

P.- 22.879

A 64.101
Case 6938 IRH (AMS)



277872

5 SEP 1962

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

formulada el 1 de Junio de 1.962, con el núm. 277.872

en

E S P A Ñ A

por DIEZ años

a nombre de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Bartlesville, Oklahoma, Estados Unidos de América, por:

"UN METODO PARA PREPARAR UN MATERIAL DE CAUCHO ISOCOLEFINICO"

La presente invención se refiere a mezclas de polímeros isocolefínicos cauchoides o gomosos (elastoméricos) y de polímeros etilénicos cristalinos, y a un método de hacerlas.

5 Cuando los copolímeros de isocolefinas y dienos conjugados se modifican con polímeros etilénicos usuales, se mejoran algo las propiedades físicas de la mezcla sin perturbar la reacción de curación del polímero, quedando la mezcla curada exenta de glutinosidad, y reduciéndose su hinchabilidad en disolventes. Al hablar de "polímeros eti

10

277872



lénicos usuales" en esta Memoria descriptiva, se quiere -
hacer referencia a los polímeros y copolímeros de etileno
obtenidos por procedimientos de polimerización con altas
temperaturas y presiones, que dan productos de cristali-
5 dad relativamente reducida. Tales mezclas de polímeros de
etileno usuales y copolímeros de isocolefinas y dienos con
jugados tienen tendencia a "ceder" durante las operacio-
nes de tratamiento previas a la vulcanización. El término
de "ceder" hace referencia a un estirado o alargamiento -
10 inébedo de las láminas o tiras del material polimérico -
durante la manipulación o la fabricación de artículos. El
estirado desigual que se produce bajo esfuerzos da lugar
a la formación de zonas delgadas y, por tanto, áreas de -
debilidad en el producto final. Si bien tales mezclas de
15 polietileno usuales presentan algunas ventajas a este res-
pecto, en relación con los copolímeros simples de isocole-
finas y dienos conjugados, es a perfeccionar aún más las
materias primas elastoméricas de tipo isocolefínico sin cu-
rar, reduciendo su tendencia a ceder y su fluencia en --
20 frío, a lo que tiende esta invención.

Conforme a la presente invención, se habilita un pre-
parado de polietileno y de un copolímero de isocolefinas y
dienes conjugados, en el cual el polímero etilénico tiene
una densidad de al menos 0,94 y una cristalinidad de al -
25 menos 80%, teniendo dicho preparado una mayor resistencia
a ceder, y mejores características de rigidez y de manipu-
lación en el estado sin curar.

Los copolímeros de isocolefinas y dienos conjugados
son mezclados con un polímero de etileno altamente crista-
30 lino. De modo sorprendente, se produce una disminución --

277872



5 muy importante en la tendencia de la mezcla a ceder, en comparación con las mezclas de estos polímeros y del polietileno usual. La deformación por este concepto se mide suspendiendo una muestra por un extremo y anotando el aumento de longitud, o fluencia en frío, a intervalos. Las características de refuerzo del material y las características de manipulación de las materias en crudo o sin curar se mejoran también apreciablemente.

10 Por consiguiente, es objeto de la invención producir nuevas mezclas de polímeros de etileno altamente cristalinos y copolímeros de isocolefinas y dienos conjugados, que presentan mucho mejor rigidez y menor tendencia a ceder. Otro objeto es crear un método de hacer tales mezclas. Otro objeto consiste en preparados rígidos de isocolefinas y dienos conjugados que tienen mejores características de manipulación en crudo o sin curar. Otros varios objetos, ventajas y características de la invención se irán desprendiendo de la descripción detallada que sigue.

15 La invención reside en copolímeros de isocolefinas y dienos conjugados mezclados con polímeros de etileno de una cristalinidad de al menos 80% a 25°C, una densidad de al menos 0,94 (gramos por centímetro cúbico) a 25°C y un punto de ablandamiento de al menos 121°C. La mejora en características de flecha o a ceder es considerablemente más evidente cuando el polímero de etileno tiene características comprendidas dentro de límites más restringidos, esto es, una cristalinidad de al menos 90% a 25°C, una densidad de al menos 0,955 a 25°C, y un punto de ablandamiento de al menos 124,4°C. La cristalinidad, tal como aquí se emplea, es determinada por resonancia magnética

20

25

30

277872



nuclear. El punto de ablandamiento se determina por un método adaptado del de Karrer, Davis y Dieterich, Industrial and Engineering Chemistry, edición de Analítica, 2, pág. 96 (1930). De preferencia y para mayor ventaja, este último grupo más restringido de polímeros de etileno se caracteriza por insaturación vinílica trans-interna y/o terminal, para distinguirla de la insaturación vinílica ramificada, característica de los polímeros de etileno usuales.

