

~~279670~~

278874



29

29 SEP. 1962

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

PATENTE D E INVENCION

formulada el 3 de Julio de 1.962, con el Número 278.874

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de THE DOW CHEMICAL COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Midland, Michigan, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA COMPOSICION POLIMERA"

---

El presente invento que es el resultado de las investigaciones realizadas por James M. Broz, se refiere a mezclas de polipropileno mejoradas.

5 Se ha propuesto mejorar la resistencia al impacto del polipropileno incorporándole materiales cauchoides. Tales mejoramientos de la resistencia al impacto del poli-propileno pueden lograrse hasta alcanzar varios grados con diversos cauchos. Sin embargo, según sean la naturaleza del caucho y las proporciones de los materiales cauchoides o elastómeros, que se agreguen al polipropileno, hay  
10 otras propiedades físicas importantes del polipropileno que resultan



desfavorablemente influidas por la presencia de los materiales cau-  
choides. La pérdida en las propiedades generales destacará más a me-  
dida que vaya aumentando la proporción del material agregado. Así,  
pues, las propiedades físicas generales y la utilidad de los artí-  
culos dependerá en gran parte de la eficacia del material cauchoi-  
de en el mejoramiento de la resistencia al impacto y particularmen-  
te de la resistencia al impacto a baja temperatura del polipropile-  
no.

El polipropileno per se es un material relativamente rígido,  
que, a no ser por su fragilidad a baja temperatura, sería excelente-  
mente adecuado para la producción de varios artículos cuya utilidad  
depende de la rigidez estructural del material. Esta rigidez, que  
puede medirse por el módulo elástico de tensión, se pierde por lo  
menos en parte, o se reduce de manera sustancial, mediante la incor-  
poración de los materiales cauchoides.

Resulta sorprendente haber encontrado ahora que el módulo elas-  
tico de tensión resulta mucho menos afectado y su disminución depen-  
de mucho menos del incremento de la proporción del material cauchoi-  
de, o elastómero en las mezclas de caucho-polipropileno, que contie-  
nen de acuerdo con el invento, como componente cauchoide o elástó-  
mero, un elastómero o caucho butadieno estereoespecífico que se ca-  
racteriza por un contenido intermedio de enlaces que tienen una con-  
figuración cis-1,4. Las ventajas que acaban de mencionarse se obtie-  
nen únicamente con los elastómeros de butadieno estereoespecíficos  
que tienen el contenido intermedio mencionado y, para fines prácti-  
cos, un contenido comprendido entre aproximadamente 30 por ciento  
y aproximadamente 60 por ciento de enlaces cis-1,4.

Resulta sorprendente e inesperado el hecho de que se puede  
mejorar notablemente la resistencia al impacto de polipropileno, y  
particularmente la resistencia al impacto de baja temperatura, a -

28 SEP 1962



temperatura de 0°C o inferior, sin disminuir excesivamente el módulo elástico de tensión. Según sean las propiedades físicas iniciales del polipropileno usado y el incremento en la resistencia al impacto que se desee, pueden emplearse varias cantidades del

5 elástomero estereo-específico de butadieno hasta llegar a una proporción que alcanza 40 por ciento en peso de la composición final. Se cuenta en general el mejoramiento óptimo de la resistencia al impacto a baja temperatura acoplado con la mínima disminución del

10 módulo elástico de tensión, en las composiciones en las que el componente elastómero comprende de 5 por ciento a 25 por ciento en peso de la composición o mezcla total. La combinación óptima de resistencia al impacto y módulo elástico de tensión se consigue si el elastómero de polibutadieno estereoespecífico contiene entre 32

15 por ciento, aproximadamente, y 35 por ciento, aproximadamente, de enlaces de butadieno que tienen configuración cis-1,4. Este elastómero particular se prefiere también a causa de que es fácilmente asequible y por su eficacia general notable.

El empleo de los cauchos estereo-específicos que tienen el contenido intermedio de enlaces con la configuración cis-1,4, tiene la ventaja adicional de que disminuye mucho la tendencia a la

20 formación de gel en las mezclas, y las composiciones finales tienen menor tendencia a hacerse pegajosas. Las películas y envolturas y otros artículos extruídos a partir de las mezclas del presente invento son suaves y no presentan la superficie de textura áspera que se ha venido observando en la mayoría de las mezclas de

25 caucho-polipropileno utilizadas hasta ahora.

El polipropileno adecuado para uso en las composiciones de este invento incluye los materiales plásticos normalmente sólidos que tienen pesos moleculares comprendidos entre 5.000 y 500.000, especialmente entre 100.000 y 300.000, aproximadamente. Las calidades

30

278874



corrientes que se encuentran asequibles en el comercio que son - sustancialmente isotácticas y adecuadas para moldeo, extrusión y calandrado y otros procedimientos de formado análogos, pueden emplearse en el presente invento con la máxima ventaja.

