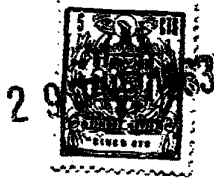


29 ENE 1963

A 66.424  
Case 11.593 JHH  
(ALS)

283230



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 10 de Diciembre de 1952 con el N<sup>o</sup>.283.230

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de PHILLIPS PENOLEUM COMPANY, entidad norteamerica-  
cana, establecida en: Bartlesville, Oklahoma, E.U.A., ---

por:

"UN METODO DE PREPARAR UNA MEZCLA DE POLIMEROS Y/O COPOLI-  
MEROS"

=====

Esta invención se refiere a una composición de ma-  
teria resinosa mejorada. En un aspecto, se refiere a una  
composición mejorada adecuada para el moldeo por soplado  
de botellas y semejantes. En otro aspecto, se refiere a  
5 una composición mejorada adecuada para la fabricación de  
filamentos y tubos de plástico, especialmente mediante ex-  
trusión.

El moldeo de botellas por soplado a partir de ma-  
teriales termoplásticos, tales como polímeros de hidrocar-

283230



buros olefínicos, es una técnica establecida. El uso de  
tales botellas como recipientes para líquidos para usos  
domésticos, por ejemplo medicinas y detergentes, es ven-  
tajoso en comparación con las botellas de vidrio, debido  
5 a que las botellas de plástico son relativamente ligeras,  
fácilmente desechables y resistentes a la rotura. Se han  
advertido ventajas correspondientes en el uso de tubos  
termoplásticos, en comparación con los tubos metálicos.  
Los polímeros normalmente sólidos de olefinas, como por  
10 ejemplo etileno, son materiales adecuados para fabricar  
tubos y botellas

En general, un material termoplástico para utili-  
zarlo en la formación de tubos o botellas, debe tener por  
lo menos las siguientes características:

15 Debe ser suficientemente fluido en estado fundido  
para ser fácilmente elaborable, es decir extruible y/o  
moldeable, en el equipo utilizado usualmente para esta fi-  
nalidad.

20 Debe resistir el cuarteado por esfuerzo ambiental,  
en presencia de ciertos materiales, tales como detergen-  
tes, durante tiempos suficientemente largos para permitir  
que sea utilizado en forma de recipientes para estos ma-  
teriales.

25 Debe resistir la rotura por impacto, tal como la  
que se produce cuando se deja caer accidentalmente al sue-  
lo una botella que contiene detergente líquido o semejan-  
te.

30 Las propiedades enumeradas son correlacionables con  
el peso molecular o con la distribución del peso molecu-  
lar del polímero de etileno en cuestión. Un polímero que

283230



tenga un peso molecular bajo tiende a ser fácilmente tra-  
table o formable, pero tiende también a tener baja resis-  
tencia al impacto o choque mecánico y al cuarteado por es-  
fuerzo ambiental, que es la tendencia del polímero a re-  
sultar fragilizado y cuarteado por un contacto prolongado  
5 con ciertos líquidos, tales como ciertos detergentes do-  
mésticos. Por el contrario, un polímero de etileno de al-  
to peso molecular tiende a ser resistente al impacto y al  
cuarteado por esfuerzo ambiental, y, por consiguiente, es  
10 difícil de moldear. Se vé así que los requerimientos enu-  
merados tienden a excluirse mutuamente.

La presente invención resuelve el problema expues-  
to en lo que antecede en líneas generales, proporcionando  
una composición termoplástica que es fácilmente formable  
15 en monofilamentos, botellas o tubos, utilizando un equipo  
y técnicas de tipo usual.

De acuerdo con la presente invención, se proporcio-  
na una mezcla de polímeros y/o copolímeros que comprende  
(a) un copolímero de etileno con una monoolefina alifáti-  
ca que tiene de 3 a 8 átomos de carbono por molécula y (b)  
20 un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno con  
otra monoolefina alifática, como se ha definido en (a),  
teniendo dicha mezcla una densidad de 0,935 a 0,950 y un  
índice de fusión de 0,07 a 0,50.

25 En una realización, el copolímero utilizado es un  
copolímero de etileno y 1-buteno y la mezcla tiene un gra-  
do de ramificación de cadena en el margen de 2,0 a 8,0 gru-  
pos etilo por mil átomos de carbono.

