

27 OCT 1954

Int. Cl.<sup>2</sup>: C08J, A01G

708000

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un<sup>a</sup>

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION

RESIDENCIA: 135 East 42nd Street NEW YORK N.Y.

10017 ESTADOS UNIDOS.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION  
DE UN ACOLCHAMIENTO AGRICOLA.

Prioridad: Patente ..... n.º ..... del.....

RdJ.

408069

- 2 -



1

Esta invención se refiere a una nueva formulación para filme de poliolefina a la que se incorporan medios para controlar y, en especial, para acelerar su velocidad de descomposición con objeto de hacerlo más útil como acolchamiento agrícola.

5

10

El uso de estos filmes como acolchamiento agrícola en lugar de hojas, paja u otros materiales sueltos para evitar la evaporación del agua del terreno, para controlar la maleza y la temperatura del suelo, ha aumentado a través de los años. Aunque este uso es satisfactorio para los fines pretendidos, la remoción posterior del filme constituye un grave problema que todavía no ha sido resuelto satisfactoriamente. En la actualidad, el filme de polietileno utilizado como acolchamiento agrícola se recoge y quema después de que ha servido a su objeto. Evidentemente, estas dos operaciones aumentan considerablemente los costes de cultivo, aumentan la contaminación del aire y, por lo tanto, sería conveniente eliminarlos.

15

20

Esta invención proporciona un filme de poliolefina degradable que no necesita ser removido de las zonas cultivadas y que puede ser labrado para mezclarlo con el suelo después de que ha servido a su fin como acolchamiento.

25

El producto de nuestra invención puede ser un filme de poliolefina a medida para uso como acolchamiento agrícola y es capaz de degradarse en un periodo de tiempo más o menos específico, según donde sea utilizado y las condiciones climatológicas ambientales que prevalecen en la región.

30

Esta invención hace posible proporcionar filme de polietileno útil como acolchamiento agrícola y como medio

408069



1 de enriquecimiento del terreno donde es utilizado, debido  
a la incorporación de micronutrientes al mismo.

5 Mediante esta invención es posible proporcionar  
un filme de polietileno de baja densidad, vuelto de color  
negro por incorporación de cok sulfonatado u oxidado, de  
cación intercambiado, para absorber el calor del sol con el  
resultado de que el filme y el terreno se calientan.

10 De acuerdo con la invención, los filmes de poliole-  
fina son más degradables mediante la incorporación a los mis-  
mos de por lo menos uno de los siguientes aditivos: cok sul-  
fonatado de cación intercambiado o cok oxidado al aire húme-  
do con cación intercambiado. La cantidad de cok en la poli-  
olefina oscila aproximadamente entre 0,1 y 40 % del peso de  
la mezcla pero preferiblemente es alrededor del 1 al 20 %  
15 en peso.

Los coks sulfonados de uno o varios cationes in-  
tercambiados, adecuados para uso en esta invención, pueden  
ser preparados por un procedimiento que hemos descrito en  
otra parte. Este procedimiento comprende las operaciones de  
20 poner en contacto una parte en peso de cok de petróleo fina-  
mente dividido con alrededor de 0,5 a 7 partes en peso de un  
agente de sulfonación, a una temperatura comprendida entre  
unos 150 y 250°F (65,5 y 121°C), para producir cok de petró-  
leo sulfonatado insoluble en agua; lavado del cok de petró-  
leo sulfonatado hasta que queda esencialmente exento de io-  
25 nes sulfato; contacto de dicho cok de petróleo sulfonatado  
lavado o de su sal de metal alcalino con por lo menos una so-  
lución acuosa diluída conteniendo como mínimo un cation del  
grupo de cationes formado por cobre, hierro, manganeso, cinc,  
30 cobalto y mezclas de los mismos, que efectúa el intercambio

408069



1 de ión. Además, también pueden ser co-intercambiados otros  
materiales como, por ejemplo, los cationes de magnesio, mo-  
libdeno y amonio.