Los polímeros de etileno aplicables en la invención son el polietileno y los copolímeros de etileno con olefinas acíclicas, de preferencia 1-olefinas, que contienen hasta 8 átomos de carbono; olefinas acíclicas que pueden estar presentes en proporciones de hasta 10% en peso, basado en el total del preparado. Son ejemplos concretos de tales copolímeros los de etileno con propileno, 1-buteno, 2-buteno y 1-octeno.

Los polímeros etilénicos más altamente cristalinos, de una cristalinidad de al menos 90% a 25°C, pueden obtenerse por polimerización de etileno, o de etileno y un comonomero del tipo arriba indicado, en presencia de un catalizador de óxido de cromo, en el cual una parte del cromo se halla en estado hexavalente. El óxido de cromo se asocia, para mayor ventaja, con al menos un óxido poroso, o una mezcla de dos o más óxidos, elegidos de entre el grupo que comprende la sílice, alúmina, circonita y dióxido de torio, siendo sumamente ventajosa para el trabajo a escala comercial uno a base de sílice y alúmina. La polimerización puede tener lugar a una temperatura comprendida entre 66°C y 232°C, una velocidad espacial horaria de líquido de 0,1 a 20, y una presión suficiente para mantener

277872



una fase líquida en la cual la reacción se realiza en presencia de un disolvente. Estas presiones pueden variar entre los límites de 7 a 50 kg/cm² o más.

5 Son adecuados como disolventes las parafinas y/o cicloparafinas con 3 a 12 átomos de carbono, que sean relativamente inertes, no perjudiciales, y líquidas en las condiciones de reacción. Como ejemplos concretos de disolventes adecuados se citan el propano, isobutano, pentano normal, isopentano, isooctano, ciclohexano y metilciclohexano.

10 Puede obtenerse una decidida mejora de características de flecha y manipulación con polímeros de etileno de la composición antes mencionada, que tengan una densidad de al menos 0,94 a 25°C y una cristalinidad de al menos 80% a 25°C, y la mejora es especialmente acentuada con el polímero catalizado con óxido de cromo antes citado con detalle. Además de los polímeros de etileno preparados en presencia de un catalizador que contiene óxido de cromo, pueden obtenerse asimismo polímeros adecuados polimerizando etileno solo o en unión de hasta un 10% de olefinas acíclicas que contengan hasta 8 átomos de carbono, en presencia de un número de sistemas catalizadores, que de preferencia comprenden como componente un derivado organometálico. Tales preparados catalizadores pueden tener dos o más componentes, siendo uno de ellos un compuesto organometálico, un hidruro metálico o un metal del grupo I, II o III, y el otro componente un compuesto de un metal de los grupos IV a VI. Con algunos de los sistemas de dos componentes que acaban de citarse, puede emplearse ventajosamente como tercer componente del catalizador un haluro or

277872



gánico de 30 o menos átomos de carbono por molécula, o un haluro metálico.

Son ejemplos concretos de sistemas catalizadores -- adecuados los siguientes:

5 (a) trialquilos de aluminio como, por ejemplo, trietilaluminio o triisobutilaluminio, y los haluros de metales tetravalentes del tipo representado por el tetracloruro de titanio;

10 (b) un haluro orgánico (como el bromuro de etilo), un haluro inorgánico del grupo IV (como el tetracloruro de titanio) y un metal de poca valencia, elegido de entre el grupo que comprende los metales alcalinos, berilio, magnesio, cinc, cadmio, mercurio, aluminio, galio, indio y telurio; por ejemplo: magnesio, bromuro de etilo y tetracloruro de titanio, como tales o con la adición del aluminio metálico;

15 (c) un haluro del grupo IV como, por ejemplo, el tetracloruro de titanio, y un metal de poca valencia de los designados en (b) como, por ejemplo, el sodio o el magnesio;

