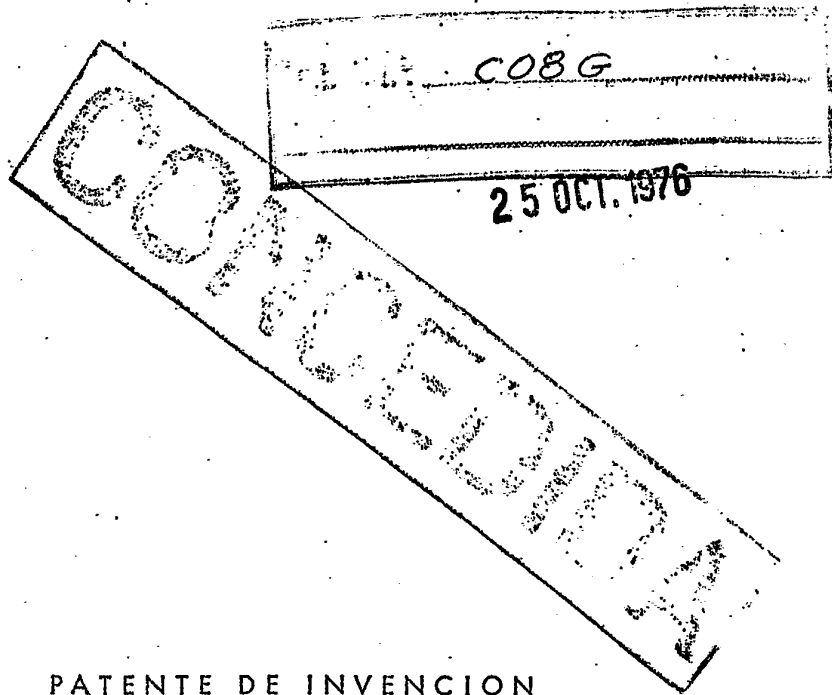


438711



PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para todo el territorio nacional, a favor del Patronato de Investigación Científica y Técnica "Juan de la Cierva" del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, con domicilio en Calle de Serrano, 150, Madrid. (Inventores : D. Roberto - Sastre Muñoz, D. José Luis Acosta Luque, Dña. Fernanda Gonzalez García y D. José - Fontán Yanes), por un "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE NUEVAS RESINAS FOTODEGRADABLES, según la siguiente

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a la formulación de resinas de poliolefinas y poliestireno fotodegradables, las cuales bajo la acción de la luz solar o bien radiaciones U.V., sufren una serie de roturas en su cadena principal que hacen disminuir progresivamente su peso molecular, hasta niveles en los cuales el ataque por microorganismos es factible.

En general, los agentes ambientales, ciertos agentes químicos, altas temperaturas etc., conducen a la disminución del peso molecular de los materiales plásticos y consiguientemente de sus propiedades, de forma irreversible.

10 Este fenómeno a todas luces indeseable, ha motivado el desarrollo de gran número de agentes estabilizantes, los cuales al ser añadidos a los plásticos más comunes, aumentan considerablemente su resistencia a los agentes anteriormente citados.

15 Sin embargo, hoy en día el problema de la degradación de los plásticos ha tomado un nuevo interés desde el punto de vista de su utilización controlada, alcanzando dicha aplicación una notable significación social, fundamentalmente por su posible contri
bución a solucionar el problema de la eliminación de las resinas sintéticas de las basuras y desperdicios.

20 La presencia de resinas sintéticas o plásticos en las basuras urbanas e industriales, aunque presenta serios problemas de eliminación, puede ser llevada a cabo de diferentes maneras, tal como incineración o pirólisis. Sin embargo, su presencia en las basu
ras y desperdicios salvajes está contribuyendo notablemente a un proceso de degradación del paisaje y por tanto del medio ambiente.

25 Existen en la actualidad diversas patentes extranjeras que utilizan compuestos metálicos y organo-metálicos de los elementos de transición, de marcada acción degra
dativa sobre las resinas sintéticas a las que han sido añadidos, debido a su naturaleza prooxidante. Sin embargo, su utilización crea nuevos problemas, tales como: baja compatibi
lidad con la resina; notable disminución de la estabilidad térmica de las formulaciones ob
tenidas; fuertes coloraciones de las formulaciones resultantes, que las incapacita para determinadas aplicaciones; elevada toxicidad, que los elimina de las aplicaciones en las
30 cuales han de estar en contacto con alimentos (principalmente envases y embalajes) y por último, algunos de estos compuestos tiene precios elevados que aumentan el coste de las resinas sintéticas.

