados de den-  
sidad elevada tienen un punto de reblandecimiento y un  
20. punto de fusión ligeramente inferiores a los de los mate-  
riales iniciales, aunque el grado de descenso de los pun-  
tos de reblandecimiento y de fusión es sorprendentemente  
pequeño considerando el gran número de grupos funcionales  
(grupos de éster, hidroxilos, cetonas, carboxilo, etc.)  
25. que se introducen en el esqueleto del hidrocarburo como  
resultado de la reacción de la oxidación.

En la Tabla V se expone otra comparación entre  
un polietileno oxidado típico de este invento y un poli-  
etileno comercial de densidad elevada sin oxidar.

378391



EJEMPLO 5 -

- Se recubrieron 18 Kg de polietileno disponible en el mercado que tenía una densidad de 0,951, un punto de fusión de 135°C, una viscosidad específica de 4,5 y un índice de fusión de 0,0, con un 0,5% de su peso de peróxido de benzoylo y se oxidaron al aire en una secadora de vacío Stokes durante 24 horas a 120-121°C. El polietileno oxidado tenía una densidad de 0,990, un índice de fusión de 375, una viscosidad específica reducida (RSV) de 0,4 y un punto de fusión de 129°C, y que contenía 0,51 miliequivalentes de carboxilo/g. de polímero y un 2,2% de carbonilo.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 6 -

- En un reactor "Chemco" de 1,9 litros de capacidad, equipado con agitador de aire a gran velocidad, se cargaron 450 cm<sup>3</sup> de agua, 100 g de polietileno oxidado del ejemplo 5, 3,0 cm<sup>3</sup> de una solución de hidróxido potásico al 32% y 30 cm<sup>3</sup> de un éter de polioxietileno no nilfenol de la marca registrada "Renex 697" de la Atlas Chemical Industries, Inc. (emulsionante iónico). Se extrajo el aire del reactor y éste se cerró herméticamente. Se dió comienzo a una agitación vigorosa y se calentó el reactor a 150°C. La mezcla se mantuvo a 150-151°C y a 3,85 Kg/cm<sup>2</sup> (relativos) por espacio de 30 minutos con agitación vigorosa. Se continuó agitando mientras se enfriaba a la temperatura ambiente la emulsión formada. La emulsión resultante tenía una viscosidad de 6,0 centipoises. Muestras de la emulsión preparada de este modo se secaron al aire y el residuo no volátil se prensó en placas para pruebas a 150°C. Las propiedades del polietileno
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

378391 - 9



antes y después de la oxidación, y del residuo del polietileno oxidado consolidado, procedente de la emulsión se indican en la Tabla III como muestra A.

EJEMPLO 7 -

5. Se repitió la emulsión del ejemplo 6 a excepción hecha de que se emplearon  $3,9 \text{ cm}^3$  de la solución de hidróxido potásico y  $31 \text{ cm}^3$  del emulsionante. Se averiguó que se emulsionaba un 99% del polímero inicial.

EJEMPLO 8 -

10. Se recubrieron 250 g de polietileno disponible en el mercado que tenía una densidad de 0,946, un índice de fusión en carga elevada de 0,0, un punto de fusión de  $135^{\circ}\text{C}$  y una viscosidad específica reducida de 16,8, con un 0,5% de peróxido de benzilo y se oxidaron en un horno con circulación de aire a  $126^{\circ}\text{C}$  por espacio de 16 horas. El polímero oxidado tenía un contenido de carboxilo de 0,47 miliequivalente por g de polímero, un contenido de carbonilo de 1,9% y un índice de fusión de 84,0. Se cargaron 100 g de polímero oxidado en un reactor de 1,9
15. litros junto con  $6,0 \text{ cm}^3$  de solución de hidróxido potásico al 32%,  $30 \text{ cm}^3$  de "RENEX 697" y  $447 \text{ cm}^3$  de agua. Se practicó el vacío en el reactor, se cerró herméticamente y se calentó a  $150^{\circ}\text{C}$  con agitación vigorosa y se mantuvo a dicha temperatura por espacio de 30 minutos a una presión de  $3,85 \text{ Kg/cm}^2$ . Se enfrió el reactor a la temperatura ambiente mientras se continuaba agitando. La emulsión resultante contenía un 22,8% de sólidos. Muestras de la emulsión se secaron al aire y se prensaron formando placas para pruebas a  $150^{\circ}\text{C}$ .
20. Las propiedades del polietileno, antes y des-
- 25.
- 30.