20 (d) una mezcla de hidruro de titanio y un compuesto organometálico del que sirve de ejemplo un haluro de alquilaluminio, esto es, una mezcla de hidruro de titanio y sesquicloruro de etilaluminio;

25 (e) una mezcla de un compuesto elegido de entre los óxidos de molibdeno, molibdatos de metal alcalino y molibdatos amónicos, y un compuesto organometálico o haluro organometálico de los que sirven de ejemplo el triisobutilaluminio o dicloruro de isobutilaluminio;

30 (f) un haluro de cromo y al menos uno de los si--

277872

5 SEP.



güentes: (1) un hidruro metálico o un compuesto organometálico, como el trietilaluminio, (2) un haluro organometálico como el cloruro de dietilaluminio, y (3) una mezcla de un haluro orgánico y un metal como, por ejemplo, el cloruro de cromilo, el bromuro de etilo y el magnesio;

(g) (1) un derivado de titanio, tal como un éster, (2) un hidruro complejo y (3) un haluro de aluminio; por ejemplo, titanato de tetrabutilo, hidruro de litio-aluminio y cloruro de aluminio;

(h) (1) un haluro de titanio, circonio, hafnio o germanio, (2) un hidruro elegido de entre el grupo que comprende hidruros de aluminio, galio, indio y talio y complejos de dichos hidruros con hidruros de metales alcalinos, y (3) un haluro orgánico; por ejemplo, tetracloruro de titanio, hidruro de aluminio-litio y bromuro de etilo.

Las proporciones en que entran los componentes del sistema catalizador arriba indicado pueden variar entre amplios límites, siendo apropiadas en muchos casos las de partes equimolares de los componentes.

La reacción de polimerización puede efectuarse a una temperatura de polimerización de -157°C a $+260^{\circ}\text{C}$ en presencia de un disolvente tal como un hidrocarburo cíclico o acíclico saturado o un hidrocarburo aromático, por ejemplo, pentano, hexano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno y similares, con presión suficiente para mantener la mezcla de reacción esencialmente en fase líquida. En el trabajo comercial se mantienen de ordinario presiones de 2 a 34 ate (atmósferas efectivas o manométricas).

Los polímeros de etileno antes mencionados pueden -

277872



tener pesos moleculares comprendidos entre 5000 y 2 millones o más, determinado por elevación del punto de ebullición para los materiales de menor peso molecular, o por el método de Staudinger para los de mayor peso molecular.

5 Ahora bien, se prefiere emplear polímeros de etileno de un peso molecular comprendido aproximadamente entre 20.000 y 500.000.

10 El polímero de etileno se incorpora al copolímero de isocolefinas y dienos conjugados en proporción de 1,0 a 20 partes en peso por cada 100 partes del material de isocolefinas y dienos conjugados. Se tiene una máxima mejora en la fluencia lenta cuando la proporción de polímero de etileno está comprendida entre 2 y 11 partes en peso por cada 100 partes en peso del copolímero de isocolefinas y dienos conjugados.

15 Las isocolefinas aplicables son el isobutileno, y las olefinas alifáticas de cadena ramificada que contienen hasta 8 átomos de carbono. Estas isocolefinas se copolimerizan con 1 a 40 partes en peso de un dieno conjugado que contiene hasta 6 átomos de carbono. Son ejemplos concretos de olefinas apropiadas de cadena ramificada el isobutileno, isopenteno e isooctano, mientras los ejemplos concretos de dienos conjugados son el butadieno, 2-metil-20 -1,3-butadieno o isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno y 1,3-hexadieno.

25 Los métodos de preparación de tales polímeros son ya conocidos. Por ejemplo, la isocolefina y el dieno conjugado pueden mezclarse con un diluyente refrigerante tal como propano o etileno líquido, u otro líquido inerte de 30 bajo punto de congelación, en la proporción de 100 a 500

277872



partes, o bien con un diluyente tal como el cloruro de --
etilo o de metilo en la proporción de 50 a 300 partes en
unión de un refrigerante tal como dióxido de carbono sólido. Con el etileno líquido como refrigerante puede mante-
5 nerse en la mezcla una temperatura de aproximadamente --
--58°C. Con dióxido de carbono sólido como refrigerante,--
es posible mantener una temperatura de aproximadamente --
--78°C.