5 El cok oxidado al aire húmedo, de catión intercam-  
biado, adecuado para uso en esta invención, puede ser obte-  
nido por un procedimiento que hemos descrito en otra parte.

10 El cok de petróleo utilizado como material de par-  
tida en este procedimiento puede ser producido por el proce-  
so de "coquificación retardada", procedimiento especial para  
convertir el fuel-oil residual pesado en gasolina, gas-oil  
y cok. Pueden utilizarse otros procesos de cokificación del  
petróleo si producen un cok de petróleo con una estructura  
y un análisis químico similares. En el proceso de "coquifi-  
cación retardada", el petróleo crudo reducido se carga en  
15 la base de una torre de fraccionamiento. Las colas de la to-  
rre y una corriente de reciclo predeterminada se sacan y ca-  
lientan a una temperatura de 900-950°F (482-510°C). Demoran-  
do la permanencia en un tambor de cok, se forma el cok de  
petróleo a una temperatura de 850-950°F (454-510°C) y una  
20 presión de 10-100 psi (0,7-7 kg/cm<sup>2</sup>). El cok de petróleo es  
después enfriado con agua y sacado del coquificador demora-  
do mediante un chorro hidráulico. Las partículas de cok son  
bastante duras y abrasivas y pueden contener aceites sufi-  
cientes para hacerlas "pegajosas". El cok de petróleo gene-  
25 ralmente tiene la siguiente composición en peso: desde alre-  
dedor de 0 hasta 0,5 % de humedad, desde alrededor de 1 has-  
ta 15 % de volátiles, desde alrededor de 85 hasta 95 % de  
carbón fijado, desde alrededor de 0,2 hasta 1,3 % de cenizas  
y desde alrededor de 1 hasta 5 % de azufre.

30 El producto intermedio en la obtención del cok oxí-



403069

1 dado al aire húmedo se prepara en general poniendo en con-  
tacto el cok de petróleo con oxígeno, comprendidos el aire  
y el oxígeno activado, preferiblemente aire, en presencia  
de agua, comprendidos los compuestos que producen agua du-  
5 rante el transcurso de la reacción, en general a temperatu-  
ras comprendidas entre unos 600°F (316°C) y unos 1000°F  
(538°C), más preferiblemente entre unos 650°F (343°C) y  
unos 850°F (454°C), a presiones comprendidas entre la atmos-  
férica y 100 psig (7 kg/cm<sup>2</sup> manométricos) aproximadamente,  
10 y todavía mejor entre la atmosférica y alrededor de 10 psig  
(0,7 kg/cm<sup>2</sup> manométricos). Para realizar la etapa de oxida-  
ción, se prefiere utilizar aire que está saturado con agua  
a una temperatura de saturación de unos 50 a unos 210°F  
(10 a 99°C), preferiblemente de unos 100 a unos 180°F (38 a  
15 82°C). En general, la concentración de agua que se utiliza  
para poner en práctica el procedimiento de esta invención  
depende del caudal de gas utilizado durante la etapa de oxi-  
dación. Así, las concentraciones de agua en el gas oxigena-  
do están comprendidas en general entre el 0,04 % en peso y  
20 el 70 % en peso aproximadamente y todavía mejor entre el  
0,05 % en peso y el 40 % en peso aproximadamente. El caudal  
horario del gas que se utiliza, comprendido el aire y el  
agua que está saturada con aire, es en general alrededor de  
0,25 a 0,75 y todavía mejor alrededor de 0,40 a 0,60, calcu-  
25 lado sobre el peso del cok de petróleo. El tiempo de trata-  
miento será de 1 a 30 horas aproximadamente y todavía me-  
jor de 4 a 12 horas a los caudales de gas antes citados. En  
general, los rendimientos que se obtienen por oxidación del  
cok del petróleo son como mínimo alrededor del 50 % y prefe-  
30 riblemente alrededor del 70 al 90 % en peso. Dentro de los

408069



1 límites de esta invención, se considera que la oxidación  
del cok de petróleo se lleve a cabo en presencia de un ca-  
talizador tal como un catalizador de vanadio. Sin embargo,  
5 es preferible efectuar esta oxidación en ausencia de cata-  
lizador, aunque el uso del término "oxidación de un cok de  
petróleo" comprende la oxidación en presencia y ausencia de  
un catalizador.