378391



pués de la oxidación, y del residuo de polietileno oxidado consolidado, procedente de la emulsión se indican en la Tabla III como muestra B.

EJEMPLO 9 -

5. Se recubrieron 318 Kg de polietileno disponible en el mercado que tenía una densidad de 0,940, un punto de fusión de 135°C y una viscosidad específica reducida de 15,5 con peróxido de benzoilo al 0,5% y se oxidaron en una secadora de vacío Stokes por espacio de 24 horas a 122°C. El polímero oxidado contenía un 1,6% de carbonilo y 0,37 miliequivalente de carboxilo/g, de polímero oxidado y tenía un índice de fusión de 9 y un RSV de 0,77. Se cargaron en un reactor de 1,9 litros, 100 g de polietileno oxidado junto con 4,0 cm<sup>3</sup> de una solución de hidróxido potásico al 32%, 30 cm<sup>3</sup> de "Renex 697" y 450 cm<sup>3</sup> de agua destilada. Se practicó el vacío en el reactor y se cerró herméticamente. Se dió comienzo a la agitación y se calentó el reactor a 150°C. Al cabo de 30 minutos a 150°C y a 3,85 Kg/cm<sup>2</sup> de presión, se enfrió el reactor con agitación continuada. La emulsión resultante contenía un 21,6% de sólidos. Unas muestras de la emulsión se secaron al aire y se prensaron formando placas para pruebas a 150°C. Las propiedades del polietileno, antes y después de la oxidación, y el residuo de polietileno oxidado consolidado procedentes de la emulsión, se indican en la Tabla III como muestra C.

- 20.
- 25.
30. En otra emulsión, se utilizaron 5,2 cm<sup>3</sup> de solución de hidróxido de potasio y 30 cm<sup>3</sup> del emulsionante siendo iguales las demás condiciones. Se emulsionó un 99% del polímero inicial.

378391



EJEMPLO 10 -

- Se rociaron 100 g de polietileno disponible en el mercado en forma de escama que tenía una densidad de 0,958, un índice de fusión de 4,1, un RSV de 1,5 y un punto de fusión de 135°C, con una solución de benceno que contenía peróxido de benzoilo al 0,5%, y que calentaron durante 36 horas a 120°C en un tambor de vidrio rotativo y se hizo pasar por el mismo aire calentado previamente a 120°C. El polímero oxidado resultante tenía un índice de fusión de 880 y un punto de fusión de 129°C y contenía un 1,95% de carbonilo y 0,37 miliequivalentes de carboxilo/g. de polímero. Se cargaron en el reactor de 1,9 litros de capacidad 100 partes del polietileno oxidado, 300 partes de "Renex 697", 5, 2 partes de solución acuosa de hidróxido de potasio al 32% y 450 partes de agua. La mezcla se calentó por espacio de 30 minutos a 150°C y se agitó a mil revoluciones por minuto durante la emulsión. La emulsión resultante se enfrió a la temperatura ambiente (25°C) con agitación. La emulsión fue estable durante más de 3 meses y consistía en particular con un diámetro inferior a 0,10 micras. Las propiedades del polietileno, antes y después de la oxidación y del residuo de polietileno oxidado consolidado, procedente de la emulsión se indican en la Tabla III como muestra D.

25. EJEMPLO 11 -

- Se recubrieron 500 g de un copolímero de etileno-butileno (0,8 moles % de buteno-1) que tenía un índice de fusión de 0,0 y un índice de fusión en carga elevada de 1,7, una densidad de 0,944, un punto de fusión cristalina de 125°C, una viscosidad específica reducida



378391

- de 4,7, con peróxido de benzoilo al 0,5% y se oxidaron por espacio de 23 horas a 110°C en un tambor de vidrio rotativo. El copolímero oxidado tenía un índice de fusión de 760, un RSV de 0,4 y un punto de fusión de 125°C
5. y contenía 0,34 miliequivalentes de carboxilo/g de copolímero. Se cargaron 100 g del copolímero oxidado en el reactor de 1,9 litros junto con 30 cm<sup>3</sup> de "Renex 697", 5 cm<sup>3</sup> de hidróxido potásico al 32% y 450 cm<sup>3</sup> de agua. El reactor se cerró herméticamente y se calentó a 150-153°C
10. a una presión de 3,9-4,2 g/cm<sup>2</sup>, mientras se llevaba a cabo la emulsión en 30 minutos con agitación vigorosa. La emulsión se enfrió con agitación y tenía un porcentaje total de sólidos de 21,5, una viscosidad de 7,0 y un pH de 10,5. Las propiedades del copolímero de  $\alpha$ -olefina, antes y después de la oxidación, y del residuo de copolímero oxidado consolidado procedente de la emulsión se indican en la Tabla III como muestra E.
- 15.