35 Nosotros hemos encontrado que la combinación de diferentes resinas sintéticas con derivados benzoínicos y/o derivados furoínicos presenta gran actividad en la degradación de poliolefinas. Dicha actividad puede ser incrementada por aumento de la con
centración de dichos derivados y/o por la incorporación de sensibilizadores de tipo qui
nónico (como por ejemplo benzoquinona, duroquinona, antraquinona, cloranil, etc.) y ce
tónico aromático, (como por ejemplo benzofenona, benzilfenona, acetofenona, laurila

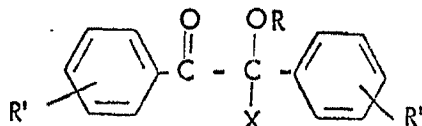
cetofenona, etc.).

Así pues el objeto de la presente patente trata sobre el procedimiento de -
preparación de formulaciones resultantes de la combinación de al menos:

- A) una poliolefina y/o poliestireno
- B) un aditivo fotosensible

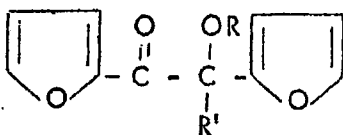
Entre los aditivos más eficaces al fin propuesto, hay que distinguir dos gran
des grupos:

1º) Derivados benzóínicos de fórmula general:



siendo R y R' indistintamente un átomo de hidrogeno, un radical alquílico lineal o ramifi-
cado o un radical aromático y sus posibles combinaciones.

2º) Derivados furoínicos de fórmula general:



presentando R y R' las mismas características que en el grupo B-1º anteriormente descrito.

Algunos de estos productos existen en el mercado y los otros son fácilmente
sintetizables, al mismo tiempo que la mayoría de los mismos son incoloros y no están pro-
hibidos por su toxicidad en las normas internacionales al respecto.

Asimismo, la cantidad del compuesto B) a adicionar no es crítica, en tanto
no afecte de forma apreciable a las propiedades físicas de la resina, bien en su tratamien-
to en máquina o bien en el material una vez transformado. Por lo tanto, la cantidad del
compuesto B) a adicionar puede ser variada en un amplio intervalo, que viene determina-
do por la compatibilidad con el polímero y por el grado de fotodegradación que se quiera
conseguir. La cantidad de componente B debe ser siempre mayor que el 0,01% en peso
del componente A.

El mecanismo a través del cual transcurre la fotodegradación, hemos compro-
bado que es principalmente debido a la formación de radicales libres a partir de la fotodos-
composición del compuesto B). Dichos radicales abstraen hidrógenos de las cadenas del polí-
mero, creando nuevos radicales que por el concurso del oxígeno atmosférico y las radia-

70 ciones ultravioleta, dan lugar a peróxidos e hidroperóxidos, cuya descomposición conduce a roturas de los enlaces carbono-carbono.

Otra notable ventaja que presentan las resinas preparadas según el presente procedimiento, es su buena estabilidad bajo la luz en interiores de viviendas y locales, bien sea la iluminación artificial o bien sea la iluminación natural que pasa a través de los cristales de ventanas. Así pues para que se inicie el proceso de fotodegradación apreciablemente, la resina o transformado de la resina, deben estar expuestos directamente a la acción de las radiaciones naturales.

75 Con el fin de ilustrar el invento y hacerlo más comprensible se dan a continuación varios ejemplos de composiciones, sin que los mismos supongan caracter limitativo.

80 Ejemplo 1

Se mezclan 100 partes en peso de un poliestireno comercial de peso molecular 230.515 y 0,1 partes en peso de benzoina, disolviendo la mezcla en cloroformo o en benceno. A partir de la disolución se obtienen películas de 0.02 mm. de espesor. Esta película se expone durante 6 horas bajo las radiaciones de una lámpara de mercurio en una unidad de irradiación Ceast, siguiendo la norma ASTM D 795-65T y UNI 4818. Al cabo de este tiempo, el poliestireno irradiado con el aditivo es de 168.100, mientras que el poliestireno sin benzoina necesita 96 horas para alcanzar ese peso molecular.

85 Para mayores tiempos de irradiación, el peso molecular sigue disminuyendo, llegandose al cabo de aproximadamente 72 horas a hacerse tan quebradiza la película con aditivo, que por simple contacto se convierte en un material pulverulento.

Ejemplo 2

Se parte de un polipropileno comercial el cual lleva de origen diferentes aditivos tales como: estearato cálcico (0,5%) y tiodiuronato dilaurico (0,3%).

95 Sobre 100 partes en peso del anteriormente citado polipropileno se añaden 0.1 partes en peso de benzoina y 0,1 partes en peso de antraquinona disueltos en etanol. Se evapora el alcohol a vacío y el polvo resultante se pasa por una extrusora a 220-235°C. El producto extruido se prensa entre platos calientes (195°C) hasta conseguir placas de 0,05 mm. de espesor. Dichas placas se exponen a una unidad de irradiación Xenotest junto con placas de polipropileno testigo sin aditivo alguno. A intervalos determinados de tiempo se van sacando las placas con y sin aditivos fotosensibilizadores y se someten a di-

ferentes ensayos mecánicos.