5            Los polímeros cauchoides o elástomeros de butadieno que se usan en mezcla íntima con polipropileno para dar las composiciones del presente invento son homopolímeros, lineales, amorfos, de butadieno. Cuando se polimeriza butadieno, los monómeros pueden unirse entre sí por adición, 1,2 o por adición 1,4, formando así la  
10 configuración cis o la configuración trans. Los elastómeros esteres-específicos, obtenidos de esta manera y conteniendo estos tres tipos de enlaces son excelentemente adecuados como componente del presente invento, a condición de que contengan desde, aproximadamente, 30 por ciento a 60 por ciento de los enlaces de la configuración  
15 cis-1,4. Preferiblemente, de 40 por ciento a 70 por ciento de los enlaces, aproximadamente, son de la configuración trans-1,4 y de 0,1 por ciento o menos a 10 por ciento, aproximadamente, son enlaces vinílicos. En una realización preferida de este invento, se emplea un caucho de polibutadieno que tenga más de 90 por ciento  
20 de adición 1,4 y no más de 8 por ciento de estructura vinílica, - constituyendo la configuración cis-1,4 aproximadamente 32 por ciento de los enlaces del polímero. Los materiales de caucho de homopolibutadieno particulares empleados para los fines de este invento tienen viscosidades Monney comprendidas entre aproximadamente 1 y  
25 aproximadamente 140, preferiblemente entre 4 y 85, y especialmente entre 10 y 70, medida a 100°C.

Las mezclas de este invento pueden contener de 60 por ciento a 98 por ciento de polipropileno, y de 2 por ciento a 40 por ciento del homopolibutadieno cauchoides arriba definido.

30            La composición del polipropileno con el caucho puede hacerse

278374



por malaxado amasado, molienda u otro tipo de mezclado íntimo de los ingredientes en cualquier orden conveniente, en las proporciones que se deseen, por ejemplo, mezclando los materiales en un mezclador de tipo Banbury, o en mezclador externo tal como un molino de rodillos de cara abierta para formar composiciones íntimamente mezcladas.

Como ya se ha dicho, las mezclas de este invento tienen resistencias al impacto grandemente mejoradas con relación al polipropileno solo. Se ha encontrado además que las mezclas de este invento tienen resistencias al impacto mejoradas con respecto a mezclas de polipropileno con cantidades análogas de otros cauchos, por ejemplo, butil-caucho o caucho estireno-butadieno. Una ventaja particular de la composición del presente invento es que el módulo elástico de tensión de la composición no resulta desfavorablemente afectado, de modo que la composición puede usarse para muchas aplicaciones. Por ejemplo, para que sea adecuada para uso estructuralmente en artículos tales como tanques, maletas y botellas grandes, un material tiene que ser de tal rigidez que el artículo conserve su forma y ofrezca resistencia sustancial a las fuerzas de tensión. La composición del presente invento proporciona las propiedades necesarias.

Las mezclas del presente invento pueden contener aditivos tales como cargas, colorantes, pigmentos, antioxidantes, estabilizadores y análogos y pueden convertirse en artículos manufacturados útiles tal como películas, hojas, varillas, maletas, tanques, juguetes, bandejas para cubos de hielo, matamoscas, cajas de verduras, etc. por las técnicas de fabricación corrientes incluyendo moldeo por compresión e inyección, calandrado y extrusión.

En toda esta Memoria descriptiva, las partes y porcentajes se entienden que se refieren a peso, a no ser que se especifique

78874



otra cosa.

Ejemplo I

5 Se mezclan 90 partes de polipropileno y 10 partes de caucho  
 polibutadieno en seco, en un mezclador de conos gemelos. El po-  
 lipropileno es un polímero isotáctico que tiene una densidad de  
 0,904 gramos por centímetro cúbico, un índice de fusión de 3,7,  
 una viscosidad intrínseca de 2,2, y una resistencia al tracción  
 10 de 352 kg./cm<sup>2</sup>. El polibutadieno es un homopolímero de butadieno  
 estereo-regulado que tiene entre 32 por ciento y 35 por ciento de  
 configuración cis-1,4, aproximadamente 7,5 por ciento de estructu-  
 ra vinílica, teniendo el resto de los enlaces configuración trans-  
 1,4. Este caucho tiene una viscosidad Mooney de 40 medida a 100°C.

15 La mezcla seca se carga en un extrusor de hélice simple que  
 tiene un diámetro de cañón interior de 8,9 cm. y está provisto de  
 una cabeza de mezclado y una matriz de formación de varillas. El  
 extrusor se calienta con aceite caliente y se mantiene a una tem-  
 peratura de 220°C. y la hélice se hace girar a una velocidad de 40  
 revoluciones por minuto. El producto extruido, que es una mezcla  
 20 íntima de homopolibutadieno estereo-regulado y polipropileno, se gra-  
 nula y se recoge.