En otra emulsión se emplearon 6,5 cm<sup>3</sup> de solución de hidróxido potásico y 31 cm<sup>3</sup> del emulsionante. Se emulsionó un 99% del polímero.

20.

EJEMPLO 12 -

- Se molieron 600 g de un copolímero de etileno-butileno de densidad media con una densidad de 0,931 g/cm<sup>3</sup>, un RSV de 2,3 y un punto de transición vítrea de
25. 122-127°C hasta alcanzar un promedio de tamaño de partícula inferior a un milímetro, y se recubrieron con peróxido de benzoilo al 0,5%, aplicado como solución de benceno y se evaporó el benceno. El polímero se calentó a
30. 107-110°C durante 52 horas en una esfera de vidrio rotativa mientras se hacía pasar por la misma un chorro de



- oxígeno caliente. El producto oxidado tenía un RSV de 0,27, un punto de fusión cristalina de 124-125°C y un contenido de carboxilo de 0,39 miliequivalentes/g. Se emulsionaron 100 partes del producto fácilmente a 150°C y a una presión de 3,9 Kg/cm<sup>2</sup> agitando con 31 partes de "Renex 697", 5,6 partes de solución de hidróxido potásico al 32% y 450 partes de agua para obtener una dispersión de polietileno oxidado con un pequeño tamaño de partícula muy estable. El copolímero oxidado inicial se emulsionó en un 100%.

10.

EJEMPLO 13 -

- Se recubrieron 800 gramos de polvo de polietileno comercial (partículas inferiores a un milímetro) que tenía una viscosidad específica reducida de 0,7 y un punto de transición vítrea de 115-117°C, con peróxido de benzoilo al 0,5% en solución de benceno. El polímero se calentó a 100-105°C durante 100 horas como en el ejemplo 12. El producto tenía un RSV de 0,32, un punto de transición vítrea de 111-114°C y un contenido de carboxilo de 0,24 miliequivalentes/g. Se emulsionaron fácilmente 100 partes del polímero a 150°C a presión, con 31 partes de "Renex 697", 3,5 partes de solución de hidróxido potásico al 32% y 450 partes de agua para obtener una emulsión de polietileno oxidado de pequeño tamaño de partícula, muy estable. El polímero oxidado inicial se emulsionó en un 100%.

15.

20.

25.

30.

Para demostrar la superioridad de la oxidación en estado sólido sobre la oxidación en fusión, en la producción de polietileno emulsionable, se llevaron a cabo los experimentos comparativos que siguen.

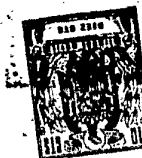
378391



EJEMPLO 14 -

- Se recubrieron 1.000 g de polietileno disponible en el mercado en forma de escamas que tenía una densidad de 0,958, una viscosidad específica reducida de 1,5, un índice de fusión de 4,1 y un punto de transición vítrea de 135°C, con peróxido de benzoilo al 0,5% en solución de benceno y se calentó la mezcla en estado sólido en un reactor de vidrio rotativo por espacio de 40 horas y media a 120°C, mientras se hacía pasar aire a través del mismo previamente calentado a 120°C. El polímero oxidado resultante tenía un índice de fusión de 880, un RSV de 0,49 y un contenido de carboxilo de 0,37 miliequivalentes/g. Se cargaron 100 partes del polietileno oxidado, 31 partes de "Renex 697", 8,5 partes de una solución de hidróxido potásico acuoso al 32% y 450 partes de agua, en el reactor agitado "Chemco" de 1,9 litros de capacidad, en el cual se calentó la mezcla durante 30 minutos a 150°C, mientras se agitaba a 1.000 revoluciones por minuto. La emulsión resultante se enfrió a la temperatura ambiente (25°C) agitándola continuamente. Era estable, contenía un 20,4% de sólidos y tenía una viscosidad de 16 centipoises a 23°C. El polietileno oxidado inicial se emulsionó en un 100%.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- En otro experimento 200 g del mismo polietileno en forma de escamas se pesaron en un plato de aluminio y se oxidaron en fusión en un horno con circulación de aire a 160°C por espacio de 14 horas. A esta temperatura, el polietileno se fundió formando una capa de 6 mm de espesor de polímero fundido en el plato. El polietileno oxidado tenía un contenido de carboxilo de
- 25.
- 30.