105 Se observa por ejemplo, que mientras las placas que contienen la mezcla de benzoina-antraquinona alcanzan el punto de fragilidad a las 83 horas de irradiación, las placas que no contienen dichos aditivos tardan en alcanzarlo 248 horas de irradiación.

Para periodos de irradiación superiores las placas se vuelven tan quebradizas que se convierten en polvo.

Ejemplo 3

110. A partir de una mezcla idéntica a la descrita en el ejemplo 1, se le adiciona 0,1 partes en peso de furoina. Las películas obtenidas de espesor 0,02 mm., se exponen durante 227 horas a irradiación en un Spectrotest con radiaciones ultravioleta de diferente longitud de onda pero de igual intensidad. Las variaciones observadas en el peso molecular en función de la longitud de onda, quedan expresadas en la tabla I.

115 Como se puede observar, para longitudes de onda superiores a 313 mm. el efecto fotodegradativo es mínimo. Ello es demostrativo de la estabilidad de estas formulaciones frente a las longitudes de onda presentes en las iluminaciones de interiores de viviendas y edificios.

TABLA I

120 Variación en el peso molecular de un poliestireno comercial con un 0,1% en peso de furoina en función de la longitud de onda de irradiación después de 227 horas en Spectrotest.

<u>LONGITUD DE ONDA</u>	<u>PESO MOLECULAR</u>
SIN IRRADIAR -----	230.515
294 -----	89.260
310 -----	105.700
324 -----	126.700
335 -----	138.600
350 -----	153.300
365 -----	180.900

130 Ejemplo 4

Se mezclan 100 partes en peso de un polietileno comercial de baja densidad con un peso molecular de 31.700, 0,5 partes en peso de benzoina y 0,2 partes en peso de cloranil. La mezcla se disuelve en xileno. A partir de la disolución se obtiene una película

135

la de 0,05 mm. de espesor. Esta película se somete a irradiación siguiendo la técnica descrita en el ejemplo 1. Al cabo de 275 horas de irradiación el peso molecular es de 2.600, siendo la película tan quebradiza que se convierte en polvo.

REIVINDICACIONES

140

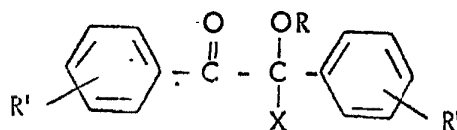
Se reivindica como de nueva y propia invención la propiedad y explotación exclusiva de:

1) "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE NUEVAS RESINAS FOTODEGRADABLES", caracterizado porque utiliza:

A) Una poliolefina y/o poliestireno

145

B) Un benzoinderivado como componente fotoquímicamente activo, que es el inductor de la fotodegradación de la resina, de fórmula general:



150

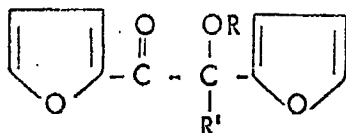
En la cual R y R' representan indistintamente un átomo de hidrógeno, un radical alquílico lineal o ramificado, un radical aromático, y sus combinaciones.

2) "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE NUEVAS RESINAS FOTODEGRADABLES", caracterizado porque utiliza:

A) Una poliolefina y/o poliestireno

155

B) Un furoin-derivado como componente fotoquímicamente activo, que es el inductor de la fotodegradación de la resina, de fórmula general:



160

En la cual R y R' pueden ser indistintamente un átomo de hidrógeno, un radical alquílico lineal o ramificado, un radical aromático, y sus posibles combinaciones.

3) "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE NUEVAS RESINAS FOTODEGRADABLES", según reivindicaciones 1 y 2, y caracterizado porque utiliza además de los componentes A) y B) detallados en las mismas, al menos, un sensibilizador de radiaciones ultravioleta, especialmente derivados de tipo quinónico, tales como: benzoquinona,

165

duroquinona, antraquinona y cloranil.

4) "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE NUEVAS RESINAS FOTODEGRADABLES, según reivindicaciones 1, 2 y 3, y caracterizado porque utiliza además de los componentes A) y B) detallados en las mismas, al menos un sensibilizador de radiaciones ultravioleta, especialmente derivados cetónicos aromáticos, tales como: benzofenona, benzoilbenzofenona, acetofenona y laurilacetofenona.

170

5) "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE NUEVAS RESINAS FOTODEGRADABLES", según reivindicaciones 1, 2, 3 y 4, y caracterizado además porque las mismas contienen el aditivo B), en cantidades superiores al 0,01% en peso, referido al componente A).

175

6) "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE NUEVAS RESINAS FOTODEGRADABLES", tal y como se describe en el cuerpo de esta memoria y reivindicaciones que consta de 7 páginas por una sola cara.

Madrid, 19 de Junio de 1.975

Juan Álvarez