

55985

P.- 59.523

Blunt

Case No. 8

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.: CO8F 3/12 + CO8F 10/04

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de HERCULES INCORPORATED

entidad norteamericana

establecida en 910 Market Street, Wilmington, Delaware,
19899, Estados Unidos de América.

por: "UN METODO DE PREPARAR POLIPROPILENO"

(Clase Internacional CO8F)

Prioridad reivindicada: Estados Unidos de América, 26 de
Marzo de 1.974 Nº 454.990.

Esta invención se refiere a la preparación de pequeñas partículas esféricas de polipropileno. Más en particular, se refiere a un procedimiento para preparar tales partículas, mediante un procedimiento de precipitación.

5

El polipropileno se recupera de la mayor parte de los procedimientos de polimerización convencionales, en forma de partículas relativamente grandes y de forma irregular. Las partículas, conocidas en la técnica como "copos" o "escamas", son adecuadas por regla general, para uso en procedimientos de moldeo y extrusión. Sin embargo, son decididamente poco satisfactorias para aplicaciones de recubrimiento, en las que el gran tamaño de partícula y su irregularidad, combinados con la alta viscosidad en estado fundido del polipropileno, contribuyen a la gran dificultad de aplicar recubrimientos uniformes y lisos.

10

15

Las técnicas de recubrimiento más preferidas para ser utilizadas con el polipropileno, son el recubrimiento electrostático con polvo y el recubrimiento en lecho fluidificado. El método electrostático de aplicación requiere el uso de partículas relativamente pequeñas, que son, preferiblemente, de forma esférica. Se prefieren partículas esféricas de un tamaño inferior a unas 100 micras y, preferiblemente, inferior a unas 50

20

25

micras. El recubrimiento en lecho fluidificado requiere partículas esféricas de un tamaño inferior a 150 micras.

5 Sin embargo, las partículas del tipo especificado han sido, hasta ahora, difíciles de obtener. El medio de preparación de tales partículas que ha conseguido más éxito, ha sido por polimerización directa. Sin embargo, las técnicas de polimerización directa requieren desviaciones bastante drásticas de las técnicas de polimerización convencionales, aumentando así el coste del polímero excesivamente, y las partículas son, generalmente, de forma más irregular. Además, estos métodos no son de ningún modo infalibles y, frecuentemente, no proporcionan el resultado deseado. También se ha intentado moler el polipropileno en copos, pero con un éxito muy limitado, tanto en cuanto al tamaño de partícula como a la forma, además de que requiere mayores cantidades de energía para conseguir este éxito limitado.

10

15

Se han utilizado con bastante éxito, con otros polímeros, métodos para preparar pequeñas partículas, basados en la precipitación desde soluciones, bajo la influencia de una agitación con alta cizalla. Sin embargo, con el polipropileno, esta técnica ha dado como resultado la formación de masas fibrosas y filamentosas, que se enrollan alrededor del eje del agitador y se convierten en un revoltijo completamente inutilizable.

20

25

La finalidad de esta invención es proporcionar un método de preparar partículas de polipropileno, pequeñas y substancialmente esféricas, mediante precipitación desde una solución, haciendo uso de condiciones de disolución y de condiciones de precipitación de finidas de una manera precisa. Más específicamente, se ha encontrado que si el polipropileno se disuelve a una temperatura elevada en un disolvente que tiene un parámetro de solubilidad de aproximadamente 6,6 a 10,3 (calorías/cm³)^{1/2}, un momento dipolar de aproximadamente 0 a 1,7 unidades Debye, y un parámetro de enlace de hidrógeno de aproximadamente 0 a 18,7 cm⁻¹ y, después, se enfría reposadamente para llevar a efecto la precipitación, el polímero precipitado estará en forma de partículas esféricas de un diámetro de aproximadamente 1 a 100 micras.

