

Hoechst Fw 2623

256632

256632



P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de:

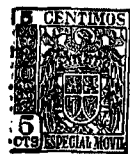
FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormalis Meister Lucius
& Brünig, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M)
- Hoechst (República Federal Alemana), por:
"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CUERPOS MOLDEADOS PARTIEN
DO DE POLIOLEFINAS".

Memoria descriptiva

Es sabido que, partiendo de polietileno de alta densidad
(0,93 - 0,98) - como el que, por ejemplo, se obtiene por cono
cidos procedimientos de baja presión (procedimientos Ziegler
y Phillips) - pueden fabricarse cuerpos moldeados, por ejemplo
5 cubos, palanganas, botellas, tubos y revestimientos de cables.

En tales cuerpos moldeados, siempre que se fabriquen par
tiendo de polietileno de alta densidad y de peso molecular re
lativamente bajo, se observa la desventajosa característica de
que son más sensibles a la corrosión por grietas de tensión y
10 al envejecimiento térmico que el polietileno de elevada densidad

256632



15 y más alto peso molecular, revelando una menor resistencia al im-
pacto de probetas entalladas. Por otra parte, en muchos casos se
desea e incluso se necesita, para facilitar la fabricación de
cuerpos moldeados, el empleo de un producto de bajo peso molecu-
lar. Además, se trata de aumentar todavía más la resistencia, en
20 sí ya buena, al impacto de probetas entalladas y la elevada resis-
tencia de los polietilenos de elevado peso molecular y de alta
densidad a la corrosión por grietas de tensión, para satisfacer
las exigencias, en parte muy elevadas, que tienen que satisfacer
por ejemplo los revestimientos de cables.

Además, se trata de obtener un material de elevada resisten-
cia al impacto de probetas entalladas porque un tal material, se-
gún enseña la experiencia, suministra también hojas de elevada re-
sistencia al desgarre y de una buena resistencia a la continua-
25 ción del desgarre.

Ahora bien, se ha comprobado que el polietileno de un campo
de fusión de cristalitas comprendido entre 126° y 136° C y de una
densidad comprendida entre 0,93 y 0,98 puede ser mejorado añadien-
dole al polietileno, antes de su conformación, copolímeros amor-
30 fos de etileno y de sus homólogos superiores, preferiblemente los
que tienen de 3 a 18 átomos de C, como buteno-(1), metilpenteno-
(1), penteno-(1), hexeno-(1), 5,5-dimetilhexeno-(1), octadeceno-
(1), 4-fenilbuteno-(1), vinilciclohexeno. Con la mezcla de poli-
merizados según la invención se obtienen una mejor resistencia
35 a la corrosión por grietas de tensión y una mejor resistencia al
impacto de probetas entalladas.

La relación molar en % entre el etileno y los homólogos
más elevados con 3 a 18 átomos de C en los copolímeros puede os-
cilar, dentro de amplios límites, entre 90 a 30 para el etileno
40 y 10 a 70 para los homólogos superiores, encontrándose preferible

256632



45 mente en 80 - 40 para el etileno y 20 - 60 para los homólogos superiores. Los copolímeros amorfos de esta composición son comparables, en su aspecto y consistencia, con un caucho natural sin vulcanizar, poseyendo como éste cierto grado de capacidad de regresión.

50 Los copolímeros amorfos que tienen que agregarse, mezclando, dentro de unos límites comprendidos entre el 2 y 50%, referido a la mezcla total, se obtienen por copolimerización de etileno y de sus homólogos superiores, como propeno y buteno-(1), preferiblemente mediante contactos de Ziegler obtenidos partiendo de compuestos aluminorgánicos y compuestos de los elementos de los grupos IV A a VIII A del Sistema Periódico de Elementos. El polietileno del campo de fusión de cristalitas comprendido entre 126 y 136°C y de elevada densidad, es decir de una densidad comprendida entre 0,93 y 0,98, es obtenido también, preferiblemente, por
55 el procedimiento de polimerización a baja presión de Ziegler, descrito en Raff-Allison, Polyethylene (1956), pág. 72 - 81.