25 La mezcla se moldea por inyección dándole la forma de probe-  
 tas de acuerdo con la norma ASTM D 638-58T, y, cuando se ensaya a  
 una velocidad de cruceta de 12,7 cm. por minuto, se encuentra que  
 tiene un módulo elástico de tensión de 136 kg./cm<sup>2</sup>. El módulo elás-  
 tico de tensión se obtiene midiendo la pendiente de la porción lí-  
 neal inicial de la curva esfuerzo-de formación. Cuando se ensaya  
 de la manera que se describe en ASTM D 256-56, la composición de  
 este Ejemplo tiene una resistencia de impacto de corte Izod de -  
 30 15,3 kilogramos centímetro por 2,5 centímetros, **27887.4** 35,4



kilogramo-centímetro por 2,5 centímetros a temperatura ambiente (22 ° C). La composición de este Ejemplo se ensaya también, en cuanto a resistencia al impacto, por la técnica de caída de dardo de acuerdo con el procedimiento descrito por Henno Keskkula y Joseph W. Norton Jr. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 2. nº 6, páginas 289 a 296 (1956) y se encuentra que tiene una resistencia al impacto de 59,3 kilogram-centímetro a -17,7°C.

En cambio, muestras preparadas totalmente con el polipropileno usado en el Ejemplo I y ensayadas de la manera descrita allí se ha encontrado que tienen un módulo elástico de tensión de - - 13.600 kg./cm<sup>2</sup>, una resistencia al impacto de corte Izod a temperatura ambiente de 11,7 kilogramo-centímetro por 2,5 centímetros y 5,93 kilogramo-centímetro por 2,5 centímetros a -17,7°C., y una resistencia al impacto de caída de dardo a -17,7°C. de menos de 2,76 kilogramo-centímetros.

Ejemplos II a VII

Se mezclan poliproleno y homopolibutadieno, ambos con las características descritas en el ejemplo I para estos materiales a excepción de que en los Ejemplos VI y VII el caucho tenía una viscosidad Mooney de 35 (medida a 100°C), usando equipo y técnicas análogos a los empleados en el Ejemplo I para producir mezclas que tienen las composiciones que se dan en la Tabla a continuación, junto con las propiedades de estas composiciones.

278874

T A B L A

Ejemplo	Polipropileno %	Polibutadieno %	Módulo elástico tensión (kg/cm <sup>2</sup> )	Resistencia al impacto cor te Izod (&)		Resistencia al impacto caída de carga
				kgcm por 2,5cm de corte, temp, ambien te	Kg. cm por 2,5 cm de corte, (-17,7°C.)	
II	95	5	13.630	22.6	9.9	11.0
III	85	15	13.700	45.2	16.3	15.2
IV	80	20	13.00	47.4	21.5	17.0
V	75	25	11.750	49.8	19.0	18.4
VI	70	30	10.330	38.4	16.6	18.9
VII	65	35	9.840	41.2	18.1	21.4

(&) por 2,5 cm. de corte.



27004

278874



Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, con fecha 3 de Julio de 1.961, bajo el Número 121.385, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

10 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15 1º.- Un procedimiento para la producción de una composición polímera, caracterizado porque se mezcla o amasa íntimamente, a una temperatura elevada, una proporción mayor de polipropileno con un elastómero de 1,4-polibutadieno sustancialmente lineal, estereoespecífico, que tiene un contenido intermedio de enlaces de configuración cis-1,4.

20 2º.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 1, caracterizado porque se emplea de 2 a 40% en peso del elastómero estereoespecífico de 1,4-polibutadieno.

3º.- Un procedimiento de acuerdo con los puntos 1 y/o 2, caracterizado porque se emplea de 5 a 25% en peso del elastómero estereoespecífico de 1,4-polibutadieno.

25 4º.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 3, caracterizado porque se emplea de 15 a 25% en peso del elastómero estereoespecífico de 1,4-polibutadieno.

30 5º.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 4, caracterizado porque el elastómero de polibutadieno es un elastómero de butadieno homopolímero en el cual de 30 a 60% de los enlaces de butadieno en el caucho tienen la configuración cis-1,4.

278874

278874



6º.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 5, caracterizado porque el elastómero de polibutadieno contiene de 32 a 35% de enlaces butadieno que tienen la configuración cis-1,4.

5 7º.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 6, caracterizado porque el elastómero de polibutadieno tiene una viscosidad Mooney de 1 a 140.

8º.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 6, caracterizado porque el elastómero de polibutadieno tiene una viscosidad Mooney de 4 a 85.

9º.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 6, caracterizado porque el elastómero de butadieno homopolímero tiene una viscosidad Mooney de 10 a 70.

10 10º.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 9, caracterizado porque la mezcla se realiza a una temperatura por encima de los 200º C.

11º.- Un procedimiento para la producción de una composición polímera.

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

La presente Memoria consta de diez hojas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

29 SEP. 1962

Madrid,

E. A.

Alberto de Elizaburu  
Por Poderes

278874