378391

- 0,48 miliequivalentes/g, un índice de fusión de 0,2 y un contenido de gel del 14%. Se intentaron emulsionar 100 gramos de este polietileno oxidado empleando el mismo procedimiento y materiales que anteriormente. No obstante, no se pudo emulsionar y más del 80% del polietileno cargado se recuperó sin emulsionar.
- 5.

- De este modo, se observará que aunque ambos polietilenos poseen el contenido necesario de carboxilo, solamente el polietileno oxidado en estado sólido era realmente emulsionable. Esto se debe a que el polietileno oxidado en fusión se oxidaba sin uniformidad y se degradaba (14% de contenido de gel y un menor índice de fusión).
- 10.

EJEMPLO 15 -

15. Se recubrieron 1.900 g de nódulos de polietileno disponibles en el mercado que tenía una densidad de 0,92, una viscosidad específica reducida de 1,0, un índice de fusión de 4,9 y un punto de transición vítrea de 110°C, con peróxido de benzoilo al 0,4% en solución de benceno, y se calentó en estado sólido en un reactor de vidrio rotativo por espacio de 139 horas a 99-103°C, mientras se hacía pasar sobre el mismo oxígeno. El polímero oxidado resultante tenía un índice de fusión de 2.600, un RSV de 0,32 y un contenido de carboxilo de 0,30 miliequivalentes/g. Se cargaron 100 partes del polietileno oxidado, 31 partes de "Renex 697", 5,2 partes de una solución de hidróxido potásico acuoso al 32% y 450 partes de agua en el reactor de 1,9 litro en el que se calentó la mezcla por espacio de 30 minutos a 150°C, mientras se agitaba a 1.000 r.p.m. La emulsión resultante se enfrió
- 20.
- 25.
- 30.

378391



a la temperatura ambiente (25°C) con agitación continua. Era estable, contenía un 19,9% de sólidos y tenía una viscosidad de 37 centipoises a 23°C. El polietileno oxidado inicial se emulsionó en un 100%.

5. En un experimento comparativo se pesaron 200 g de nódulos del mismo polietileno en un plato de aluminio y se oxidaron en fusión en un horno con circulación de aire a 160°C por espacio de 141 horas. A esta temperatura, el polietileno fundido formó una capa de 6 mm de espesor de polímero fundido en el plato. El polietileno oxidado tenía un contenido de carboxilo de 0,32 miliequivalentes/g, un índice de fusión de 2,1 y un contenido de gel del 19%. Se intentaron emulsionar 100 g de este polietileno oxidado utilizando el mismo procedimiento y material que anteriormente. No obstante, no se pudo emulsionar y se recuperó más del 80% en peso del polietileno cargado sin emulsionar.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 16 -

20. Se colocaron 500 g de polietileno disponible en el mercado en forma de escamas que tenía una densidad de 0,958, una viscosidad específica reducida de 2,2, un índice de fusión de 0,7 y un punto de transición vítrea de 135°C, en una bandeja de aluminio y se oxidaron en estado sólido en un horno con circulación de aire por espacio de 55 horas a 128°C. El polímero oxidado tenía un índice de fusión de 1.570, un RSV de 0,31 y un contenido de carboxilo de 0,53 miliequivalentes/g. Se cargaron 100 partes del polietileno oxidado, 31 partes de "Renex 697", 7,6 partes de una solución de hidróxido potásico acuosa
- 25.
30. al 32% y 450 partes de agua en el reactor de 1,9 litros



378391

5. en el que se calentó la mezcla por espacio de 30 minutos a 150°C, mientras se agitaba a 1.000 revoluciones por minuto. La emulsión resultante se enfrió a la temperatura ambiente (25°C) con agitación continuada. Era estable y tenía un tamaño de partícula reducido. El polietileno oxidado inicial demostró emulsionarse en un 100%.

10. Para demostrar las mejores propiedades del polietileno oxidado consolidado resultante de las emulsiones preparadas con polietileno oxidado de densidad elevada y otros polímeros de etileno del invento, comparado con una cera de polietileno emulsionable de peso molecular bajo y densidad baja, oxidado, disponible en el mercado, se realizaron los experimentos que siguen.