Es bien sabido que el polipropileno cristalino es insoluble a la temperatura ambiente en todos los disolventes conocidos. Sin embargo, a temperaturas elevadas de aproximadamente 120°C y superiores, existen cierto número de materiales en los que éste puede ser disuelto. Estos materiales incluyen hidrocarburos parafínicos, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos halogenados, alcoholes alifáticos, aminas terciarias, e incluso algunos esteres, por ejemplo. Sin embargo, el

5 criterio importante que determina si un material, que es disolvente del polipropileno a cualquier temperatura, será utilizable en esta invención, no es la clase de disolvente a la que éste pertenece, sino su cumplimiento de los tres criterios enunciados aquí en lo que antecede.

10 Los tres parámetros característicos son propiedades conocidas, que se han publicado en la bibliografía química o que son determinables experimentalmente para cualquier disolvente. El parámetro de solubilidad se define como la raíz cuadrada del calor específico de vaporización expresado en (calorías/cm³)^{1/2}. Se calcula mediante la fórmula

15
$$\sqrt{\frac{\text{calor molar de vaporización}}{\text{volumen molar}}}$$

Véase J. Hildebrand y otros, "Regular Solutions", Prentice-Hall, Inc. 1962.

20 El parámetro de enlace de hidrógeno se define como el poder relativo de atracción de protones de diversos disolventes. Se obtiene, midiendo el desplazamiento de la absorción infrarroja del enlace R-O-D, cuando se añade metanol deuterizado al disolvente en cuestión, versus la posición de la absorción del enlace R-O-D en benceno. El parámetro de enlace de hidrógeno se expresa como el 10% de esta diferencia, dado en número

25

ros de onda (cm^{-1}). Véase Crowley y otros, J. Paint Technology 38, número 496, página 269, 1966.

5 El momento dipolar es una propiedad molecular muy conocida, que indica la distribución de cargas eléctricas en una molécula neutra.

Como se ha indicado, los valores de los parámetros anteriores, están publicados para muchos disolventes. Una recopilación de todos estos parámetros para varios disolventes, se puede encontrar en la revista
10 Journal of Paint Technology 38, N° 496, página 269 (1966). Se pueden encontrar otras tablas, como las siguientes:

Parámetro de solubilidad

15 "Compatibility & Solubility" - Ibert Mellan, Ed. Noyes Development Corp., Park Ridge, New Jersey (1968).

H. Burrell, Official Digest of The Federation of Societies for Paint and Varnish Production - 27 N° 369, página 726 (1955)

20 H. Burrell, Official Digest of The Federation of Societies for Paint and Varnish Production - 29 N° 394, página 1159 (1957).

Momentos dipolares

A. L. McLellan - Tables of Dipole Moments - W.H. Freeman & Co. San Francisco, Calif. (1963).

25 Handbook of Chemistry & Physics - Chem. Rubber Co. 48a.

Ed. (1967 - 1968)

Parámetro de enlace de hidrógeno

W. J. Gordy - J. Chem. Physics 7, páginas 93-99, Febrero 1939

5 W. J. Gordy y otros - J. Chem. Physics 8, páginas 170-177, Febrero 1940

W. J. Gordy y otros - J. Chem. Physics 9, páginas 204-214, Marzo 1941

10 Los límites de estos tres parámetros característicos, son muy críticos. El valor de los tres parámetros debe caer dentro de los márgenes anteriormente especificados, con el fin de que el disolvente se comporte satisfactoriamente, proporcionando las partículas deseadas substancialmente esféricas y de un tamaño de partícula
15 la pequeño. Los materiales se disuelven en polipropileno, pero si no cumplen las limitaciones de los parámetros, no formarán un precipitado en partículas o las partículas no serán de forma esférica.

20 La otra limitación crítica sobre el procedimiento es que el enfriamiento debe efectuarse reposadamente. Es decir, sin agitar ni someter de otro modo la solución a ninguna cizalla. Si la solución se somete a cizalla durante el enfriamiento, el polímero forma una masa fibrosa y filamentosa que es inutilizable para la finalidad a
25 que se destinan las partículas.

