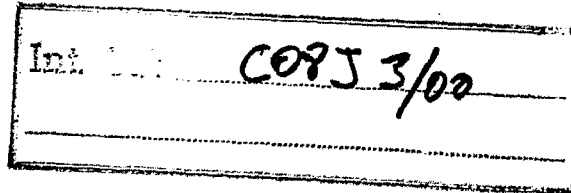


435279

-2 ABR. 1975  
P.-59.914

2667 ES



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de STAMICARBON B.V.

entidad holandesa

establecida en Geleen, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA INCORPORACION A TERMO  
PLASTICOS DE UNO O MAS ADITIVOS". (Clase Inter  
nacional CO8J).

La presente invención se refiere a la incorporación de aditivos a termoplásticos, particularmente a termoplásticos que durante la preparación se obtienen como solución o fundido.

5 Los termoplásticos, por ejemplo poliolefinas, por ejemplo homopolímeros y copolímeros de eteno, propeno, buteno-1 y 4-metil-penteno-1, requieren usualmente la adición de aditivos, por ejemplo estabilizadores al calor, antioxidantes, estabilizadores a la  
10 radiación ultravioleta, lubricantes internos o externos, agentes antiestáticos, agentes contra la obstrucción, e inhibidores de corrosión.

Los termoplásticos se pueden obtener como polvos, que opcionalmente se pueden tratar a gránulos.  
15 Los aditivos se pueden mezclar directamente con tal material plástico pulverulento, o se pueden mezclar con parte del mismo para formar un concentrado, que luego se mezcla con la masa principal de termoplástico. Normalmente, las poliolefinas sólidas, y en particular el  
20 polietileno de alta densidad, es decir, el polietileno con una densidad de al menos 0,94, se pueden obtener por polimerización en solución. Se han descrito procedimientos de este tipo en las memorias descriptivas de las patentes de los EE.UU. nº 2.862.917 y  
25 3.491.073, y en las memorias descriptivas de las pa-

tentes británicas 1.235.062 y 1.251.177. De la solución de polímero así obtenida se recupera un fundido de polímero, que subsiguientemente se extruye a gránulos.

5                    La mayoría de los aditivos incorporados en tales materiales son sólidos, y la adición de cantidades medidas de aditivos a un fundido de polímero es difícil. Aunque una proporción grande de los aditivos que se incorporan normalmente en polímeros son  
10                    capaces de disolverse, algunos aditivos, por ejemplo el negro de humo, carbonatos y óxidos metálicos, son insolubles. Sería posible disolver los aditivos solubles en un disolvente, para dispersar en la solución los aditivos insolubles que se requieren, y luego se  
15                    podrían tratar dichas soluciones o suspensiones, por ejemplo introducirlas en un dispositivo de extrusión.

                    Sin embargo, en la mayoría de los casos no hay ningún disolvente que disolverá todos los aditivos requeridos, y entonces es necesario utilizar un  
20                    cierto número de soluciones cuando se efectúa una sola etapa de tratamiento, lo que es desventajoso. Por ejemplo, para extruir tales medios líquidos se han de usar unidades de tratamiento especialmente adaptadas, con expulsión de gases a la atmósfera, que son caras.  
25                    El uso de suspensiones de aditivos tiene desventajas

similares.

Muchos aditivos sólidos tienen puntos de fusión por debajo de 250°C. Tales aditivos fusibles se pueden añadir en cantidades medidas en estado fundido, pero esto presenta en la práctica varios problemas. Así, la adición se efectúa gradualmente, y por tanto se necesita mantener el aditivo en estado fundido durante algún tiempo. Aunque los aditivos pueden estar constituidos por compuestos inorgánicos, son usualmente compuestos orgánicos u organometálicos que tienen tendencia a descolorarse a temperaturas elevadas. Las temperaturas de fusión pueden variar mucho, y a puntos de fusión mayores aumenta la descoloración.