EJEMPLO 17 -

15. Se cargaron 200 g de polietileno oxidado disponible en el mercado que tenía una densidad de 0,948, un punto de fusión de 97-102°C, un índice de fusión superior a 10.000, un peso molecular de 2.500 y un contenido de carboxilo de 0,33 miliequivalentes de COOH/g de polímero,
20. junto con 9,0 cm<sup>3</sup> de solución de hidróxido potásico al 32%, 60,0 cm<sup>3</sup> de "Renex 697" y 900 cm<sup>3</sup> de agua en el reactor de 1,9 litros de capacidad. Después de practicar el vacío y de cerrar herméticamente el reactor, éste se calentó a 150-153°C con agitación vigorosa. Al cabo de 30
25. minutos a 150-153°C y 3,8 Kg/cm<sup>2</sup> de presión, se enfrió el reactor con agitación continuada. La emulsión resultante contenía un 22,8% de sólidos. Unas muestras de la emulsión se secaron al aire y se prensaron formando placas a 150°C. Las propiedades del polietileno oxidado y del residuo del polietileno oxidado consolidado de esta emulsión
- 30.



se indican en la Tabla III como muestra F.

EJEMPLO 18 -

- Se repitió el ejemplo 17 a excepción de que el polietileno oxidado disponible en el mercado tenía una densidad de 0,938, un punto de fusión de 92-94°C, un índice de fusión superior a 10.000 y un contenido de carbono de 0,31 miliequivalentes de COOH/g de polímero. Las propiedades del polietileno oxidado y del residuo del polietileno oxidado consolidado resultante de esta emulsión con un 22,0% de sólidos se indican en la Tabla III como muestra G.

EJEMPLO 19 -

- Se recubrieron 36 Kg de muestras de varios polietilenos disponibles en el mercado de un índice de fusión de 0,0, un punto de fusión de 135°C y densidades y viscosidades específicas reducidas variables según indican las muestras H a L en la Tabla IV, con peróxido de benzoilo al 0,5% y se oxidaron en atmósfera de aire en una secadora de vacío Stokes a 120-124°C. Las muestras se oxidaron en período variable como sigue:

	<u>Muestra</u>	<u>Tiempo de oxidación (horas)</u>
	H	4,0
	I	7,0
	J	9,0
25.	K	9,75
	L	22,0

Los resultados de la caracterización de las muestras de grado de resina oxidado se indican en la Tabla IV.



378391



TABLA III (continuación)

Muestra	A	B	C	D	E	F	G
Propiedades de los sólidos con solidados de las emulsiones hechas.							
Resistencia a la tracción (kg./cm <sup>2</sup> )	58.6	74.6	73.3	55.5	64.6	29.3	12.5
Dureza (Shore D a 10 sec.)	47	47	54	36	37	23	13
Abrasión Taber (pérdida en miligramos/1.000 ciclos)	657		259	618	541	1476	1500

- a/ Viscosidad específica reducida medida a una concentración de 0,02% en lugar de 0,1%.
- b/ La velocidad de flujo (F) se midió de acuerdo con la norma ASTM D-1238-57T en la condición M y ese valor se convirtió en índice de fusión por la fórmula  $\log MI = 0,830 \log de F + 1825$ .
- c/ Punto de transición vítrea medido en un microscopio de platina caliente polarizadora.



378391



T A B L A V.

		Polietileno oxidado 1/	Polietileno de densidad elevada 2/
5.	Densidad, 3/ g./cm <sup>3</sup>	0,963	0,968
	Indice de fusión, g/10 minutos	0,10	0,30
	Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup> .	308	312
	Alargamiento final, %	16	30
10.	Resistencia de la elasticidad traccional en kg/cm <sup>2</sup>	60	70
	<u>Resistencias del adhesivo a la cizalladura por fracción, kg/cm<sup>2</sup>, para:</u>		
	Adhesivo epoxi (Epon 828+Versamid 115)	17,5	14,0 4/
	Acero inoxidable	3,5	no se adhiere
15.	Aluminios	68	no se adhiere
	<u>Capacidad de impresión:</u>		
	Tinta de Offset seca	se adhiere	se adhiere 4/
	Tinta para estarfilo	buena	excelente 4/
	<u>Capacidad para la metalización 5/</u>	regular	muy deficiente 4/
20.	1/ Elaborado con el procedimiento general del Ejemplo 1 y conteniendo un 0,5% de carbonilo.		
	2/ Un polietileno comercial elaborado por el procedimiento llamado de Phillips.		
	3/ Cocido durante una hora a 130°C.		
25.	4/ Tratado a la llama a 15,24 metros por minuto.		
	5/ Aplicación de vapor metálico a presión reducida.		