A continuación se polimeriza la mezcla por adición,
10 a la superficie de la mixtura rápidamente agitada, de una
atmización de una solución de cloruro de aluminio en un
haluro alquílico tal como cloruro de etilo o de metilo, o
en disulfuro de carbono. La polimerización progresa rápi-
damente hasta producir el polímero deseado, que tiene un
15 peso molecular que oscila entre 15.000 y 150.000 o más, y
un índice de yodo comprendido entre 1 y 40 ó 50, siendo --
el margen preferible el comprendido entre 4 y 9, aun cuan-
do el margen preferido puede variar según la cantidad y el
carácter del polímero de etileno con el cual haya de mez-
20 clarse.

Una vez que la polimerización ha progresado hasta --
la etapa deseada, se apaga o corta rápidamente la reacción,
por conveniencia, añadiendo un compuestos oxigenado tal --
como un alcohol o una cetona, o un material alcalino tal
25 como amoníaco, una amina o un hidróxido de metal alcalino.
A continuación se recupera el polímero, se le calienta a
la temperatura ambiente y se le lava en el molino con --
agua para separar todo indicio del catalizador apagado y
de sus productos de división.

30 Los preparados de este invento se hacen mezclando --

277872



los componentes poliméricos por un medio cualquiera apropiado, tal como en un mezclador de Banbury o en un molino de rodillos. Un método adecuado consiste en poner la goma de butilo primero en el molino de rodillos y añadir luego el polímero de etileno en unión de los ingredientes de preparación deseados. En general, una temperatura de unos 148°C es lo bastante elevada para moler los preparados, y en muchos casos resultan adecuadas temperaturas -- más bajas. Puede emplearse para la molturación o mezcla -- cualquier temperatura hasta de unos 148°C, con la que se obtenga una mezcla homogénea de los materiales.

Ejemplo I

Se polimerizó etileno en proceso continuo utilizando un recipiente de reacción de 75 litros provisto de agitador. La polimerización se efectuó en presencia de un catalizador de óxido de cromo, sílice y alúmina que contenía de 2,3 a 2,5% de cromo como óxido de cromo. El disolvente empleado fué el ciclohexano, y se echó en el recipiente de reacción a la temperatura ambiente. Las condiciones de reacción y la velocidad de producción fueron -- las siguientes:

	Velocidad de alimentación de etileno, kg/h	3,7
	Velocidad de alimentación de ciclohexano, kg/h	23,5
25	Concentración de polímero en el recipiente de reacción, % en peso	8
	Tiempo de residencia, horas	2,02
	Temperatura, °C	135 - 140
	Presión, atmósferas efectivas	28,5
30	Velocidad de producción, kg/hora	1,8 - 2

277872



El producto, del cual se habían separado el catalizador y el disolvente, tenía las siguientes propiedades:

	Materia volátil, % en peso	0,17
	Cenizas, % en peso	0,014
5	Punto de ablandamiento, °C	125,6 ± 1
	Peso específico a la temperatura ambiente (25°C), g/cm ³	0,964
	Índice de fusión (1)	0,632
	Peso molecular (por el índice de fusión)	42.400
	Al moldeo por inyección: (2)	
10	Resistencia a la tracción, kg/cm ²	384
	Alargamiento, %	23
	Al moldeo por compresión: (3)	
	Resistencia a la tracción, kg/cm ²	316
	Alargamiento, %	14
15	Resistencia al choque (impacto), Izod, muesca, pies.lbs/pulgada (4)	2,49
	Id. id. id. id., m.kg/cm	0,136
	Deformación al calor, °C (5)	71,7
	Rigidez, kg/cm ² (6)	10.900
20	Cristalinidad a 25°C, %	92 ± 2
	(1) ASTM D 1238-52T	
	(2) ASTM D 638-52T	
	(3) ASTM D 412-51T	
	(4) ASTM D 256-47T	
25	(5) ASTM D 648-45T	
	(6) ASTM D 747-50	

Se tomarón cantidades variables de (a) el polietileno altamente cristalino arriba indicado, y (b) un polietileno comercial (el DYNH de la casa Bakelite), de una

277872



crystalinidad de aproximadamente 65% a 25°C, y se mezclaron con goma de butilo (GR-I-17), haciéndose luego los preparados. Se preparó asimismo una muestra de goma butílica de igual manera, utilizándola como control. Las fórmulas fueron las siguientes:

	<u>Partes en peso</u>
5	GR-I-17 (1) 100
	Negro de humo (Phalblack A) (2) 50
	Polietileno 0, 1, 2,5, 5, 10
10	Cera de parafina 1
	Oxido de cinc 5
	Acido esteárico 1
	Aceite Forum 40 (3) 20
	Azufre 1
15	Captax (4) 0,5
	Tuads (5) 1
20	(1) Copolímero de isobutileno-isopreno de 60 Mooney (ML-4) con insaturación media (1,48% de insaturación), que contiene una proporción principal de isobutileno.
	(2) Negro de horno de extrusión rápida
	(3) Aceite de tratamiento de hidrocarburos de petróleo de extracción directa, refinado.
	(4) 2-mercaptobenzotiazol
25	(5) Disulfuro de tetrametiltiuream.

Se sacaron muestras por extrusión a 138°C, utilizando una matriz redonda de 4,8 mm. Las muestras, de 100 centímetros de longitud, se suspendieron de un extremo inmediatamente después de la extrusión y se midió a interva-

277872



los su aumento de longitud, o fluencia en frío. Estas operaciones se realizaron a la temperatura ambiente, de alrededor de 27°C. Se obtuvieron los siguientes resultados -- (tomadas las lecturas en cm):

277872



Tiempo horas	Control	Longitud de la muestra, cm	
		Folietileno muy cristalino, p/ caucho (1)	Folietileno poco cristalino, p/ caucho (1)
1	105,5	104,2 103,0 101,2 100,4	104,0 103,4 103,0 101,3
2	108,2	106,0 104,5 101,5 100,5	105,5 104,5 104,0 101,5
3	110,7	107,4 105,5 101,7 100,7	107,7 106,1 105,3 102,5
4	113,2	109,1 106,5 101,8 100,8	109,6 107,8 106,6 102,6
6	117,5	112,1 108,2 102,5 101,0	113,0 110,9 109,1 103,3
8	122,7	115,6 109,9 103,0 101,1	116,5 114,0 111,2 103,9
10	Rompíó	117,8 111,1 103,4 101,2	119,2 116,7 112,4 104,3
18		125,1 114,5 104,3 101,4	Rompíó Rompió 117,1 105,6
30		Rompíó 117,7 105,0 101,6	Rompíó 106,7
48		120,4 105,8 101,8	107,2
66		123,1 105,9 102,0	107,7
72		123,6 106,2 102,1	108,0

(1) p/ caucho = partes en peso por cada 100 partes de goma

277872



Estos datos demuestran que el polietileno muy cristalino es mucho más eficaz, como agente reforzante en materia prima de tubo butílico, que el polietileno usual.

5 En los materiales del ejemplo I se determinaron -- otras propiedades físicas. Se obtuvieron datos Mooney de mezcla, de chamuscado y de extrusión (matriz de Garvey), en muestras sin curar. Otras muestras fueron curadas durante 30 minutos a 152,8°C. Los resultados fueron los siguientes:

211012



Chamuscado a 138°C

Extrusión en matriz de Garvey a 138°C

Elasti- cidad (%)	Duración a flexión		Dureza Shore	MS-1 $\frac{1}{2}$ Prepa- rado a 100°C	Mooney mínimo	Minutos elevación 5 puntos	Extrusión en matriz de Garvey a 138°C	
	(II)	(I)					cm/min.	g/min.
67,0	6,2		51	26,5	24	14,5	128,5	80,5
65,8	4,3		50	27,5	25	15	114,0	78
65,3	3,1		51	26	24,5	14,5	120,3	79
64,1	4,3		56	29	25	15,5	114,0	76,2
62,8	5,7		59	34,5	24,5	16	96,1	69,5
66,3	3,5		51	26	25,5	15	124,8	82,2
66,1	4,1		52	27,5	26,5	15	113,8	81,2
65,2	3,7		52,5	26	24,5	15,5	124,8	80,8
64,9	7,4		55	27	24,5	15,5	114,7	79,5
69,6	1,9		52,5					
67,8	2,0		52,5					
67,8	1,8		53,5					
65,9	2,0		57,5					
63,8	3,0		61					
69,5	1,9		52,5					
68,4	1,8		53,5					
67,9	1,7		54,5					
66,8	3,1		57,5					