Para limitar las descoloraciones, la temperatura del fundido se debe mantener lo más baja posible, es decir, a o ligeramente por encima del punto de fusión. Si la temperatura cae por debajo del punto de fusión, la masa fundida solidifica total o parcialmente a una torta sólida dura. En tuberías de alimentación y válvulas puede tener lugar fácilmente un enfriamiento local, y la formación de una masa sólida dura conduce a efectos de obturación en tales partes.

La solicitud de patente española número 435.280, de la misma solicitante que la pre-

sente, proporciona un procedimiento para incorporar a termoplásticos uno o más aditivos que tienen un punto de fusión de no más de 250°C, que comprende mezclar dicho aditivo o aditivos con un aceite mineral, y la composición obtenida se añade en estado fundido al termoplástico disuelto o fundido.

Se ha hallado que si el (los) aditivo(s) introducido(s) en el termoplástico consiste(n) en o contiene(n) una sal de ácido carboxílico alifático de 10 o más átomos de carbono, y un metal del grupo I, II ó III de la Tabla Periódica de los Elementos, particularmente un metal alcalinotérreo, por ejemplo magnesio y/o calcio, la adición de pequeñas cantidades de aceites minerales, según se describe en dicha solicitud de patente, no proporciona resultados totalmente satisfactorios. Si tales sales metálicas, en particular el estearato cálcico, se calientan con pequeñas cantidades de aceite mineral, formarán fácilmente una masa no homogénea, resistente, muy viscosa, que es difícil de introducir en el termoplástico en cantidades medidas. Aunque se puede obtener alguna mejora usando una cantidad grande de aceite mineral, resultan de ello algunas desventajas. Así, generalmente no se puede conseguir una adición adecuadamente fluida a no ser que se use una temperatura mayor que

el punto de fusión de dichas sales carboxílicas, por ejemplo aproximadamente 160°C para el estearato cálcico.

5 Esta desventaja se puede superar mediante la presente invención, que proporciona un procedimiento para la incorporación en termoplásticos de uno o más aditivos que tienen un punto de fusión no mayor de 250°C, consistiendo en o comprendiendo dichos aditivos una o más sales de ácidos carboxílicos alifáticos con 10 átomos de carbono o más, y un metal del grupo I, II o III de la Tabla Periódica de los Elementos, donde dicho aditivo o aditivos se mezcla(n) en un aceite mineral con una amida de un ácido carboxílico alifático con 15 composición obtenida se añade en estado fluido al termoplástico disuelto o fundido.

La incorporación de la amida según la invención proporciona una mezcla que puede alcanzar más fácilmente el estado fundido sin formación de una masa 20 no homogénea, resistente y muy viscosa, facilitando así la dosificación del fluido.

Ejemplos de sales de ácidos carboxílicos que se pueden incorporar en termoplásticos incluyen las sales de sodio, potasio, magnesio, calcio, cinc, cadmio 25 y aluminio con ácidos carboxílicos saturados o insatu-

rados, por ejemplo ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido oleico, ácido elaídico, y ácido erú cico.

5                    Preferiblemente se usan estearatos, siendo el estearato cálcico un aditivo normal para una gran variedad de termoplásticos, incluyendo, por ejemplo, polímeros de cloruro de vinilo, poliésteres, poliolefinas y polímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno.

10                   Las mezclas según la invención que contienen estearato cálcico funden a temperaturas considerablemente menores que el punto de fusión del estearato cálcico (160°C), formando un fundido fluido que se puede añadir fácilmente en cantidades medidas al termoplástico, por ejemplo en un extrusor en el que se trate el material termoplástico.

15                   Ejemplos de amidas carboxílicas que se pueden usar según la presente invención incluyen la oleamida, estearamida, erucamida, behenamida o mezclas de amidas de ácido graso, por ejemplo amida de sebo, o amidas sustituidas, por ejemplos metilen-bis-estearamida, etilen-bis-estearamida y etilen-bis-(hidroxi-estearamida).

25                   La cantidad de amida carboxílica usada es preferiblemente al menos 10% en peso, basado en la sal

de ácido carboxílico alifático presente. La cantidad de amida puede ser mayor que la cantidad de sal de un ácido carboxílico alifático, pero tal exceso puede estar limitado por razones económicas. Preferiblemente se usa de 40% a 200%, particularmente de 80% a 120% en peso de amida, basado en la sal de ácido carboxílico.