Una gran ventaja que ofrece el polietileno oxidado de este invento consiste en que no exige tratamiento con llama ni otro tratamiento superficial para

48 - 378391 - 9



que su superficie quede dispuesta para la adherencia, impresión o decoración, etc.

- Las propiedades del polímero emulsionable de este invento se comparan con las de los polietilenos emulsionables de baja densidad y bajo peso molecular comerciales de la Tabla III. La diferencia en peso molecular, se puede ver comparando los índices de fusión de los polímeros oxidados, que son mucho más elevados que los de los polímeros oxidados de baja densidad o equivalentes o aún un nivel inferior de polaridad (contenido de carbonilo), y también los índices de funcionabilidad del oxígeno. La diferencia en densidad puede observarse comparando la densidad y cristalinidad en rayos X. Estas propiedades fundamentales se reflejan en el comportamiento de las resinas en pruebas mecánicas. La mayor resistencia a la tracción de las resinas del invento, significa que los recubrimientos que se derivan de las mismas tendrán una mayor tenacidad y por lo tanto, será más duradero. La duración se refleja también en los valores de dureza y cifras de abrasión. Además, los nuevos polímeros tienen una resistencia térmica superior, según indica su punto de fusión elevado, bien el punto de transición vítrea o según se halla por la técnica Ring and Ball.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- La tercera sección de la Tabla III indica que las propiedades superiores de los polímeros de este invento están todavía presentes en los recubrimientos de emulsión que contiene una parte sensible de agente emulsionante. La mayor resistencia a la tracción, dureza y resistencia a la abrasión de las placas preparadas con polietileno oxidado de este invento, muestran su duración.
- 25.
- 30.



superior en aplicaciones de recubrimiento que emplean dichas emulsiones.

EJEMPLO 20 -

- Se colocó polietileno comercial en forma de escama que tenía una densidad de 0,960, un índice de fusión cristalina de 134°C, en un horno con circulación de aire y se oxidó en el mismo por espacio de 55 horas a  $128 \pm 2^\circ\text{C}$ . El polietileno oxidado tenía un RSV de 0,31, un índice de fusión de 1.500, un punto de transición ví-trea de 125°C, una densidad de 0,996 y una dureza Shore D de 62, y contenía un 3,27% de carbonilo y 0,73 miliequi-valentes de carboxilo/g de polímero oxidado. Se cargaron 100 partes del polietileno oxidado, 20 partes de un éter de polioxietileno de nonilfenol que contenía aproximada-mente 6 equivalentes de óxido de etileno/mol, 12,3 partes de una solución acuosa al 32% de hidróxido de potasio y 450 partes de agua en el reactor agitado de 1,9 litros. La mezcla se calentó durante 30 minutos a 150°C y se agi-tó a 1.000 r.p.m. durante la emulsión. La emulsión resul-tante se enfrió a la temperatura del ambiente (25°C) con agitamiento. La emulsión era estable por espacio de más de 3 meses y consistía en partículas que tenían un diáme-tro inferior a 0,10 micras.

- Si se desea, se pueden añadir aditivos, tales como materiales de relleno, tinte, colorantes, coloides protectores, agentes antiestáticos, antioxidantes e inhi-bidores de rayor ultravioletas, para modificar las propie-dades del polietileno oxidado y/o una película, recubri-miento, laminado, impregnado o abrillantador resultante de su uso. Los aditivos se pueden añadir antes de la ope-



ración de oxidación, pero en la mayoría de los casos se añadirán al producto final oxidado.

5. El polietileno oxidado de densidad elevada del invento tiene muchos y variados usos y se puede utilizar per se o en forma de emulsión. Tales usos comprenden recubrimientos del papel, componentes de abrillantadores para suelos, acabados para textiles sintéticos y naturales y aglutinantes y aprestos para fibras naturales y sintéticas, pero su uso no queda limitado a estos ejemplos.