Poli- etileno muy cris- talino (p. caucho)	Poli- etileno poco cris- talino (p. caucho)	Fija- ción a la compre- sión (%)	a 26,7°C			93,3°C	
			Módulo a 300% (kg/cm ²)	Resist. tracción (kg/cm ²)	Alarga- miento (%)	Resist. máxima tracción (kg/cm ²)	ΔT_2
-	-	20,0	43,0	121,8	680	43,0	23,4
1	-	19,3	41,5	128,7	700	43,0	25,2
2,5	-	20,3	43,0	124,6	690	43,0	24,7
5	-	20,4	44,3	129,5	705	48,6	26,4
10	-	20,4	47,5	130,3	710	50,7	28,1
-	1	18,7	40,1	126,7	705	49,3	24,4
-	2,5	19,4	40,4	133,0	730	47,9	24,4
-	5	19,8	40,8	120,4	700	42,2	24,9
-	10	21,5	44,0	122,4	700	39,4	25,7
<u>Madurado en estufa, 24 horas a 100°C:</u>							
-	-		50,8	113,3	605		21,5
1	-		49,3	112,4	620		22,5
2,5	-		51,0	119,5	640		21,3
5	-		52,9	116,0	625		23,4
10	-		57,8	112,0	600		25,5
-	1		36,6	119,5	650		21,1
-	2,5		46,5	114,4	620		21,1
-	5		46,5	110,0	620		21,7
-	10		51,3	112,0	620		22,7

(1) Miles de flexiones hasta el fallo.

277872



Estos datos demuestran que la importante mejora obtenida en la tendencia a ceder, o fluencia lenta, no vino acompañada de menoscabo en otras propiedades físicas.

Ejemplo II

5

Se tomó polietileno altamente cristalino (92±2% de cristalinidad a 25°C, 0,96 de densidad, 125,6 ± 1°C de punto de ablandamiento) y se mezcló con un copolímero de isobutileno-isopreno conocido como goma butílica, haciendo los preparados conforme a la fórmula que se cita en el ejemplo I. Se hizo asimismo una muestra de control utilizando la goma butílica sola. En muestras sin curar se determinaron los datos Mooney de mezcla, chamuscado y extrusión. Se midió la deformación por fluencia lenta en muestras de 63,5 centímetros de longitud, varias horas después de la extrusión. Otras muestras fueron curadas a 152,8°C durante 30 minutos, determinándose sus propiedades físicas. Los resultados fueron los siguientes:

10

15

Polietileno altamente cristalino, p^o caucho

C	1,0	2,5	5,0	10,0
---	-----	-----	-----	------

Muestras sin envejecer:

Fluencia a 72 horas, % (1)

Fijación a la compresión, %

Módulo a 300%, kg/cm², 27°C

Resistencia a la tracción, kg/cm², 27°C

Alargamiento, %, 27°C

Resist. máx. tracción, kg/cm², 93,3°C

Δ T₉₀C

Elasticidad, %

Duración a flexión, miles de flexiones hasta fallo

Dureza Shore

Fermeabilidad (2)

Mooney preparado, MS 1½

Chemuscado a 138°C:

Mooney mínimo

Elevación 5 puntos

	11,5	10,5	6,0	4,5	0
	18,8	19,0	18,5	19,3	19,2
	40,8	39,4	40,8	41,5	45,7
	132	130,7	136	140,7	138
	680	695	705	725	700
	47,9	49,2	62,0	55,6	67,8
	26,2	26,2	25,8	26,3	29,4
	64,5	63,4	65,4	65,7	64,1
	4,3	3,6	3,8	4,0	5,7
	44	44,5	46	47	50
	62	59	76	71	62
	26	26,5	27	26	29
	29	29	30	28,5	28
	16	16	17	17,5	18

277872



(Continuación)

Poliétileno altamente cristalino, M. caucho

0 1.0 2.5 5.0 10.0

Extrusión a 121°C:

Matriz Garvey,

cm/min.

g/min.

Índice (5)

103,5	111	111	111,5	70 (3)
77,0	78,0	77,3	74,3	45,0
11+	12-	12-	11+	5-

Matriz redonda,

cm/min.

g/min.

184	208	207	186,5	153,5 (4)
69,6	70,0	69,0	65,6	45,6

(1) Basada en el aumento de longitud durante 72 horas, de una muestra extruida (sin curar) de 4,8 mm de diámetro, sostenida por un extremo y dejada colgar libremente.