La capacidad de intercambio del cok de petróleo  
oxidado expresada como miliequivalentes por gramo de cok oxi-  
10 dado es representada por la suma de los centros ácido débil  
y quelatantes.

El número de grupos carboxilo en el cok oxidado  
puede ser determinado haciendo pasar una solución 1 N de  
15  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$  sobre el cok oxidado, seguido de valoración del  
filtrado con solución 0,1 N de KOH.

El derivado de catión intercambiado del cok de pe-  
tróleo oxidado puede prepararse poniendo en contacto el cok  
con los cationes deseados, en una cantidad suficiente para  
20 combinar alrededor del 0,05 al 5 % en peso, preferiblemente  
alrededor del 0,1 al 2 % en peso y todavía mejor alrededor  
de 0,1 a 1,0 % en peso. Además, la cantidad de catión in-  
corporada al cok de petróleo oxidado, expresada como mili-  
equivalentes por 100 g de producto, es preferiblemente alre-  
25 dedor de 1 a 150 y todavía mejor alrededor de 5 a 50. Esto  
se consigue preferentemente sacudiendo el cok de petróleo  
oxidado y lavado con soluciones catiónicas diluidas, por  
ejemplo 0,01-5 M, de los cationes deseados en agua destila-  
da, durante una a unas 16 horas, dejando que la mozoila se  
30 sedimente y después filtrando. Para evitar los iones inde-



403069

1 seables en el producto, se prefiere preparar a partir de  
agua destilada las soluciones diluidas cambiadoras de ca-  
tión. Sin embargo, también pueden utilizarse aguas munici-  
pales y naturales puras de bajo contenido en cationes o agua  
5 desionizada. El tratamiento con una o más soluciones catiónicas diluidas puede ser necesario para intercambiar la cantidad y el tipo deseados de cationes.

El intercambio de catión puede realizarse por otro método, neutralizando en primer lugar el cok de petróleo oxidado con los óxidos, hidróxidos, bicarbonatos o carbonatos de un metal alcalino, un metal alcalino-térreo o amonio (por ejemplo, soluciones de hidróxido sódico o amónico) antes de tratarlo con las soluciones salinas diluidas del catión deseado. Neutralizando con hidróxido amónico, puede  
10 añadirse al cok de petróleo oxidado nitrógeno adicional en forma de amoníaco.

Para evaluar las mezclas de polietileno de baja densidad (PEBD) o de polipropileno no inhibido (PP) con los coks citados, se utiliza un ensayo de estabilidad térmica en estufa. El procedimiento es el siguiente. Unos gránulos pesados de PEBD se vierten lentamente en el hueco comprendido entre los dos rodillos calientes de un mezclador de la  
20 boratorio de 7" (17,8 cm). Después de haberse fundido todo el plástico, se añaden poco a poco a la masa fundida el PP y el cok de catión intercambiado. La mezcla resultante se retira frecuentemente de los rodillos y de nuevo se introduce entre los dos rodillos formando ángulos rectos para asegurar un mejor mezclado. Al cabo de unos 15 minutos de molienda, la mezcla se saca de los rodillos en forma de  
25 lámina plana de unas 20 x 6" (50,8 x 15,2 cm). Las condicio

408069

- 8 -



1 nes de molienda preferidas son:

Temperatura del rodillo frontal, °F (°C) 270 (132)

Temperatura del rodillo trasero, °F (°C) 170 (77 )

Velocidad del rodillo, pies/minuto (m/min.) 20 (6,1)

5 Distancia entre los rodillos, pulgadas (mm) 0,030 (0,76)

Se utiliza una pieza del material molido de unas 3 x 7" (7,6 x 17,8 cm) y con un peso de unos 15 g para moldear una lámina con un espesor de unas 10 mils (0,254 mm) y un área de 6,5 x 10" (16,5 x 25,4 cm). La pieza se coloca en un molde de bastidor rectangular de 10 mils (0,254 mm) con la dimensión más larga de ambos en la misma dirección. La muestra y el bastidor se colocan entre dos placas de retroceso de acero cromado.