El procedimiento según la invención es particularmente adecuado para la adición de aditivos a termoplásticos que se obtienen como fundidos o soluciones en su preparación. Las soluciones se tratan usualmente a fundido por eliminación del disolvente, por ejemplo por evaporación.

Un fundido de plástico se trata usualmente en un extrusor, por ejemplo a gránulos. En la práctica de la invención se puede añadir la mezcla de aditivos y un aceite mineral al menos la mayor parte de la cual está en estado fundido, al termoplástico disuelto o fundido. Preferiblemente se introducen cantidades medidas a un extrusor en el que se trate el termoplástico.

El procedimiento de la presente invención también es adecuado para la adición de aditivos a plásticos que se obtienen como polvos, por ejemplo por polimerización en un vehículo que puede ser el monóme

ro, y en el que el polímero no se disuelva, o por polimerización en fase gaseosa, cuando tales plásticos pulverulentos se tratan en un extrusor. Los aditivos se han mezclado hasta ahora en el material plástico pulverulento por mezcla en seco, lo que requiere el uso de dispositivos de mezcla separados. La presente invención hace superflua dicha mezcla, y por tanto es muy económica.

Los aceites minerales usados en el procedimiento según la invención son preferiblemente los llamados aceites blancos, que son sustancialmente incoloros y que consisten principalmente en hidrocarburos alifáticos purificados y no contienen sustancialmente nada de compuestos aromáticos ni insaturados. Tales aceites se pueden preparar refinando fracciones de aceite lubricante, por ejemplo por extracción con disolvente seguida por tratamiento con óleum. Unas calidades técnicas de aceites blancos particularmente adecuadas son los aceites que se pueden obtener bajo la marca registrada aceite RISELLA, de los que se dispone con diversas viscosidades de 45 a 105 segundos Redwood 1 a 60°C.

Son particularmente adecuadas las calidades RISELLA 17 y RISELLA 29, que tienen viscosidades de aproximadamente 45 y 70 segundos Redwood 1 a 60°C, res

pectivamente. Los aceites blancos preferidos son aque  
los que tienen un intervalo de viscosidad del que al  
menos la mayor parte está por encima de 250°C. Para  
aditivos que funden a baja temperatura se pueden usar  
5 los aceites con un intervalo de ebullición más bajo,  
por ejemplo los que hierven, al menos en su mayor par  
te, por encima de 150°C, particularmente cuando se ex  
truye a presión. Los aceites blancos son fácilmente  
miscibles con las poliolefinas.

10 Con el (los) aditivo(s) se pueden incorpo  
rar cantidades secundarias de compuestos que no fun  
den, finamente divididos. La mezcla de aditivos, ami  
da carboxílica y aceite mineral, cuando se funde, con  
tiene tales sustancias sólidas finamente divididas en  
15 forma de dispersión sustancialmente pastosa .

Las mezclas según la invención funden a una  
temperatura considerablemente menor que los aditivos  
fusibles como tales. Esto tiene particular importan  
cia, debido a que las sales de ácidos carboxílicos ali  
20 fáticos con metales alcalinos, metales alcalinotérreos  
o metales térreos funden generalmente a temperaturas  
superiores a 100°C. Así, el estearato cálcico funde  
a temperaturas de 160 a 180°C, dependiendo de la pu  
reza del estearato cálcico. Debido a que se pueden  
25 usar considerablemente menores temperaturas durante

la fusión y para mantener la fase fundida, no existen problemas de descoloración, o existen en magnitud mucho menor. Además, una ventaja importante es que se forma una masa pastosa al solidificar, por ejemplo por enfriamiento local en una tubería. Se forma tal masa pastosa, y no sólida, que la masa pastosa puede ser desalojada por la masa aún fundida, y por tanto se puede evitar la obturación de conductos.

En las polimerizaciones en que el polímero se obtiene en solución, los aditivos fundidos, que también pueden contener un aditivo que no funde, finalmente dividido, se pueden añadir a la solución de polímero inmediatamente después de la polimerización. La mezcla fundida se añade preferiblemente al polímero fundido que ha sido liberado de disolvente.