(2) cm³ H₂/m²/día/cm espesor de placa a 0°C y una atmósfera de diferencia de presión.

(3) Vuelta a pasar a 138°C: 101,6 cm/min., 69 g/min., índice 12-

(4) Vuelta a pasar a 138°C: 202 cm/min., 71,6 g/min., O₂ fluencia

(5) Índice de matriz Garvey adaptado del método de Garvey, Whitlock y Freese, Industrial and Engineering Chemistry, 34, págs. 1309-12 (1942), utilizando evaluaciones de superficie, ángulo y borde que hacen un índice máximo de 12.

277872

5



Ejemplo II (continuación)

Poliétileno altamente cristalino, p. caucho

	0	1,0	2,5	5,0	10,0
Envejecido a estufa, 24 horas a 100°C:					
Módulo a 300%, kg/cm ² , 27°C	46,5	47,1	48,5	46,5	51,4
Resistencia a la tracción, kg/cm ² , 27°C	122	111	120,5	104,8	119,6
Alargamiento, %, 27°C	645	590	620	565	630
$\Delta T_{10}C$	24,4	23,4	24,4	24,4	26,6
Elasticidad, %	66,6	67,0	65,2	65,2	63,4
Duración a flexión, miles de flexiones hasta fallo	2,7	3,3	2,6	2,3	3,5
Dureza Shore	45	46	47	49	53

277872

277872



277872



El ensayo de fluencia o tendencia a ceder dió una -
insistente mejora en fluencia en frío, y el examen visual
del material en tubo indicó que la adición de polietileno
altamente cristalino era beneficiosa para las propiedades
de manipulación del preparado de goma butílica sin curar.
5 La extrusión del preparado que contenía 10 partes de polie-
tileno altamente cristalino resultó satisfactoria aumentan-
do la temperatura a 138°C. La permeabilidad no fué afecta-
da por la adición del polietileno.

10

Ejemplo III

Se polimerizó etileno de la manera expuesta en el -
ejemplo I, salvo en que el catalizador empleado es una --
mezcla a partes iguales de trietilaluminio y tetracloruro
de titanio. Del polietileno resultante se mezclan 10 par-
tes con 100 partes del copolímero de isobutileno-isopreno
15 del ejemplo I, en un molino de rodillos. La mezcla resul-
tante presenta una apreciable mejora en el porcentaje de
fluencia al cabo de 72 horas de haber suspendido por un ex-
tremo y dejado colgar libremente una muestra de 6,4 mm de
20 diámetro extruída y sin curar. Otras propiedades físicas
de la mezcla son esencialmente iguales a las de la mezcla
de un polietileno usual con el copolímero de isobutileno-
isopreno.

25

Si bien la invención se ha descrito en relación con
unas formas de realización de la misma actualmente prefe-
ridas, se sobrentiende que esta descripción debe tomarse
como meramente ilustrativa y no limitativa de aquella.



N O T A

277872

5 Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Introdcción, por DIEZ años, son los siguientes:

10 1.- Un método para preparar un material de caucho isocolefinico, caracterizado porque se mezcla un copolímero de dieno conjugado e isocolefina con un polímero de etileno que tiene una densidad de por lo menos 0,94 y una cristalinidad de por lo menos 80%.

15 2.- Un método de acuerdo con el punto 1, caracterizado por el hecho de que se mezclan de 1 a 20 partes en peso de dicho polímero de etileno, con 100 partes en peso de dicho copolímero.

20 3.- Un método de acuerdo con los puntos 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que dicho polímero de etileno es polietileno o un copolímero que ha sido formado a partir de etileno y una olefina aciclica que contiene hasta 8 átomos de carbono.

4.- Un método de acuerdo con los puntos 1, 2 ó 3, caracterizado por el hecho de que dicho copolímero isocolefinico comprende un copolímero de isobutileno e isopreno.

25 5.- Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 4, caracterizado porque dicha mezcla se realiza en un mezclador de Banbury.

6.- Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 4, caracterizado porque dicha mezcla se realiza en una amasadora de rodillos, a una temperatura de 149°C.

30 7.- Un método para preparar un material de caucho -



277872

isocolefinico.

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

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

5

Madrid,

5 SEP. 1962

Alberto de Elzaburu
Por Poder