15 Después el conjunto se coloca entre las platinas calientes (320°F, 170°C) de la prensa, que después se cierran en firme contacto durante 4 minutos para fundir la mezcla PEBD. La fuerza sobre las platinas se eleva hasta 25 toneladas y se mantiene durante 4 minutos. Después de un ciclo de moldeo de 8 minutos, se separan las platinas. El conjunto se saca y enfría. De esta forma se fabrican varias láminas a partir de diversas mezclas de PEBD. Se cortan unas tiras de cada lámina con una anchura de 0,5" (12,7 mm) y una longitud de unas 2" (5,0 cm) y se insertan en las ranuras verticales de unos sujetadores metálicos en forma de V. Estos se colocan en una estufa de corriente de aire a 110°C. Periódicamente se saca de la estufa una tira de cada muestra y se examina su degradación. Esto se hace doblando la tira para ver si se rompe, tratando de desgarrar la tira y cascándola para examinar su fragilidad. Todas las tiras originales no calentadas son resistentes, plegables, no pueden

20

25

30

408069

- 9 -



1 ser rasgadas y no son frágiles.

5 Los resultados obtenidos mediante el ensayo anterior con diversas mezclas representativas se encuentran en la siguiente Tabla I. Estos resultados indican que el PEBD, con o sin 3 % de cok de petróleo, no es degradado por el calor. Sin embargo, un 3 % de sulfonato de cok de petróleo cargado con 1,5 % de cobre por la técnica de intercambio de ión permite acelerar el proceso de degradación. El Ejemplo 10 3 demuestra que una mezcla de 10 % de polipropileno y 90 % de polietileno se degrada rápidamente en relación con el polietileno propiamente dicho. Añadiendo 3 % del cok de petróleo sulfonatado conteniendo 1,5 % de cobre se aumenta la velocidad de deterioro de la mezcla de las dos olefinas.

15

20

25

30

408069

408069



TABLA I

ENSAYOS DE ESTABILIDAD TERMICA EN ESTUFA SOBRE MEZCLAS DE PEBD

Ejemplo	Composición	Tiempo - Horas			
		1/2	1 - 1/2	4	19 28
1	100 % PEBD	Ningún cambio, no es frágil, no se puede romper			
2	0,2 % acetato de cobre en PEBD	Ningún cambio			se puede desgarrar
3	10 % PP + 90 % PEBD	Ningún cambio	se puede rasgarse con dificultad		se puede rasgar
4	97 % PEBD + 3 % cok de petróleo		Ningún cambio		
5	97 % PEBD + (3 % de sulfonato de cok de petróleo cargado con 1,5 % de cobre)		Ningún cambio		se puede rasgar
6	10 % PP + 87 % PEBD + (3 % de sulfonato de cok de petróleo cargado con 1,5 % de cobre) <sup>1</sup>		Ningún cambio		se puede rasgar

<sup>1</sup> 0,045 % de cobre en la mezcla total.

408069

TABLA I

ENSAYOS DE ESTABILIDAD TERMICA EN ESTUFA SO

<u>Ejemplo</u>	<u>Composición</u>	<u>1/2</u>	<u>1</u>
1	100 % PEBD	-----	-----
2	0,2 % acetato de cobre en PEBD	-----	-----
3	10 % PP + 90 % PEBD	-----	-----
4	97 % PEBD + 3 % cok de petróleo	-----	-----
5	97 % PEBD + (3 % de sulfonato de cok de petróleo cargado con 1,5 % de cobre)	-----	----- Ni
6	10 % PP + 87 % PEBD + (3 % de sulfonato de cok de petróleo cargado con 1,5 % de cobre) <sup>1</sup>	-----	----- Ningún ca
	<sup>1</sup> 0,045 % de cobre en la mezcla total.		