Además de controlar la forma del precipitado, la invención proporciona una medida de control sobre el tamaño de partícula. Esto se efectúa por medio de la concentración de la solución, del peso molecular del polímero y de la temperatura de disolución. Para cualquier disolvente dado, existe una relación entre estas variables. Por ejemplo, para un disolvente específico, si se mantienen constantes la concentración de la solución y el peso molecular del polímero, el tamaño de partícula variará inversamente a la temperatura de disolución. Para otro disolvente, se observa la misma relación, pero para un nivel diferente de tamaño de partícula.

A medida que el peso molecular aumenta, manteniéndose constantes otras variables, aumenta el tamaño de partícula. Un aumento de la concentración de la solución, provoca una disminución del tamaño de partícula. He aquí que, de nuevo, las relaciones entre las variables son diferentes para disolventes diferentes, pero son fácilmente determinadas mediante experimentación.

La concentración de la solución utilizable se encuentra entre aproximadamente 7,5% y 25%. Por debajo de una concentración de aproximadamente un 7,5%, el polímero no precipita en partículas de forma esférica, sino en forma de grandes glóbulos de forma irregular. En cuanto se refiere a las aplicaciones consideradas

aquí, tales glóbulos no representan ninguna mejora sobre el polipropileno en la forma en que se recupera éste originalmente del sistema de polimerización. El límite superior de concentración de aproximadamente un 25%, es
5 aproximadamente el máximo que puede ser manejado. Por encima de este punto, la viscosidad de la solución aumenta hasta un punto en que el manejo resulta difícil.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos; las partes y los porcentajes están dados
10 en peso, a menos que se indique de otro modo.

Ejemplo 1

2 partes de polipropileno (viscosidad intrínseca 1,7) se cargaron en un recipiente de vidrio de paredes gruesas, provisto de tapa, y se añadieron 18 partes de disolvente para preparar una solución al 10%. Los
15 recipientes se taparon y se calentaron en un baño a temperatura constante, con agitación ocasional, hasta que se obtuvo como resultado una solución homogénea y transparente. Las soluciones transparentes se consiguieron
20 con los disolventes enumerados en la Tabla 1 siguiente. En estos casos, se retiraron las muestras del baño y se dejaron enfriar hasta la temperatura ambiente, sin sacudimientos ni ninguna otra clase de agitación. Una vez
25 alcanzada la temperatura ambiente, se examinaron al microscopio las muestras de polímero que habían precipita

do en cada recipiente. Los resultados de este examen se registran en la Tabla 1.