60 Naturalmente, es posible mezclar con el polietileno de alta densidad también copolímeros amorfos de etileno y mezclas de homólogos superiores, pudiéndose emplear por ejemplo, al lado de buteno-(1), también propileno en la copolimerización. Para estos polímeros triples de etileno/propileno/buteno-(1), es ventajoso que la relación molar en porcentaje sea de 50 a 80 para el etileno, de 2 a 48 para el propileno y de 2 a 48 para el buteno-(1). Además,
65 es posible mezclar también copolímeros amorfos de etileno y propileno con el polietileno, siendo la relación molar en porcentajes, entre el etileno y el propileno, de 67 a 30 para el etileno y de 33 a 70 para el propileno.

70 Los copolímeros amorfos, debido a su estructura químicamente similar al polietileno, son perfectamente compatibles con polieti

256632



leno de alta densidad, pudiéndose por tanto mezclar con éste en una relación cualquiera. Por consiguiente, es posible fabricar con tales mezclas cuerpos moldeados, como cubos, palanganas, botellas, tubos, revestimientos de cables, hojas, perfiles, etc. provistos de propiedades variables dentro de amplios límites.

75

Sin embargo, se emplean con preferencia mezclas con un 5 - 30% de copolímero para no modificar demasiado la dureza y rigidez de los cuerpos moldeados, que se requiere en la mayoría de los casos además de la elevada resistencia al impacto de probetas entalladas y resistencia a la corrosión por grietas de tensión.

80

La mezcla del polietileno con los copolímeros amorfos puede verificarse de manera conocida, por ejemplo, en un rodillo de mezcla o en una máquina de extrusión antes de la granulación, o también pueden mezclarse antes de la precipitación de los polímeros las soluciones obtenidas durante la polimerización.

85

Ejemplo 1

Se mezclan durante 6 minutos, a 160° C, en un dispositivo de rodillo, 95 partes en peso de polietileno de una densidad de 0,964 y de una viscosidad específica reducida de 1,6 medida a 135° C en una solución al 0,1% de decahidronaftalina en un viscosímetro Ubbelohde I, con 5 partes en peso de un copolímero amorfo en el cual se ha introducido por polimerización un 60% molar de etileno y un 40% molar de propileno. Se granula la hoja sacada del rodillo y enfriada y se prensa en una prensa de pisos a 160° C, inicialmente bajo presión de contacto, en una placa de 1 mm de espesor. Al enfriar, se eleva la presión a 120 Kg/cm².

90

95

Unas tiras de 50 por 10 mm, separadas por estampación de dicha hoja, se rompen al ser dobladas de 180° sólo después de un almacenamiento de 23 días en el armario de calentamiento a 110° C (ensayo de fragilidad) "brittle test". Unos cuerpos de ensayo

100

256632



fabricados en igualdad de condiciones con el mismo polietileno, pero sin adición del copolimero amorfo, se rompieron ya a los 9 días al ser sometidos al mismo tratamiento.

105 En unas placas prensadas fabricadas con la misma mezcla y en
igualdad de condiciones, de un espesor de 3 mm, se recortaron
unos cuerpos de ensayo para determinar la resistencia al impac
to de probetas entalladas según DIN 53453. Dicha resistencia
fue determinada en 4,8 cmkg/cm² a -20° C. Unos cuerpos de ensayo
del mismo polietileno puro de elevada densidad revelaron una re
110 sistencia de sólo 2,2 cmkg/cm².

Ejemplo 2

Se obtuvo de la manera descrita en el Ejemplo 1 una mezcla
constituida por 90 partes en peso de polietileno de una densidad
de 0,963 y de una viscosidad específica reducida de 1,7 (medida
115 a 135° C en una solución de decahidronaftalina al 0,1%) y de 10
partes en peso de un copolimero amorfo constituido por un 48%
molar de etileno y un 52% molar de propileno, que tiene una vis
cosidad específica reducida de 2,1 y una dureza defométrica de
700 (medida según DIN 53514). Con la mezcla se prensaron placas
120 de un espesor de 1 y respectivamente 3 mm y se separaron por es
tampación cuerpos de ensayo. Para el ensayo de la corrosión por
grietas de tensión se recortaron de la placa de 3 mm de espesor
5 cuerpos de ensayo de 40 por 13 mm, se doblaron cada uno en el
centro de 180°, transversalmente con respecto al eje longitudi
125 nal, y se sujetaron así uno al lado de otro en una barra doblada
en forma de U, cuyos lados estaban a una distancia recíproca de
unos 12 mm. Las barras con los cuerpos de ensayo introducidos fue
ron metidas en una solución acuosa al 1%, de 60° C, de un emul
gente como por ejemplo éter glicólico de nonilfenol (ensayo de
130 Bell).

