

435280

P.- 59.915

2666 ES/

Int. No.

C08J 3/00

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de STAMICARBON B.V.

entidad holandesa

establecida en Gelsen, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA INCORPORACION A TERMOPLASTICOS
DE UNO O MAS ADITIVOS" (Clase Internacional C08J)

27.3.75

- 1 -

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

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

10 Los termoplásticos se pueden obtener como polvos, que opcionalmente se pueden tratar a gránulos. Los aditivos se pueden mezclar directamente con tal material plástico pulverulento, o se pueden mezclar con parte de él para formar un concentrado, que luego se mezcla con la masa principal de termoplástico. Las poliolefinas normalmente sólidas, y en particular el polietileno de alta densidad, es decir, el polietileno con 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. 2.862.917 y 3.491.073, y en las memorias de las patentes 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.

20 La mayoría de los aditivos incorporados en tales materiales son sólidos, y la adición de cantidades medidas de adi-

tivos a un fundido de polímero es difícil. Aunque una proporción grande de los aditivos que normalmente se incorporan en polímeros son capaces de disolverse, algunos aditivos, por ejemplo el negro de humo, los carbonatos y los óxidos metálicos, son insolubles. Sería posible disolver los aditivos solubles en un disolvente, para dispersar en la solución los aditivos insolubles que se requieran, y luego se podrían tratar tales soluciones o suspensiones, por ejemplo introduciéndolas en un extrusor.

Sin embargo, en la mayoría de los casos no hay ningún disolvente que disolverá a todos los aditivos requeridos, y entonces es necesario utilizar un 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 extrusores especialmente adaptados, con expulsión de gases a la atmósfera, que son caros. 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 es necesario mantener los aditivos en estado fundido durante algún tiempo. Aunque los aditivos pueden comprender compuestos inorgánicos, son usualmente compuestos orgánicos u organometálicos que tienen tendencia a descolorar-

se a temperaturas elevadas. Las temperaturas de fusión pueden variar mucho, y a mayores puntos de fusión aumenta la descoloración.

5 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. Un enfriamiento local puede tener lugar fácilmente en tuberías de alimentación y
10 válvulas, y la formación de una masa sólida dura conduce a efectos de obturación en tales partes.

Tales dificultades y desventajas están mitigadas por la presente invención, que proporciona un procedimiento para
15 incorporar a termoplásticos uno o más aditivos que tienen un punto de fusión de no más 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.

20 El procedimiento según la invención es particularmente adecuado para la adición de aditivos a plásticos que se obtienen como fundidos o soluciones en su preparación. Las soluciones se tratan usualmente a fundido eliminando el disolvente, por ejemplo por evaporación. Un fundido de plástico se trata usualmente en un extrusor en el que se introduce, por ejemplo a gránulos.

25 Sin embargo, 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 monómero, y en el que no se disuelve el polímero, o por polimerización en fase gaseosa. Cuando tales plásticos pulverulentos de este tipo se tratan en un extrusor, los aditivos se han mezclado hasta ahora con el material plástico pulverulento por mezcla en seco, ya que la adición al material plástico fundido, por ejemplo en un extrusor, era indeseable por razones como las antes expuestas, y se usaban mezcladores especiales para la mezcla en seco. El procedimiento según la invención hace superflua una costosa etapa de mezclado de polvo, o la preparación de un concentrado.

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 lubricantes, por ejemplo por extracción con disolvente seguida por un tratamiento con óleum. Son aceites blancos de calidad técnica particularmente adecuados los aceites que se pueden obtener bajo la marca registrada aceite RISELLA, que están disponibles con diversas viscosidades, de 45 a 105 segundos Redwood 1 a 60°C. Las calidades RISELLA 17 y RISELLA 29,

que tienen viscosidades de aproximadamente 45 y 70 segundos Redwood 1 a 60°C, respectivamente, son particularmente adecuados. Los aceites blancos preferidos son aquellos que tienen un intervalo de puntos de ebullición tal que al menos la mayor parte del mismo está por encima de 250°C. Sin embargo, dado que la adición se puede efectuar bajo presión en extrusores, también se puede hacer uso de aceites minerales que hierven a baja temperatura por ejemplo que hierven en gran parte por encima de 150°C, especialmente si se añaden aditivos que funden a baja temperatura. Estos aceites blancos son fácilmente miscibles con la mayoría de los termoplásticos, especialmente con las poliolefinas. En la mezcla de aditivos se pueden incorporar proporciones secundarias de compuestos que no funden, finamente divididos, con lo que, cuando se funde la mezcla de aditivos más aceite mineral, no se obtendrá una masa totalmente fundida, sino que se obtiene un fundido que contiene las sustancias sólidas finamente divididas, y que por tanto puede tener consistencia pastosa.

Los aditivos fusibles más el aceite funden a una temperatura considerablemente menor que los aditivos fusibles como tales. Debido a que se pueden usar temperaturas considerablemente menores 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 por solidificación, por ejemplo por enfriamiento local en una tubería,

se forma una masa pastosa, y no sólida, la cual masa pastosa puede ser desalojada por una masa aún fundida, y, por ejemplo, ser comprimida por un conducto, si es necesario con aceite blanco caliente. En consecuencia, no hay obturación permanente.

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

 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
15 mineral debe ser al menos 10% en peso de la cantidad total de aditivos incorporados en él. En general, la cantidad de aceite no debe ser tan grande que se vean apreciablemente afectadas las propiedades finales del material termoplástico. Por tanto, la cantidad en peso de aceite es preferiblemente no mayor de
20 3 veces la cantidad en peso de aditivos, y en particular es como máximo igual a ella.