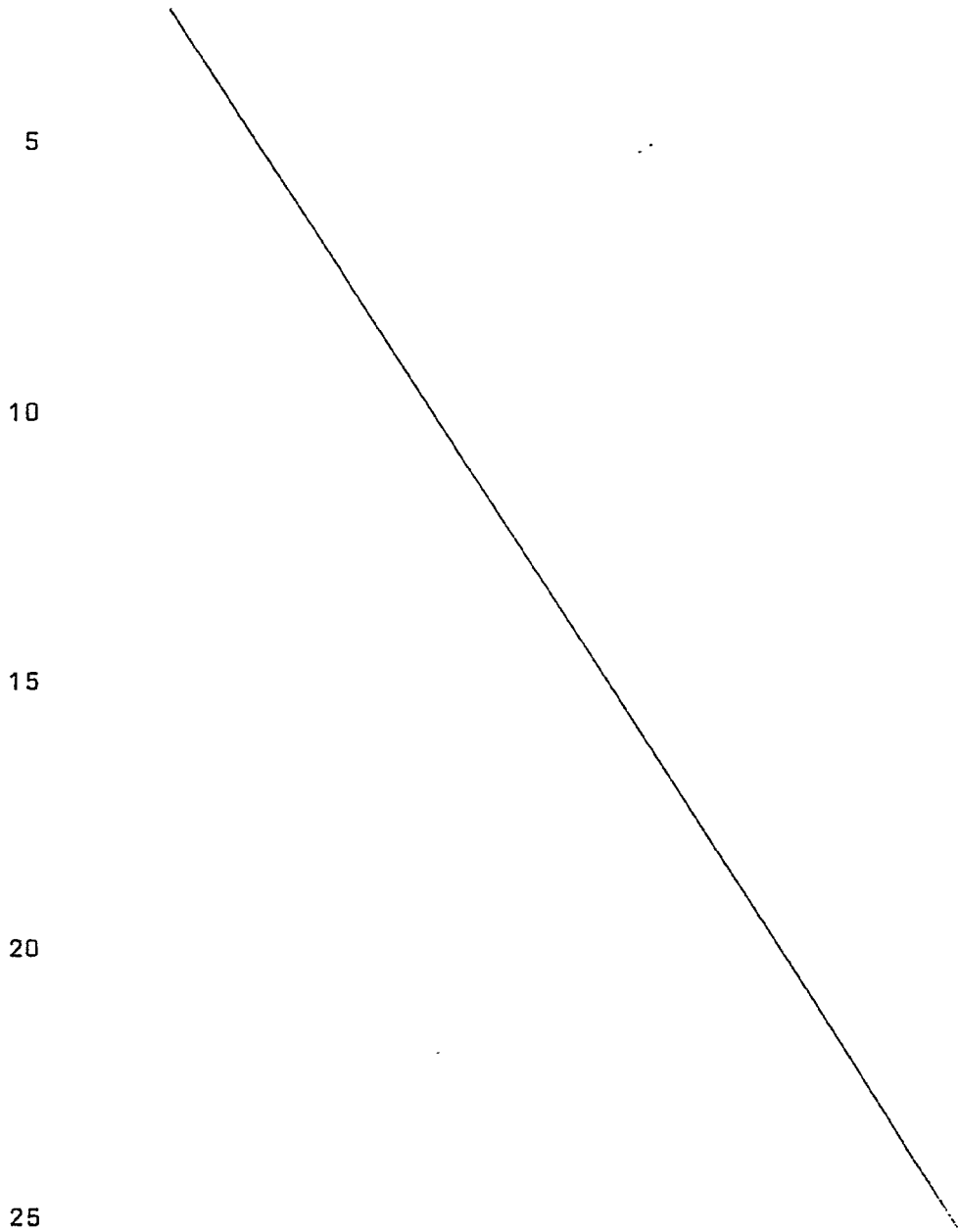


Tabla 1

<u>Disolvente</u>	<u>Parámetro de solubilidad</u>	<u>Momento dipolar</u>	<u>Parámetro de enlace de hidrógeno</u>	<u>Temperatura de disolución</u>	<u>Forma de la partícula</u>	<u>Tamaño de partícula</u>
n-decano	6,6	0	0	160°C.	Esférica	60-70 μ
n-octanol	10,3	1,7	18,7	160°C.	Esférica	10-15 μ
n-hexanol	10,7*	1,7	18,7	160°C.	Aglomerada, fibrosa	-
benzoato de etilo	8,2	2,0*	6,3	150°C.	Masa laminar	-
Clorobenceno	9,5	1,6	1,5	140°C.	Esférica	60-90 μ
Hexadecano	8,0	0	0	150°C.	Esférica	12-40 μ
Ciclohexano	8,2	0	0	130°C.	Esférica	12-18 μ
Xileno (mixto)	8,8	0,4	4,5	130°C.	Esférica	30-70 μ
n-heptano	7,4	0	0	140°C.	Esférica	30-50 μ
tri-n-butilamina	8,7	0,7	21,8*	160°C.	Forma de cacahuete	-

* Este parámetro está fuera del margen utilizable.