1

5

10

15

20

25

30

408069

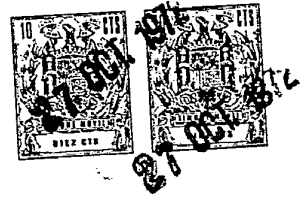


TABLA I

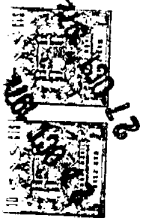
SAYOS DE ESTABILIDAD TERMICA EN ESTUFA SOBRE MEZCLAS DE PEBD

	Tiempo -- Horas				
	1/2	1 - 1/2	4	19	28
	----- Ningún cambio, no es frágil, no se puede romper -----				
cobre en PEBD	----- Ningún cambio ----- se puede desgarrar -----				
EBD	----- Ningún cambio ----- puede rasgarse con dificultad ----- se puede rasgar -----				
cok de petróleo	----- Ningún cambio -----				
de sulfonato de cok de do con 1,5 % de cobre)	----- Ningún cambio ----- se puede rasgar -----				
EBD + (3 % de sulfonato óleo cargado con 1,5 %	----- Ningún cambio ----- se puede rasgar -----				
ola total.					

TABLA II

ENSAYOS EN INTERPRETACION SOBRE MEZCLAS DE PEED

Ejemplo	Composición	Horas			
		100	200	300	400
7	100 % PEED		Ningún cambio		Se puede rasgar
8	99,6 % PEED + 0,2 % cobre en polvo		Ningún cambio		Se puede rasgar
9	97 % PEED + 3 % cok de petróleo		Ningún cambio		Se puede rasgar
10	97 % PEED + (3 % sulfonato cok de petróleo cargado con 1,5 % de cobre) <sup>1</sup>		Ningún cambio		Se puede rasgar
11	97 % PEED + (3 % sulfonato cok de petróleo cargado con 1,38 % de cobalto) <sup>2</sup>		Ningún cambio		Se puede rasgar
12	97 % PEED + (3 % sulfonato cok de petróleo cargado con 0,08 % de cobre, 1,47 % de manganeso y 0,06 % de cinc)		Ningún cambio		Se puede rasgar
13	10 % PP + 90 % PEED		Ningún cambio		Se puede rasgar
14	10 % PP + 81,4 % PEED + 4,6 % cok de petróleo + 4 % de fertilizante Texaco Green Chief		Ningún cambio		Se puede rasgar
15	10 % PP + 81,4 % PEED + (4,6 % cok de petróleo cargado con 0,08 % de cobre, 1,47 % de manganeso y 0,06 % de cinc) + 4 % de fertilizante Texaco Green Chief		Ningún cambio		Se puede rasgar
16	95 % PEED + (5 % cok de petróleo oxidado al aire húmedo cargado con 0,7 % de cobre) <sup>4</sup>		Ningún cambio		Se puede rasgar
1	0,045 % de cobre en la mezcla total;				
2	0,041 % de cobalto en la mezcla total;				
3	0,043 % de manganeso en la mezcla total				
4	0,035 % de cobre en la mezcla total.				