Es particularmente ventajoso efectuar la adición en un dispositivo de extrusión en el que se trata de polímero, por ejemplo a gránulos.

Para obtener el resultado deseado, es decir, una reducción suficiente del punto de fusión y una constitución suficientemente pastosa de la masa fundida, la cantidad de aceite mineral debe ser al menos 10% en peso de la cantidad total de aditivos incorporada en él. En general, la cantidad de aceite no debe ser tan grande que las propiedades finales del material

termoplástico se vean apreciablemente afectadas. Por tanto, la cantidad en peso de aceite es preferiblemente no mayor que tres veces la cantidad en peso de aditivos, y en particular es como máximo igual a ella.

5                   Es deseable restringir la cantidad de aceite cuando el material plástico se ha de usar para en vase de alimentos. Así, la cantidad total de aceite no excederá preferiblemente de 0,2 a 0,3% en peso, basado en la cantidad de material plástico. En la mayoría de los casos, se cumplirán entonces las condiciones antes mencionadas para el agregado de aditivos. Sin embargo, si se usan cantidades grande de aditivos, puede ser necesario usar una proporción mayor de aceite mineral, basada en el material plástico.

15                   En la composición de aditivos se pueden incluir estabilizadores usuales, por ejemplos para comunicar al polímero mejor resistencia al calor y/o a la oxidación térmica. No siempre es posible una distinción clara entre estabilizadores térmicos y antioxidantes. Por ejemplo, se pueden usar fenoles con impedimento estérico, aminas aromáticas, derivados de tioéter, ditiocarbamatos, y otros estabilizadores conocidos como tales y disponibles en el comercio, por ejemplo 2,6-di-terc-butyl-p-cresol, 4,4'-butilidenebis-(6-terc-butyl-m-cresol), 4,4'-metilenebis-(2,6-

-di-terc-butyl-fenol), 3-(3,5-di-terc-butyl-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo, tiodipropionato de dilaurilo, tiodipropionato de diestearilo, aril- y alcohol-p-fenilen-diaminas sustituidas en N, y ditiocarbamatos de cinc-dialcoholo.

Los estabilizadores usuales a la radiación ultravioleta son derivados de benzofenona o benzotriazol, por ejemplo 2-hidroxi-4-n-octiloxi-benzofenona, 2-hidroxi-4-dodeciloxibenzofenona, 5-cloro-2-(2'-hidroxixi-3',5'-di-terc-butyl-fenil)-benzotriazol, y 2,2'-dihidroxi-4-n-octiloxibenzofenona.

Otros aditivos que se pueden incorporar en el aceite son lubricantes internos y/o externos. Los lubricantes externos se llaman también agentes de desprendimiento, agentes deslizantes y agentes contra la obstrucción.

El procedimiento de la presente invención se usa preferiblemente en la preparación de composiciones de poliolefina, en particular polietileno, obtenida como solución.

Los aditivos se usan normalmente en pequeñas proporciones, por ejemplo no mayores de 1%, y usualmente no más de 0,2%, y en particular aproximadamente 0,1% en peso.

Se presentan los siguientes ejemplos de la

invención y experimentos comparativos.

Experimento comparativo 1

5 Se calentaron lentamente partes iguales en peso de estearato cálcico y oleamida, con un punto de fusión de 76°C. A aproximadamente 130°C se formó una masa de líquido totalmente homogénea. Por enfriamiento se forma una pasta a aproximadamente 70°C, que se endurece por más enfriamiento y hace que se obturen los conductos. Esta masa dura no funde hasta calentamiento a 100°C o más. Si se pierde la mezcla, es decir, si se separa el estearato cálcico, es necesario calentar considerablemente por encima de 100°C. En los conductos, el estearato cálcico que se ha separado formará una torta dura que pronto conduce a obturación, y que no desaparece hasta que se calienta por encima de 160°C.