 Es deseable restringir la cantidad de aceite cuando el material plástico se ha de usar para envasar alimentos. Así, la cantidad de aceite no excederá preferiblemente de 0,2 a
25 0,3% en peso, basado en la cantidad de material plástico. Sin

embargo, si se usan cantidades mayores de aditivos, puede ser necesario usar una proporción mayor de aceite mineral, basado en el material plástico.

5 En el agregado de aditivos se pueden incluir estabilizadores usuales, por ejemplo para comunicar al polímero mejor resistencia al calor y/o a la oxidación. 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, ditio-
10 carbamatos, y otros estabilizadores conocidos como tales y disponible en el comercio, por ejemplo 2,6-di-terc-butyl-p-cresol, 4,4'-butiliden-bis-(6-terc-butyl-m-cresol), 4,4'-metilen-bis(2,6-di-terc-butyl-fenol), 3-(3,5-di-terc-butyl-4-hidroxifenil) propionato de octadecilo, tiodipropionato de dilaurilo, tiodi-
15 propionato de diestearilo, aril-y alcohol-p-fenilen-diaminas sustituidas en N, ditiocarbamatos de cinc-di-alcoholo.

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

20 Otros aditivos que se pueden incorporar por el procedimiento de la invención son lubricantes internos y/o externos. Los lubricantes externos se denominan también agentes de desprendimiento, agentes de deslizamiento, y agentes contra la
25

obstrucción. Comprende una amplia variedad de compuestos, por ejemplo amidas de ácido graso.

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

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

Se presentan los siguientes ejemplos de la invención.

Ejemplo 1

Se calentó a 80°C, para formar un fundido homogéneo, una mezcla de 1 parte en peso de 2-(4-hidroxi-3,5-terc-butilfenil)propionato de n-octadecilo con punto de fusión de 49 a 52°C, obtenido bajo la marca registrada IRGANOX 1076, 1,25 partes en peso de 2-hidroxi-4-n-octiloxibenzofenona, con punto de fusión de 48-49°C, obtenida bajo la marca registrada CYASORB UV 531, y 2 partes en peso de oleamida con punto de fusión de 76°C. Tal fundido se podía dosificar fácilmente a una temperatura de 65°C. A temperaturas menores solidifica a una masa sólida.

Se añadieron a muestras de esta mezcla 0,4 o 2 partes en peso de aceite RISELLA 17 por parte en peso de IRGANOX 1076, tras lo cual la mezcla se fundió en una masa homogénea a 80°C.

La mezcla que contenía 0,4 partes en peso de aceite

RISELLA por parte en peso de IRGANOX 1076 aún se podía dosificar como fundido a 60°C, que solo es ligeramente por debajo de la mezcla sin aceite RISELLA. A temperaturas por debajo de 60°C la mezcla solidifica a masa pastosa. Esta masa se podía comprimir fácilmente a través de un conducto.

La mezcla con 2 partes en peso de aceite RISELLA por parte en peso de IRGANOX 1076 aún se puede dosificar como fundido a 55°C, y como pasta a temperaturas más bajas, de hasta 40°C. Cuando esta mezcla se enfría en un conducto hasta menos de 55°C, cuando la masa se hace pastosa, parece que se podría desplazar fácilmente sin que hubiese obturación.

Ejemplo 2

Se calentaron a 200°C, para formar un fundido, partes iguales en peso de aceite RISELLA 17 y 1,3,5-trimetil-2,4,6-tri(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)benceno, obtenido bajo la marca registrada IONOX 330. A 150°C se podía dosificar fácilmente la mezcla. Se formó una masa pastosa por enfriamiento. El IONOX 330 funde a 244°C, y solidifica a masa sólida al enfriarse.

Ejemplo 3.

Se fundieron en mezcla homogénea a 105°C cantidades

iguales en peso de aceite RISELLA 17 y tetra-[2-(3,5-di-terc-
butil-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritrita, obtenido
bajo la marca registrada IRGANOX 1010, cuyo punto de fusión
es 122°C. A 50°C esta mezcla se podía dosificar fácilmente.

5 A temperaturas menores se formaba una masa pastosa que aún se
podía comprimir a través de un conducto a aproximadamente 40°C.

La presente solicitud, que corresponde a la presen-
tada en Holanda el 5 de Marzo de 1974, bajo el número 74 02925
se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto
10 sobre Propiedad Industrial.

15 REIVINDICACIONES

20 Los puntos de invención propia y nueva que se pre-
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de In-
vención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en
las reivindicaciones siguientes:

25 1ª.- Un procedimiento para la incorporación a ter-

moplásticos de uno o más aditivos que tienen un punto de fusión no mayor que 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.

5

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, donde dicho aceite mineral es un aceite blanco sustancialmente incoloro.

10

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, donde dicho aceite blanco tiene un intervalo de puntos de ebullición, al menos la mayor parte del cual está por encima de 250°C.

15

4ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, donde la cantidad en peso de aceite mineral es al menos 10% en peso de la cantidad total de aditivos incorporados.

20

5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª, donde la cantidad en peso de aceite mineral no es mayor que tres veces el peso de aditivos a fundir con él.

6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª, donde la cantidad en peso de aceite mineral es como máximo igual al peso de los aditivos a fundir con él.

25

7ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, donde la cantidad de aceite mineral no es más del 0,5% en peso, basado en el material termoplástico.

8ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, donde dicho aceite mineral tiene una viscosidad de 45 a 105 segundos Redwood 1 a 60°C.

5

9ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, donde el material termoplástico es una solución de una poliolefina.

10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 9ª, donde la poliolefina es polietileno.

10

11ª.- Un procedimiento para incorporación a termoplásticos de uno o más aditivos.

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

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

15

Madrid,

- 1 ABR. 1975

P.A.

Alberto de Eizaburu
Por Poder

20

25