10. Es útil en general siempre que exista la necesidad de disponer de polietileno con características de mejor adherencia. Es útil como recubrimiento superficial y para formar laminados. Es especialmente útil como agente aglutinante para metales, tales como hierro negro, cobre, latón, hierro galvanizado, etc. Además del aluminio y hojalata. Posee una buena receptividad para cintas de impresión. Las emulsiones del polietileno oxidado que tienen un índice de fusión de 0,1 a 7.000 son útiles como recubrimientos para el papel, ceras para el suelo, abrillantadores para coches, cintas para impresión y usos similares. Asimismo, los grupos funcionales presentes se pueden utilizar como lugares reactivos a partir de los cuales se pueden sintetizar copolímeros de injerto y
15. bloque, utilizando otros monómeros o polímeros de estructura química apropiada. El polietileno oxidado se puede combinar con materiales de relleno inorgánicos, negros de humo, o con otras resinas o elastómeros para obtener
20. productos que tengan una mejor compatibilidad y otras propiedades.
- 25.
- 30.



- La capacidad de impresión superficial de una película u otro artículo depende notablemente del grado de oxidación, y las pruebas han demostrado que con un porcentaje sorprendentemente bajo de carbonilo, la película recibe bien las tintas de impresión normales. La mezclabilidad de las películas elaboradas con polietileno oxidados de este invento que contienen tan solo de un 0,3 a 0,5% de carbonilo son apropiadas para muchos fines comerciales, pero los contenidos de carbonilo de 0,9, 1,7, 2,5 y 3,0, por ejemplo (con índices de fusión normales de 1,6, 7, 44 y 490 respectivamente), dan una reflectividad a la cinta aún mejor.
5. La película recibe bien las tintas de impresión normales. La mezclabilidad de las películas elaboradas con polietileno oxidados de este invento que contienen tan solo de un 0,3 a 0,5% de carbonilo son apropiadas para muchos fines comerciales, pero los contenidos de carbonilo de 0,9, 1,7, 2,5 y 3,0, por ejemplo (con índices de fusión normales de 1,6, 7, 44 y 490 respectivamente), dan una reflectividad a la cinta aún mejor.
10. 0,9, 1,7, 2,5 y 3,0, por ejemplo (con índices de fusión normales de 1,6, 7, 44 y 490 respectivamente), dan una reflectividad a la cinta aún mejor.

- Finalmente, los ejemplos que siguen demuestran adicionalmente la necesidad de llevar a cabo la oxidación a una temperatura inferior al punto de fusión del polímero.
15. a una temperatura inferior al punto de fusión del polímero.

EJEMPLO 21 -

- Se pesaron 200 gramos de polietileno disponible en el mercado que tenía una densidad de 0,950, un índice de fusión de 0,0, un punto de fusión de 135°C, y una viscosidad específica reducida de 4,5, en un plato de aluminio que se colocó en un horno con circulación de aire a 160°C por espacio de 144 horas. A esta temperatura se fundió el polietileno, y el espesor de la capa de polímero fundido en el plato de aluminio era de unos 6 mm.
20. Se pesaron 200 gramos de polietileno disponible en el mercado que tenía una densidad de 0,950, un índice de fusión de 0,0, un punto de fusión de 135°C, y una viscosidad específica reducida de 4,5, en un plato de aluminio que se colocó en un horno con circulación de aire a 160°C por espacio de 144 horas. A esta temperatura se fundió el polietileno, y el espesor de la capa de polímero fundido en el plato de aluminio era de unos 6 mm.
25. El polímero oxidado resultante de este procedimiento tenía un contenido de carboxilo de 0,04 miliequivalente/g de polímero y un índice de fusión de 0,1. Este polímero no era completamente soluble en xileno hirviente y, de hecho, un 32% en peso no se disolvió en xileno hirviente durante 24 horas de reflujo.
30. El polímero oxidado resultante de este procedimiento tenía un contenido de carboxilo de 0,04 miliequivalente/g de polímero y un índice de fusión de 0,1. Este polímero no era completamente soluble en xileno hirviente y, de hecho, un 32% en peso no se disolvió en xileno hirviente durante 24 horas de reflujo.

- 52 37839 1



Cuando el producto oxidado se sometió a condiciones de emulsión, según se describe en el ejemplo 6, al contrario que los productos preparados por oxidación en estado sólido como en el ejemplo 5, no se emulsionó.