Ejemplo 1

20 Se calentaron partes iguales en peso de estearato cálcico, oleamida y aceite RISELLA 17, hasta 80°C, momento en que se formó una masa líquida homogénea. A 65°C la masa aún se podía dosificar fácilmente. A temperaturas menores que 65°C la masa era pastosa, pero se podía comprimir a través de los conductos. Cuando se redujo la temperatura, la masa pastosa se hizo cada vez más resistente, de manera que la tem

peratura no debe descender preferiblemente por debajo de 40°C, ya que la masa se hará entonces tan resistente que ya no puede ser sacada de los conductos por compresión, Cuando se eleva la temperatura a entre 40 y 65°C se vuelve a hacer manejable la masa, de manera que se puede sacar de los conductos por compresión.

### Experimento comparativo 3

Se mezclaron, con calentamiento, partes iguales en peso de estearato cálcico, 2-(4-hidroxi-3,5-di-terc-butil-fenil)propionato de n-octadecilo (obtenido bajo la marca registrada IRGANOX 1076), y aceite RISELLA 17. A temperaturas de 100 a 150°C la masa es resistente y viscosa. Por encima de 160°C la masa ha fundido totalmente. Por enfriamiento hasta menos de 160°C se vuelve a formar una masa resistente viscosa que hace que los conductos se obturen.

### Ejemplo 2

Se preparó una mezcla según el experimento comparativo 3, salvo en que se añadió oleamida. La cantidad en peso de amida de ácido oleico fué igual a la de los demás componentes, estando por tanto la composición en proporción de 1:1:1:1. Cuando se calentó la mezcla a 80-130°C, se obtuvo una masa líquida fácilmente tratable que se podía dosificar fácilmente a

60°C. Se halló que esta masa no causaba obstrucciones en los conductos y se podía sacar fácilmente por com presión.

5 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda, el 5 de Marzo de 1974, ba jo el número 74 02924, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

#### REIVINDICACIONES

15

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 que se recogen en las reivindicaciones siguien tes:

20 1ª.- Un procedimiento para la incorporación a termoplásticos de uno o más aditivos que tienen un punto de fusión de no más de 250°C, consistiendo di-

25

chos aditivos en, o comprendiendo, una o más sales de ácidos carboxílicos alifáticos de 10 o más átomos de carbono y un metal del grupo I, II o III de la Tabla Periódica de los Elementos, donde dicho aditivos o  
5 aditivos se mezcla(n) en un aceite mineral con una amida de un ácido carboxílico alifático de 10 o más átomos de carbono y un aceite mineral, y la composición obtenida se añade en estado fluido al termoplástico disuelto o fundido.

10 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, donde dicha amida se usa en una proporción de al menos 10% en peso, basado en dicha sal de ácido carboxílico alifático.

15 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, donde dicha amida está presente en dicha proporción de 40% a 200% en peso.

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, donde dicha amida está presente en dicha proporción de 80% a 120% en peso.

20 5ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, donde dicho aceite mineral es un aceite blanco sustancialmente incoloro.

25 6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª, donde dicho aceite blanco tiene un intervalo de puntos de ebullición, al menos la mayor parte

de cual está por encima de 250°C.

5           7ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ªm donde la cantidad en peso de aceite mineral es al menos 10% en peso de la cantidad total de aditivos incorporados.

8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 7ª, donde la cantidad en peso de aceite mineral no es mayor que 3 veces el peso de los aditivos incorporados.

10           9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 8ª, donde la cantidad en peso de aceite mineral es como máximo igual al peso de los aditivos a incorporar.

15           10ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, donde la cantidad en peso de aceite mineral no es más del 0,5% en peso, basado en el material termoplástico.

20           11ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, donde dicho aceite mineral tiene una viscosidad de 45 a 105 segundos Redwood 1 a 60°C.

12ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 11ª, donde el material termoplástico es una solución de una poliolefina.

25           13ª.- Un procedimiento según la reivindicación

ción 12ª, donde la poliolefina es polietileno.

14ª.- Un procedimiento para la incorporación a termoplásticos de uno o más aditivos.

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

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

Madrid, -2 ABR. 1975

P.A.

10

Alberto de Eizaburu  
Por Poder

24.3.75

DBF.