

P. 45.715.-

03/AG/SG
H 6649-Cas 282

383253

383253



Memoria descriptiva

REGION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>C-08</u>
SUBCLASE <u>F</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de ETHYLENE PLASTIQUE

entidad / ~~de nacionalidad~~ francesa

con domicilio en 50 rue la Boétie, París, Francia

por: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE NUEVOS MATERIALES
TERMODEGRADABLES" (Clase Internacional C08f)



El presente invento concierne a composiciones poliolefinicas fotodegradables y a sus aplicaciones.

Las poli-alfa-olefinas y los copolímeros que contienen al menos 80% en peso de grupos que provienen de un monómero alfa-olefínico han encontrado para el embalaje en agricultura una salida muy amplia. Bajo la acción prolongada de la luz solar y de sus radiaciones ultravioletas, estos materiales se degradan y se hacen frágiles. Para muchas aplicaciones se han realizado esfuerzos para retardar este envejecimiento por adición de absorbentes de las radiaciones ultravioleta. No obstante se encuentra, por el contrario, que para muchas otras utilizaciones es deseable acelerar el envejecimiento. Este es por ejemplo el caso en agricultura con las películas de empajado. Esto ocurre también con los embalajes temporales de cualquier clase, películas, sacos, botellas, cuerpos huecos diversos, hojas o láminas celulósicas revestidas o forradas con poliolefinas, tales como papeles, cartones, celulosa regenerada, de los cuales es deseable, para la higiene y la limpieza de los lugares de colocación que se destruyen naturalmente después del uso lo más rápidamente que sea posible.

La firma solicitante ha encontrado que se podía acelerar de modo considerable la fotodegradabilidad de las poli-alfa-olefinas añadiendo a la resina de 0,1 a 2% en peso con relación a dicha resina de al menos un derivado que contiene un núcleo gamma-pirónico.

Entre los derivados con núcleo gamma-pirónico utilizables según el invento pueden citarse la cromona, la flavona y la xantona.

383253



- 9 00

5 Los aditivos utilizables según el invento deben ser empleados en dosis con las cuales sean compatibles con la poliolefina utilizada. Así, con polietileno llamado de alta presión, se utilizará menos de 2% de aditivo y preferentemente de 0,1 a 1% de aditivo.

10 En dosis superiores a 2%, y ya de manera sensible en dosis superiores a 1%, se produce una exudación del aditivo en la superficie del material plástico, variable según el aditivo y el material plástico. Se ha comprobado que más allá de este umbral, disminuía la velocidad de degradación. Todo ocurre como si el aditivo fotosensibilizador que ha emigrado a la superficie formase pantalla para las radiaciones ultravioleta, lo cual hace todavía más sorprendente el efecto degradante.

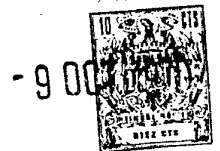
15 Las poliolefinas utilizables según el invento son en particular los polietilenos de alta y de baja densidad, polipropileno, polibuteno, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, mezclas de estas resinas, en particular las de polietileno y de polipropileno, las de polietileno y de polibuteno, y en general las mezclas de polímeros de olefinas.

25 El mezclado íntimo del material plástico y del aditivo fotosensibilizador es asegurado por fusión y mezclado de la resina con este aditivo, por cualquier medio conveniente conocido, tal como por ejemplo un mezclador interno, del género Banbury o Werner, continuo o discontinuo, o bien una extrusora de uno o dos tornillos sin fin. En el curso de esta operación, se pueden añadir otros diversos aditivos, tales como pigmentos coloreados, negro de humo, antioxidantes, productos anti-vahos, etc.

30

7.10.70

383253



Todos los procedimientos y materiales utilizados para la transformación de las poliolefinas, copolímeros de olefinas y mezclas de poliolefinas en películas, cuerpos huecos, estratificados, etc, son utilizables para la transformación de las mezclas según el invento. En particular, en el caso de películas, según el modo de transformación utilizado (película plana colada o moldeada en húmedo), película tubular (o funda) enfriada con aire y la naturaleza de la resina, varían las propiedades ópticas.

La película es transparente o solamente translúcida sin que por lo demás varíe mucho el porcentaje de luz que atraviesa la película. Para ciertas aplicaciones, por ejemplo el empajado agrícola, la transparencia tiene en general poca importancia. No obstante, es necesario a veces que la película de empajado sea transparente, para el cultivo de espárragos especialmente, y en este caso es útil incorporar en la mezcla según el invento una proporción conveniente de agente anti-vaho.

En el caso de resinas hechas opacas por adición de una cantidad conveniente de negro de humo, generalmente menor de 3%, especialmente en el caso de la película de empajado opaca negra, es bien sabido que el negro de humo aumenta considerablemente la resistencia al envejecimiento. No obstante, los aditivos foto-sensibilizadores según el invento permanecen eficaces en este caso y aceleran el envejecimiento.