Ejemplo 2

Siguiendo esencialmente el mismo procedimiento, a excepción de que las muestras se agitaron continuamente mientras se disolvían, se prepararon soluciones al 10% de polipropileno que tenía una viscosidad intrínseca de 1,7, en tres disolventes diferentes, a una serie de temperaturas, y se enfriaron, a continuación, reposadamente para demostrar el efecto de la temperatura de disolución sobre el tamaño de partícula. Los resultados se registran en la Tabla 2. Todas las partículas eran esencialmente esféricas al observarlas con el microscopio.

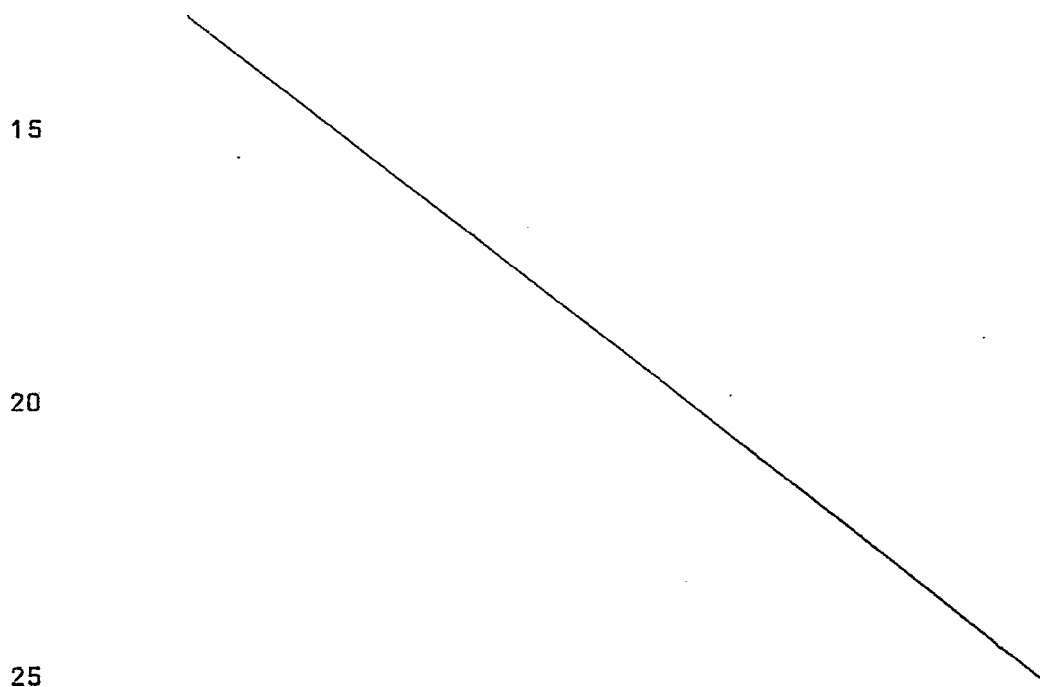


Tabla 2

<u>Disolvente</u>	<u>Temperatura de disolución</u>	<u>Tamaño de partícula</u>
Isopar H ¹	133°C.	3 μ
"	135°C.	4-6 μ
"	138°C.	8-10 μ
"	140°C.	20-30 μ
"	143°C.	40-50 μ
Solvesso 150 ²	130°C.	10-12 μ
"	135°C.	60-90 μ
Xileno (mixto)	125°C.	35-40 μ
"	128°C.	60-70 μ
"	137°C.	75-90 μ

1 - Isopar H - Mezcla de hidrocarburos isoparafínicos,
de margen de ebullición de 180 a 190°C.

Parámetro de solubilidad 7,1

Momento dipolar 0

Parámetro de enlace de hidrógeno 0

2 - Solvesso 150 - Mezcla de hidrocarburos aromáticos,
margen de ebullición de 190 a 210°C.