5. Más del 80% del polímero cargado se recuperó sin emulsionar por filtración de la muestra a través de tamiz de malla del nº 100. Así, aunque la oxidación en fusión se efectuó empleando un período de tiempo más largo que en la oxidación de estado sólido del ejemplo 5, el producto no se emulsionó satisfactoriamente.
- 10.

EJEMPLO 22 -

- Se pesaron 200 g de polietileno disponible en el mercado que tenía una densidad de 0,960, un índice de fusión de 5,0, un punto de fusión de 135°C y una viscosidad específica de 1,5, en un plato de aluminio que se colocó en un horno con circulación de aire a 160°C durante 141 horas.
- 15.

- A esta temperatura se fundió el polietileno y el espesor de la capa del polímero fundido en el plato de aluminio alcanzó aproximadamente 6 mm.
- 20.

- El polímero oxidado resultante de este procedimiento tenía un contenido de carboxilo de 0,48 mili-equivalentes/g. de polímero y un índice de fusión de 0,2. No era totalmente soluble en xileno hirviente, quedando el 14% sin disolver después de refluir durante 24 horas en xileno hirviente.
- 25.

- Cuando el producto oxidado se sometió a condiciones de emulsión según se describe en el ejemplo 6, no se emulsionaba. Más del 80% en peso del polímero cargado se recuperó sin emulsionar por filtración en un tamiz de
- 30.

37839



malla del nº 100.

EJEMPLO 23 -

5. Se pesaron 200 g de polietileno disponible en el mercado que tenía una densidad de 0,928, un índice de fusión de 4,9, un punto de fusión de 135°C y una viscosidad específica reducida de 1,0, en un plato de aluminio que se colocó en un horno con circulación de aire a 164°C durante 141 horas. A esta temperatura se fundió el polietileno y el espesor de la capa del polímero fundido en el plato de aluminio fue de unos 6 mm.

10. El polímero oxidado resultante de este procedimiento tenía un contenido de carboxilo de 0,32 miliequivalentes/g de polímero y un índice de fusión de 2,1. Un 19% en peso de este producto permaneció sin disolver al cabo de 24 horas en xileno hirviente.

15. Cuando el producto oxidado se sometió a condiciones de emulsión, según se describe en el ejemplo 6, no se emulsionaba, recuperándose más del 80% en peso de nuevo sin emulsionar, por filtración a través de un tamiz de malla del nº 100.

- N O T A -

20. 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 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.
- 30.



54  
378391

- 1ª.- Procedimiento para la obtención de poli-  
etileno oxidado, normalmente sólido, caracterizado por-  
que un polímero de etileno del tipo de densidad elevada  
se calienta en presencia de oxígeno a una temperatura  
de, por lo menos, 90°C, pero por debajo de su punto de  
fusión, mientras se encuentra en estado sólido hasta que  
su contenido de carbonilo queda comprendido dentro de la  
escala de 0,2-7,5% en peso y su índice de funcionalidad  
del oxígeno es superior a 0,03.
- 5.
- 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,  
caracterizado porque el polímero de etileno es un homo-  
polímero de etileno con un punto de fusión cristalina  
de 127-137°C y una densidad de 0,945-0,970 g/cm<sup>3</sup>.
- 10.
- 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,  
caracterizado porque el polímero de etileno y una ole-  
fina con un punto de fusión cristalina de 115-131°C, y  
una densidad de 0,935-0,970 g/cm<sup>3</sup>.
- 15.
- 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones  
1ª a 3ª, caracterizado porque el polímero se calienta a  
una temperatura de 5ª a 20°C por debajo del punto de fu-  
sión cristalina.
- 20.
- 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones  
1ª a 4ª, caracterizado porque el polímero se calienta  
en presencia de un gas con contenido de oxígeno.
- 25.
- 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones  
1ª a 5ª, caracterizado porque el polímero se calienta  
en contacto con un promotor de la oxidación, preferible-  
mente un peróxido orgánico, ozono o tetróxido de nitró-  
geno.
- 30.
- 7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones

378391



1ª a 6ª, caracterizado porque cuando la oxidación ha llegado al punto deseado se incorpora un antioxidante en el polímero.

5. 8ª.- Procedimiento para la obtención de polietileno oxidado; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de cincuenta y cinco hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

9 ABR. 1970

ALLIED CHEMICAL CORPORATION,

J. GÓMEZ ACEBO Y MODESTO  
s.p. Firmado: F. Hernández Ruiz