Se dan a continuación algunos ejemplos diversos que permiten la comparación del envejecimiento de polietilenos, y de mezclas preparadas utilizando los compuestos químicos arriba citados. Los resultados muestran que, según el inven

383253

9 OCT



to, se hace posible fabricar películas a base de poliole-
finas con velocidad de degradación controlada y por lo tan-
to de duración adaptada a las utilizaciones previstas; el
invento se dirige por lo tanto, a la vez, a la duración
5 de degradación y a su control en función de las aplicacio-
nes industriales a las que estas están destinadas.

Los ejemplos no limitativos siguientes ilustran el
invento:

Ejemplo 1

10 En un mezclador interno "Brabender" de laboratorio
(capacidad 30 g) se mezclan, durante 10 minutos, a la tem-
peratura de 150°C, polietileno llamado de alta presión
de índice de fusión 2 y de densidad de 0,921 a 20°C, y xan-
tona. Se ha utilizado respectivamente 0,2, 0,5 y 1% en pe-
15 so de xantona con relación al polietileno.

La mezcla obtenida es moldeada por fusión y compa-
ración en placas, de 0,5 mm de espesor. Esas placas son
expuestas a la radiación ultravioleta en un armario pro-
visto de 2 lámparas HPK 125 de Philips y mantenida a la
20 temperatura de 40°C. Las placas se encuentran dispuestas
a 40 cm de las lámparas.

La apreciación de envejecimiento se efectúa por medi-
ción de las propiedades mecánicas más particularmente del
alargamiento a la rotura, sobre probeta ASTM. Se dan, a
25 título de comparación con el polietileno de referencia,
los resultados de las mezclas examinadas, y la duración de
exposición a los ultravioletas en horas, necesarias para
obtener una disminución de 25, 50, 75% del valor inicial
del alargamiento en la rotura, se citan en la tabla si-
30 guiente:

383253

Contenido de aditivo	Alargamiento en la rotura en % del valor inicial(en horas)			
	75%	50%	25%	20%
sin	90	133	180	192
0,2	9	48	120	120
0,5	2	3	6	12
1	12	24	108	120

1 6 1

383 253



-900-



Los resultados especificados en esta tabla pueden parecer sorprendentes pero para ciertos contenidos de xantona se comprueba la aparición del fenómeno de exudación del aditivo.

5 El mismo efecto, (aumento de la velocidad de degradación de la resina) ha sido comprobado utilizando, como resina; polietileno de alta densidad, un copolímero de etileno y acetato de vinilo, y polibuteno-1 cristalino.

10 Ejemplo 2. Se mezclan, tal como se describe en el Ejemplo 1, polietileno de alta presión, de índice de fusión 2, con 0,5% en peso de flavona. La velocidad de degradación de esta mezcla es, en promedio, dos veces más rápida que la del polietileno de partida.

15 Ejemplo 3. En este ejemplo se especifican los resultados obtenidos por fotodegradación de películas extruídas de polietileno. Las películas tienen aproximadamente 70 micras de espesor.

La fotodegradación se ha efectuado:

- 20 - bien (a) en una estufa de radiación tal como se menciona en el Ejemplo 1.
- bien (b) en el exterior (envejecimiento natural) al nivel del suelo, con luz natural, durante el verano.

25 Las tablas siguientes indican los resultados obtenidos:

7.10.70

383253

Tratamiento	Aditivo	Contenido	Alargamiento en la rotura en % del valor inicial			
			75%	50%	25%	20%
(a)	0	0	41 horas	90 horas	110 horas	120 horas
(b)	0	0	78 días	118 días	145 días	>150 días
(a)	xantona	0,3%	6 horas	16 horas	35 horas	39 horas
(b)	xantona	0,3%	23 días	37 días	55 días	60 días

+
∞
I

383253



16 ENE 1971



Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña el 5 de Septiembre de 1969, bajo el Número 44093 (prov.), se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- REIVINDICACIONES -

5

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

10 1º.- Procedimiento de preparación de nuevos materiales termodegradables utilizables en particular para la preparación de películas de uso agrícola a base de polímeros de poli-alfa-olefinas, caracterizado porque se mezclan dichos polímeros con de 0,1 a 2% en peso, de al
15 menos un producto químico que contiene un núcleo gamma-pirónico.

2º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los polímeros de poli-alfa-olefinas se escogen entre los polietilenos, polipropilenos cristalin
20 os, polibutenos cristalinos y copolímeros que contienen al menos 80% en peso de grupos que provienen de un monómero alfa-olefínico.

3º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizados porque contienen de 0,1 a 2% en peso de xantona.
25

4º.- Procedimiento de preparación de nuevos materiales termodegradables.

383 253

12.1.71

10 FEB 1971

16 FEB 1971



Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid,

P.A.

Alberto
Por favor

12.1.71

- 10 -

383 253