La Tabla 1 muestra los resultados de medición en comparación



256632

Tabla 2

165	Mezclas de polietileno con Copolimero de etileno/propileno no 65/35	Polietileno				
		5%	10%	15%	20%	
	Densidad	0,963	0,963	0,958	0,952	0,950
	VER	1,7	1,8	1,9	2,0	2,0
170	Valor i_5 ASTM D 1238-52T	18,9	15,3	12,5	10,8	9,6
	Tiempo de fragilidad en días (brittle test)	3	7	16	16	16
	Ensayo de Bell en horas	6 - 8	6 - 8	6 - 8	9 - 11	9 - 11
175	Punto de fusión de cristalitas & C	129-132	128-131	128-131	128-131	129-133
	Dureza Shore D	67	67	65	63	61
180	Tensión límite de flexión con una flecha de 6 mm kg/cm ² DIN 53452	465	383	314	293	263
	Resistencia a la tracción kg/cm ²	323	299	254	225	211
	% de alargamiento con fuerza máxima	12	12	12	12	12
185	Resistencia al desgarro kg/cm ²	114	153	143	151	134
	Alargamiento de rotura	101	386	378	496	470
190	Dureza a la presión de bola DIN 573 02					
	10"	654	518	444	426	378
	60"	552	433	369	357	318
	Resistencia al impacto de probetas entalladas cmkg/ cm ² a -20° C DIN 53453	2,9	3,2	6,0	8,8	12,0
195	tg $\alpha \times 10^{-4}$ DIN 53483	7	7	7	7	7

Ejemplo 4

Se obtuvieron, de la manera descrita en el Ejemplo 1, mezclas de polietileno de una densidad de 0,963 y de una viscosidad especí

256632



200 fica reducida de 1,7 con cantidades variables de un copolímero amorfo constituido por un 80% molar de etileno y un 20% molar de buteno-(1), que tiene una dureza defométrica de 600 y una viscosidad específica reducida de 1,7. Con las mezclas se prensaron placas de 1 y respectivamente 3 mm de espesor y se estamparon cuerpos de ensayo. La Tabla 3 muestra los valores de medición obtenidos.

205 Tabla 3

Mezclas de polietileno con un
2% 5% 10% 25% 50%
de copolímero de etileno/buteno 80/20

	2%	5%	10%	25%	50%	
Densidad	0,964	0,961	0,957	0,941	0,916	
210 VER	1,7	1,8	1,7	1,7	1,7	
Valor i_5 ASTM D 1238-52T	18,9	18,2	17,5	16,2	12,7	
Tiempo de fragilidad en días (brittle test)	3	5 - 6	13	3	1	
215 Ensayo de Bell en horas	4 - 5	4 - 5	7 - 13	23 - 25	54 - 68	
Punto de fusión de cristalitas \pm C	130-133	130-132	130-132	130-131	129-131	
Dureza Shore D	69	68	66	58	40	
220 Tensión límite de flexión con una flecha de 6 mm kg/cm ² DIN 53452	425	391	326	208	-	
Resistencia a la tracción kg/cm ²	321	301	-	-	69	
225 % de alargamiento con fuerza máxima	12	12	-	-	18	
Resistencia al desgarre kg/cm ²	157	166	267	160	57	
Alargamiento de rotura	62	64	10	10	164	
230 Dureza a la presión de bola kg/cm ² DIN 57302	10" 60"	625 515	553 463	461 383	281 235	112 90