400001  
400002  
400003  
400004  
400005  
400006  
400007  
400008  
400009

40801  
40801  
40801

TABLA II

ENSAYOS EN INTERPEROMETRO SOBRE MEZCLAS DE F

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

Ejemplo	Composición	
		100
7	100 % PEBD	Nin
8	99,6 % PEBD + 0,2 % cobre en polvo	Ningún camb
9	97 % PEBD + 3 % cok de petróleo	Nin
10	97 % PEBD + (3 % sulfonato cok de petróleo cargado con 1,5 % de cobre) <sup>1</sup>	Ningún camb
11	97 % PEBD + (3 % sulfonato cok de petróleo cargado con 1,38 % de cobalto) <sup>2</sup>	Ningún camb
12	97 % PEBD + (3 % sulfonato cok de petróleo cargado con 0,08 % de cobre, 1,47 % de manganeso y 0,06 % de cinc)	Ningún camb
13	10 % PP + 90 % PEBD	Ningún cambio Difi
14	10 % PP + 81,4 % PEBD + 4,6 % cok de petróleo + 4 % de fertilizante Texaco Green Chief	Ning
15	10 % PP + 81,4 % PEBD + (4,6 % cok de petróleo cargado con 0,08 % de cobre, 1,47 % de manganeso y 0,06 % de cinc) <sup>3</sup> + 4 % de fertilizante Texaco Green Chief	Ningún cambio Se pu
16	95 % PEBD + (5 % cok de petróleo oxidado al aire húmedo cargado con 0,7 % de cobre) <sup>4</sup>	Ningún cambio

1 0,045 % de cobre en la mezcla total;  
 2 0,041 % de cobalto en la mezcla total;  
 3 0,043 % de manganeso en la mezcla total  
 4 0,035 % de cobre en la mezcla total.



408069

408069

2706

TABLA II

ENSAYOS EN INTERPERCROMETRO SOBRE MEZCLAS DE PEBD

Descripción	Horas			
	100	200	300	400
	Ningún cambio			Se puede rasgar
% cobre en polvo	Ningún cambio			Se puede rasgar
Resaca de petróleo	Ningún cambio			Se puede rasgar
Sulfonato cok de pe con 1,5 % de cobre) <sup>1</sup>	Ningún cambio			Se puede rasgar
Sulfonato cok de pe con 1,38 % de co-	Ningún cambio			Se puede rasgar
Sulfonato cok de pe con 0,08 % de co- manganeso y 0,06 %	Ningún cambio			Se puede rasgar
D	Ningún cambio	Difícil de rasgar	Se puede rasgar	Se puede rasgar - fácilmente -
PEBD + 4,6 % cok de de fertilizante Chief	Ningún cambio			Se puede rasgar
PEBD + (4,6 % cok cargado con 0,08 % % de manganeso y 0,03 + 4 % de ferti- Green Chief	Ningún cambio	Se puede rasgar	Se puede rasgar	Se puede rasgar fácilmente
Cok de petróleo húmedo cargado (cobre) <sup>4</sup>	Ningún cambio			Se puede rasgar
Resaca total;				
Resaca total;				
Mezcla total				
Resaca total.				

40800

27



1                   Unos filmes preparados en la forma descrita a partir de diversas mezclas de PEBD y aditivos (Ejemplos 7-16) fueron probadas en condiciones de "luz solar" en el interperómetro (Weather-Ometer).

5                   Para los fines de esta invención, se considera como satisfactorio un filme que se vuelve frágil y puede rasgarse después de 300 horas de exposición bajo dichas condiciones.

10                   En un molino de rodillos se preparan mezclas constituidas por PEBD como componente principal y otros diversos ingredientes y se pasan hasta formar películas con un espesor de unas 7 mils (0,178 mm). Los ingredientes menores están constituidos por cobre en polvo, cok de petróleo, cok de petróleo sulfonado intercambiado de ión con cobre, cok de petróleo sulfonado intercambiado de ión con cobalto, 15 cok de petróleo sulfonado cargado con una mezcla de cobre, manganeso y cinc por intercambio de ión, fertilizante Texaco Green Chief y cok oxidado al aire húmedo e intercambiado de ión con cobre. En algunos de los filmes, el filme de poliolefina estaba constituido por una mezcla de polietileno 20 de baja densidad y polipropileno.

25                   Los datos de la Tabla II indican que un 3 % de cok de petróleo no altera la velocidad de degradación del PEBD mientras que el 0,2 % de cobre en polvo acelera el deterioro del filme. El filme de PEBD del Ejemplo 10, mezclado con 3 % de sulfonato de cok de petróleo conteniendo 1,5% de cobre, es degradado en el ensayo en interperómetro respecto al filme solo o respecto al mezclado con cok de petróleo. Por lo tanto, el cok sulfonado de ión intercambiado 30 proporciona características de cuerpo negro y acelera la

408069



1 degradación del filme cronométricamente.