Parámetro de solubilidad 8,5

Momento dipolar menor de 1,5

Parámetro de enlace de hidrógeno 2,7

Ejemplo 3

En este ejemplo se prepararon una serie de so
luciones al 10% de polipropileno de diferentes niveles
de peso molecular, en Isopar H, a 150°C, y se enfriaron
5 reposadamente como se describe en el Ejemplo 1. Se de-
terminaron los pesos moleculares de estas muestras, mi-
diendo la viscosidad intrínseca y utilizando la correla-
ción entre peso molecular y viscosidad intrínseca (J.
Polymer Science 28, página 135 (1958)). Se obtuvieron
10 como resultado partículas esféricas con un margen de ta-
maño de partícula que aumentaba al aumentar el peso mole-
cular, como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3

<u>Viscosidad intrínseca</u>	<u>Peso molecular del polímero</u>	<u>Tamaño de partícula</u>
1,3	156.000	12-30 μ
1,7	220.000	40-60 μ
2,25	325.000	50-80 μ

Ejemplo 4

Para demostrar el efecto de la concentración
20 de la solución sobre el tamaño de partícula, se prepara-
ron soluciones al 10%, al 12,5% y al 25%, del polipropi-
leno de peso molecular 156.000, en Solvesso 150, a 130°C,
y se precipitaron como se describe en el Ejemplo 1. La
25 Tabla 4 contiene una lista del margen de tamaños de par-

tícula de las partículas esféricas que se obtuvieron como resultado.

Tabla 4

	<u>Concentración</u>	<u>Tamaño de partícula</u>
5	10% 12,5% 25%	15-20 μ 25-40 μ 3-5 μ

Las dispersiones o suspensiones de partículas que resultaron directamente de realizar el procedimiento de la manera descrita en los ejemplos, no son normalmente estables, es decir, las partículas permanecen suspendidas solamente durante un tiempo relativamente corto. Las dispersiones pueden hacerse más estables, mediante la adición de un tensioactivo adecuado, si la aplicación a que se destinan las partículas requiere que éstas queden dispersadas de manera más estable.

Si se desea recuperar las partículas en forma de polvo discontinuo y seco, se prefiere separarlas del disolvente por filtración y lavarlas bien con un disolvente polar, tal como un alcohol, antes de secarlas. Si se omite el lavado con un líquido orgánico polar, las partículas pueden formar grumos compactos al secarlas y estos grumos son difíciles de deshacer por medios mecánicos. Sin embargo, pueden ser dispersados nuevamente en el líquido orgánico original con relativa facilidad. Las partículas lavadas con el disolvente polar for

man grumos mucho menos compactos y son fácilmente des-
hechos mediante medios mecánicos suaves. Por lo tanto,
si se consideran aplicaciones en polvo seco, tales co-
mo recubrimientos en polvo, es muy conveniente el lava-
5 do con el disolvente polar. El líquido de lavado polar
preferido es el metanol, cuando las partículas han si-
do precipitadas desde un diluyente aromático. Con dilu-
yentes alifáticos, se prefieren el alcohol isopropílico
o el etanol. En algunos casos, se pueden utilizar otros
10 disolventes polares, tales como cetonas, éteres u otros
alcoholes.

El método de la invención puede emplearse,
también, para incorporar aditivos, tales como pigmen-
tos, colorantes, plastificantes o estabilizadores, a
15 las partículas de polímero. Por ejemplo, se preparan
fácilmente partículas coloreadas, incorporando a la so-
lución, antes de la operación de precipitación, el co-
lorante o pigmento deseado. Una parte sustancial del
colorante o pigmento queda encapsulada por el polímero
20 que precipita, de tal modo que se obtiene como resulta-
do una mezcla íntima del mismo con el polipropileno.
Las ventajas son claramente evidentes, tanto en térmi-
nos de la uniformidad de los resultados, como de la
economía del procedimiento.

25 En relación con la incorporación de aditivos

a las partículas, el método es altamente ventajoso para la preparación de concentrados de pigmento para utilizarlos en la coloración de objetos extruidos o moldeados. Se pueden incorporar fácilmente concentraciones de pigmento tan elevadas como de un 50%, basadas en el peso del polímero, utilizando el método de la invención. Seguidamente, estos concentrados pueden ser mezclados en seco con una cantidad apropiada de polipropileno no coloreado y el pigmento se dispersará uniformemente por toda la masa del polipropileno durante las subsiguientes operaciones de fabricación.