256632

235	Resistencia al impacto de probetas entalladas a -20º C cmkg/cm ² DIN 53453	2,4	3,2	6,5	sin rotura	sinrotura
	tg σ' x10 ⁻⁴ DIN 53483	7	8	7	8	10

Ejemplo 5

240 Se obtiene, de la manera descrita en el Ejemplo 1, una mezcla constituida por 80 partes en peso de polietileno de una densidad de 0,945 y de una viscosidad reducida de 1,9 y 20 partes en peso de un copolímero amorfo constituido por 70% molar de etileno, 29,6% molar de propileno y 0,4% molar de buteno-(1). Con esta mez

245 cla se prensa, en las condiciones del Ejemplo 1, una placa de 3 mm de espesor. En probetas entalladas, estampadas para la determi nación de la resistencia al impacto según DIN 534 53 no se produ jo a -20º rotura alguna en la determinación de dicha resistencia.

250 Unos cuerpos de ensayo, medidos a titulo de comparación, de polietileno puro de alta densidad revelaron sólo una resistencia de 2,5 cmkg/cm² a -20º.

En el ensayo de Bell, los cuerpos de ensayo resistieron 430 horas, mientras que las barras de ensayo, producidas sin adición con el mismo polietileno, se rompieron ya a las 23 horas.

255 Ejemplo 6

Se obtuvieron, de la manera descrita en el Ejemplo 1, mezclas constituidas por polietileno de una densidad de 0,963 y de una viscosidad específica reducida de 1,7 con cantidades variables de un copolímero amorfo constituido por un 73% molar de etileno, un 20% molar de propileno y 7% molar de buteno-(1), que tiene una dureza defométrica de 2200 y una viscosidad específica reducida de 3,9. Con las mezclas se prensaron placas de un espesor de 1 respectivamente 3 mm y se estamparon cuerpos de ensayo. La Tabla



256632

265

4 muestra los valores de medición obtenidos en comparación con el polietileno

Tabla 4

270

Mezclas de polietileno con

Polietileno	2%	5%	10%	25%
-------------	----	----	-----	-----

copolímero de etileno/propileno/buteno

73/20/7

VER	1,7	1,7	1,7	1,9	2,1
Valor i_5 ASTM D 1238-52T	18,9	16,1	14,0	14,0	-
275 Tiempo de fragilidad en días (brittle test)	3	8	13	13	13
Ensayo de Bell en horas	6 - 8	8 - 9,5	8 - 9,5	10-14	28-30
280 Punto de fusión de cristalitas a C	129-132	129-132	128-130	127-130	130-131
Resistencia a la tracción kg/cm ²	323	323	289	235	171
% de alargamiento con fuerza máxima	12	12	12	12	12
285 Resistencia al impacto de probetas entalladas a -20° C cm kg/cm ² DIN 53453	2,9	3,1	3,7	9,3	28,8

REIVINDICACIONES

290

1). Procedimiento para la obtención de cuerpos moldeados partiendo de poliolefinas, cuyo campo de fusión de cristalitas está comprendido entre 126° y 136° y la densidad entre 0,93 y 0,98 con un 2 - 50%, referido a la mezcla total, de copolímeros amorfos de etileno y de sus homólogos superiores con 3 - 18 átomos de C, los copolímeros siendo obtenidos mediante catalizadores de Ziegler partiendo de compuestos alúminoorgánicos y de compues

295

256632



tos de los elementos de los Grupos 4º A a 8º A del Sistema Periódico de Mendelejeff.

300 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que con el polietileno se mezclan copolímeros constituidos en un 90-30 por ciento de mol de etileno y en un 10-70 por ciento de mol de los homólogos superiores.

305 3). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que los copolímeros están constituidos en un 67-30 por ciento de mol de etileno y en un 33-70 por ciento de mol de propileno.

310 4). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que los copolímeros están constituidos en un 50-80 por ciento de mol de etileno, en un 2-48 por ciento de mol de propileno y en un 2-48 por ciento de mol de buteno-1.

5). PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CUERPOS MOLDEADOS PARTIENDO DE POLIOLEFINAS.

Esta Memoria consta de once hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 17 de Marzo de 1960