5 El Ejemplo 11, comparado con los Ejemplos 9 y 10, demuestra que el filme opaco negro que contiene el sulfonato de cok de cobalto es tan eficaz como el sulfonato de cok de cobre para acelerar la velocidad de deterioro de este filme y es más eficaz que el cok de petróleo en el filme de PEBD. Además de proporcionar la opacidad y el color necesarios, el sulfonato de cok cargado actúa como agente absorbente de la radiación ultravioleta, como agente fundamental de degradación del filme y como vehículo del catión seleccionado que acelera el proceso de degradación.

10 En el Ejemplo 12, Tabla II, se muestra el efecto beneficioso que se obtiene incorporando 3 % de sulfonato de cok que ha sido simultáneamente cargado con cobre, manganeso y cinc.

15 El Ejemplo 13 demuestra que una mezcla al 10 % de polipropileno y 90 % de PEBD se deterioran más rápidamente que el PEBD solo. Añadiendo cok de petróleo y fertilizante al filme (Ejemplo 14) no se acelera la velocidad de descomposición; sin embargo, la incorporación del sulfonato de cok conteniendo cobre, manganeso y cinc (Ejemplo 15) permite aumentar la velocidad de deterioro además de comunicar opacidad al filme.

20 En el Ejemplo 16, se demuestra que un cok de petróleo oxidado al aire, cargado con 0,7 % en peso de cobre, cuando se utiliza con 95 % de PEBD, es eficaz para acelerar la desintegración del filme de PEBD.

25 Los procedimientos utilizados en algunos de los Ejemplos de la Tabla II son los siguientes:

30

708069



EJEMPLO 10

Un cok de petróleo pulverizado hasta menos de 100 mallas es sulfonatado con 96 % de ácido sulfúrico a 200°F (93°C). Después de lavar el producto para liberarlo del ión sulfato y secar, se encuentra que contiene 6,51 % de azufre.

Se suspenden 10 g del producto anterior con 1,18g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en 200 ml de agua destilada. La suspensión se sacude durante una hora y se deja en reposo durante 24 horas. El cok intercambiado se filtra y lava con copiosas cantidades de agua. Se encuentra que el cok seco contiene 1,5 % de cobre.

Ajustando las composiciones del Ejemplo 10, se mezcla un 3 % de cok cargado con PEBD, es decir:

$$3 \frac{1,5}{100} = 0,045 \text{ g de cobre}$$

$$\frac{0,045}{100} 100 = 0,045 \text{ \% de cobre en la mezcla}$$

proporcionando así una comparación con los Ejemplos 8 y 9. El uso del sulfonato de cok cargado con 1,5 % de cobre y mezclado con 97 % de PEBD resulta eficaz para acelerar la degradación del PEBD en comparación con el 3 % de cok de petróleo. La mezcla de sulfonato de cok cargada con cobre (mezcla al 0,045 % de cobre) se degrada a una velocidad igual a la del filme constituido por 99,8 % de PEBD y 0,2 % de cobre.

EJEMPLO 11

El sulfonato de cok de petróleo producido en el Ejemplo 4 se carga con cobalto como sigue: se añaden 1,32 g de  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  en 200 ml de agua destilada a 10 g del sulfonato de cok. Se sacude la suspensión durante una hora y se

408009



1 deja en reposo durante 24 horas. El cok cargado se filtra y se lava copiosamente. Se encuentra que el cok cargado seco contiene 1,38 % de cobalto.