La incorporación de pigmentos a las partículas pequeñas se ilustra mediante el siguiente ejemplo.

Ejemplo 5

Una torta de prensado, húmeda de agua, de pigmento azul de ftalocianina, se dispersó, utilizando como dispersante un copolímero de polivinilpirrolidona, en una mezcla de Isopar H (véase Ejemplo 2) con isopara finas de bajo punto de ebullición. Esta mezcla se destiló azeotrópicamente mientras se amasaba con arena simultáneamente. Seguidamente, se separaron por filtración el pigmento y la fase orgánica, para obtener una dispersión de pigmento en Isopar H.

La dispersión de pigmento se calentó y se añadió a una solución al 15% de polipropileno en Isopar H,

a 130°C, y se mezcló a fondo mientras se mantenía a 130°C. La mezcla resultante se vertió en cubetas planas de aluminio de 25 mm de profundidad, y se dejó enfriar a la temperatura ambiente sin más agitación. La suspensión o pasta de partículas de polímero pigmentadas se filtró a través de un embudo de placa de vidrio sinterizada, de grano grueso. En el filtrado no se pudo apreciar evidencia alguna de pigmento libre.

La torta de filtración, húmeda de diluyente, se prensó contra un dispositivo tamizador que tenía orificios de un diámetro de aproximadamente 2 mm y, seguidamente, se dejó secar durante la noche a 105°C, en una estufa de tiro forzado calentada con vapor de agua.

Se efectuaron tres de estos ensayos u operaciones, preparando concentrados que tenían, respectivamente, un 25%, un 40% y un 50% de pigmento. Cada uno de éstos, se mezcló en seco con escamas o copos de polipropileno convencionales, de una viscosidad intrínseca de aproximadamente $2,2 \mu$ y se diluyó hasta una concentración de aproximadamente 0,5%. La uniformidad de la dispersión de pigmento y las propiedades físicas de los filamentos hilados a partir de estas composiciones, eran comercialmente satisfactorias.

También se pueden incorporar al polipropileno, por este procedimiento, pigmentos de otros colores.

REIVINDICACIONES

5 1ª.- Un método de preparar polipropileno en
forma de partículas sustancialmente esféricas, de un
diámetro de aproximadamente 1 a 100 micras, que com-
prende preparar una solución homogénea de aproximadamen
te un 10 a un 20% en peso de polipropileno en un mate-
10 rial orgánico normalmente líquido, que es un disolvente
del polipropileno a una temperatura de por lo menos
120°C y que tiene un parámetro de solubilidad de apro-
ximadamente 6,6 a 10,3 (calorías/cm³)^{1/2}, un momento
dipolar de aproximadamente 0 a 1,7 unidades Debye y un
15 parámetro de enlace de hidrógeno de aproximadamente 0
a 18,7 cm⁻¹ y, después, enfriar dicha solución hasta
la temperatura ambiente, en condiciones de quietud.

 2ª.- El método de la reivindicación 1ª, que
incluye la operación adicional de recuperar las partí-
20 culas esféricas desde el material orgánico normalmente
líquido, y lavarlas con un líquido orgánico polar, an-
tes de secarlas.

 3ª.- El método de la reivindicación 1ª, en
que el material orgánico normalmente líquido se selec-
25 ciona de la clase que consiste en hidrocarburos parafí

nicos, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos halogenados, hidrocarburos cicloalifáticos, y alcoholes alifáticos.

5 4ª.- El método de la reivindicación 3ª, que incluye la operación adicional de incorporar un material colorante a la solución de polímero, en una cantidad de hasta aproximadamente un 50% en peso del polímero, antes de enfriar reposadamente la solución.

10 5ª.- Un método de preparar polipropileno. Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid,

25 MAR. 1975

15

P.A.

Alberto de Eizaburu
For Poder.