5 Ajustando la composición del Ejemplo 5, se mezcla 3 % del cok cargado anterior con PEBD, por ejemplo:

$$3 \frac{1,38}{100} = 0,041 \text{ g de cobalto}$$

$$\frac{0,041}{100} 100 = 0,041 \text{ \% de cobalto en la mezcla}$$

10 proporcionando con ello una comparación con los Ejemplos 9 y 10. El uso de sulfonato de cok cargado con 1,38 % de cobalto y mezclado con 97 % de PEBD resulta eficaz para acelerar la degradación del PEBD en comparación con el PEBD solo o con 97 % de PEBD mezclado con 3 % de cok de petróleo. La mezcla de sulfonato de cok cargado con cobalto (0,041 % de cobalto) se degrada a una velocidad igual a la del filme  
15 constituido por 99,8 % de PEBD y 0,2 % de cobre.

EJEMPLO 12

20 Un cok de petróleo pulverizado hasta 10-25 mallas es sulfonatado con 96 % de ácido sulfúrico a unos 210°F (99°C). Después de lavar el producto para liberarlo del ión sulfato y secar, se encuentra que contiene 6,39 % de azufre.

Se suspenden 10 g del producto anterior con 200 ml de una solución acuosa de:

- 0,024 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- 25 0,93 g de  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- 0,4 g de  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

La suspensión se sacude durante 4 horas y se deja en reposo durante 16 horas. El cok intercambiado se filtra, se lava copiosamente y se seca. El sulfonato de cok cargado tiene  
30 las siguientes características:

408069

-16 -



1	Cobre, % en peso	0,08
	Manganeso, % en peso	1,47
	Cinc, % en peso	0,06

5 El uso de tres partes del sulfonato de cok cargado anterior, mezcladas con 97 partes de PEBD resulta eficaz para acelerar la degradación del PEBD en comparación con el PEBD solo o con una mezcla de 97 % de PEBD y 3 % de cok de petróleo.

#### EJEMPLO 13

10 Un 10 % de PP mezclado con 90 % de PEBD se degrada más rápidamente que el PEBD en el ensayo en interperómetro.

#### EJEMPLO 14

15 Se mezcla un 10 % de PP con 81,4 % de PEBD, 4 % de fertilizante Texaco Green Chief y 4,6 % de cok de petróleo. El filme no se degrada tan rápidamente como la mezcla de 10 % de PP y 90 % de PEBD del Ejemplo 7.

#### EJEMPLO 15

20 Sustituyendo el cok de petróleo del Ejemplo 8 por el cok sulfonatado y cargado empleado en el Ejemplo 6, se consigue aumentar la velocidad de degradación.

En resumen; la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

#### REIVINDICACIONES

25 1. Un procedimiento para la preparación de un acolchamiento agrícola que incluye las etapas de:

- (1) proporcionar un filme de poliolefina
- (2) mezclar dicho filme con por lo menos un aditivo seleccionado entre coks sulfonatados u oxidados al aire húmedo e intercambiados con uno o varios cationes, y
- (3) separar una mezcla de filme de poliolefina y cok

408069

- 17 -



1 de catión intercambiado.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que se combina alrededor de 0,1 a 40 % en peso de dicho aditivo con el filme de poliolefina.

5 3. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 o 2, en el que se combina alrededor de 3 a 20 % en peso de dicho aditivo con el filme de poliolefina.

10 4. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que el catión o cationes citados están seleccionados entre cobre, hierro, manganeso, cinc, cobalto y sus mezclas.

15 5. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones en el que el aditivo es cok oxidado de catión intercambiado que contiene de 0,05 a 5 % en peso del catión o cationes.

6. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que el filme de poliolefina comprende polietileno de baja densidad.

20 7. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que el filme es un filme de poliolefina mixto de polietileno de baja densidad y hasta el 40 % de polipropileno.

25 8. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que el filme es un filme de poliolefina mixto de polietileno de baja densidad y hasta el 10 % de polipropileno.

30 9. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita:  
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN ACOLCHAMIENTO

400089 - 18 -



1 AGRICOLA".

Todo conforme, queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de dieciocho páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 27 de Octubre de 1.972

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10

15

20

25

30