La mezcla es una mezcla homogénea de dos polímeros  
30 de etileno, a los cuales se puede hacer referencia, por



razones de conveniencia, como Componente A y Componente B.

5 El Componente A es, por lo general, un copolímero de etileno con 1-buteno, pero puede ser en general un copolímero de etileno con una monoolefina alifática que tenga de 3 a 8 átomos de carbono por molécula. Tiene una densidad de 0,930 a 0,943 gramos por centímetro cúbico y un índice de fusión bajo carga elevada en el margen de 1,0 a 2,0.

10 El Componente B puede ser un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno con un comonomero monoclefínico como se ha descrito en relación con el Componente A. El Componente B tiene una densidad en el margen de 0,940 a 0,960 y un índice de fusión en el margen de 0,5 a 20,0.

15 Para tuberías, el Componente A asciende a de 25 a 60 por ciento en peso de la mezcla. Para botellas, el Componente A asciende a de 25 a 45 por ciento en peso de la mezcla.

20 El mezclado puede ser realizado mediante cualquiera de los métodos de mezclar polímeros conocidos en la técnica. Por ejemplo, se pueden entremezclar los dos componentes poliméricos como sólidos triturados y mezclados en un mezclador intensivo, el cual funde y mezcla los polímeros. Los dos polímeros pueden ser disueltos, alternativamente, en un disolvente, por ejemplo metilciclohexano, 25 2,2,-trimetilpentano, cualesquiera de los dodecanos, ciclohexano, tolueno o cualquiera de los xilenos, y recuperando de la solución mediante enfriamiento y precipitación, por ejemplo, y/o mediante vaporización del disolvente.

30 Los componentes individuales de las mezclas de acuer-



do con esta invención pueden ser preparados por cualquiera de los métodos conocidos en la técnica.

Un catalizador adecuado para sintetizar los Componentes A y B, es un catalizador de óxido de cromo del tipo descrito en las patentes U.S.A. número 2.825.721 y 2.951.816, especialmente un catalizador de óxido de cromosílice-alúmina como se describe en dichas patentes.

El Componente A puede ser sintetizado copolimerizando etileno con 1-buteno o propileno, por ejemplo, en presencia de una suspensión del catalizador de óxido de cromo en un diluyente inerte y líquido, tal como propano, n-pentano, n-hexano, ciclohexano, isopentano o isobutano a 38° C, 107° C, de manera que el copolímero forme una suspensión sólida no aglutinante, móvil y en partículas, en la mezcla de reacción. El comonomero olefínico, es, por lo general, propileno o 1-buteno debido a que estos son, por lo general, los más fáciles de conseguir. Sin embargo, se pueden utilizar como comonomero otras olefinas que tengan de 3 a 8 átomos de carbono por molécula; ejemplos son 2-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno y 4-etil-1-hexeno.

El Componente B puede ser sintetizado de la misma manera que el Componente A, con la excepción de que, si se desea, se puede utilizar etileno como único monómero y que la temperatura de polimerizado está en el margen de 115 a 155° C, de tal manera que el polímero se forma como una solución del mismo en el diluyente.

En cada componente el comonomero constituye solamente un pequeño porcentaje (por ejemplo de hasta unos 5 moles por ciento) del total de unidades monómeras del po-



283230

límero.

EJEMPLOS I, II Y III

5           Se prepararon mezclas de acuerdo con esta invención,  
mezclando soluciones de Componentes A y B en ciclohexano.  
Seguidamente, se mezcló la solución mixta con agua para  
enfriar y precipitar el polímero. El ciclohexano se vapo-  
rizó por contacto con vapor, y el polímero granular se se-  
10       paró de la fase acuosa y se secó. Ambos Componentes A y B  
fueron preparados mediante copolimerización de etileno con  
1-buteno en presencia de un catalizador de óxido de cromo-  
sílice-alúmina. El Componente A fue formado por copolime-  
rización de etileno con 1-buteno de suspensión en n-pen-  
15       tano, a una temperatura de 82 a 93° C. El Componente B fue  
formado por polimerización en solución en ciclohexano a  
120 - 150° C. A partir de los copolímeros mezclados se for-  
maron botellas que tenían una capacidad de 310 ml y un es-  
pesor de pared de 0'6 a 0'8 mm, y se ensayaron de acuerdo  
20       con los ensayos de cuarteado por esfuerzo ambiental (CEA)  
y de caída citados aquí subsiguientemente. En la siguien-  
te tabla se muestran las propiedades de los componentes A  
y B, las propiedades de las mezclas y los resultados de  
los ensayos CEA y de caída:

25

Ejemplo	I	II	III
	—	—	—
	—	—	—
A	40	37	26
B	60	63	74

30

283230

29



continuación de la tabla anterior.-

	Densidad, gramos/cc	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>
	A	0,939	0,939	0,940
	B	0,950	0,950	0,950
5	Mezcla	0,948	0,948	0,948
	Indice de fusión			
	A (gran carga)	0,9	0,5	2,7
	B	4,0	6,5	1,2
10	Mezcla	0,20	0,22	0,37
	Ramificaciones etilo (-)			
	por cada 1000 átomos de			
	carbono, mezcla	6,2	3,8	4,2
15	Ensayos de las botellas			
	F <sub>50</sub> (CEA), horas	> 330	875	> 1000
	Ensayo de caída, metros	> 3,6	> 3,6	> 3,6
20	(-) No corregidos para grupos terminales sobre cadena principal de carbonos. Los datos precedentes muestran lo excelentemente adecuado de las mezclas de acuerdo con esta invención para la fabricación de botellas, e ilustran lo adecuado de tales botellas como recipientes para detergentes.			
25	La mezcla del Ejemplo I se formó en monofilamento, utilizando un extrusor de Hartig de 32 mm equipado con una hilera de 8 orificios (orificios de 1'1 mm). Después de salir de la hilera el filamento se introdujo en un baño de agua mantenido a 27° C. Seguidamente, se enrolló alrededor			
30	de un primer juego de rodillos de Godet, se hizo pasar a			



través de una cabina de recocido mantenida a 98° C, se hizo pasar alrededor de un segundo juego de rodillos de Godet y, finalmente, se enrolló sobre un carrete de recogida. Las condiciones de extrusión fueron las siguientes: temperatura del material de 265 a 275° C; velocidad de la hélice 21,5 rpm; paquete de tamices 60/150/60/20. La relación total de estirado fué de 10,5:1. El monofilamento resultante de 7,03 deniers, bajo una carga de tracción de 1750 kilos/cm<sup>2</sup> a 25° C-30° C, no tuvo roturas al cabo de 4.000 horas. Como comparación, un copolímero de etileno-1-buteno que tenía una densidad de 0,950 y un índice defusión de 0,3, falló bajo esta carga y condiciones en 200 a 300 horas. El componente A no podría ser formado en monofilamento en las condiciones descritas.

#### EJEMPLO IV

De acuerdo con esta invención se preparó otra mezcla adicional de pesos iguales de Componentes A y B. Ambos componentes eran copolímeros de etileno y 1-buteno, preparados como se ha descrito en los Ejemplos I a III. El componente A tenía una densidad de 0,932 y un índice de fusión bajo gran carga de 1,6. El componente B tenía una densidad de 0,950 y un índice de fusión de 6,5. La mezcla resultante tenía una densidad de 0,943 y un índice de fusión de 0,09. La mezcla se formó en un tubo de 1'9 cm de diámetro exterior, de 2 mm de espesor de pared, mediante extrusión en un extrusor de 63'5 mm de la National Rubber Machinery Co., que tenía una relación de longitud a diámetro de 20:1. Se unió a la hilera de tubo un tubo calibrado de aluminio

283230

29



enfriado con agua de 7'62 cm de longitud, para ayudar al  
calibrado y al enfriamiento. Desde el tubo de calibrado  
el tubo extruido se introdujo en un baño de agua de 3 me-  
tros de longitud y, finalmente, se hizo pasar a través de  
5 un estirador de tubos. La temperatura del material era de  
aproximadamente 204° C y la velocidad de la hélice era  
aproximadamente 60 rpm. El paquete de tamices era de 20/80/  
/20. La presión en el cabezal fué de aproximadamente 175  
kilos/cm<sup>2</sup>. Se utilizó una presión de aire en el interior  
10 del tubo de 1,4 kilos/cm<sup>2</sup> aproximadamente, obteniéndose  
una velocidad de formación de tubo de 7'5 a 9 metros por  
minuto. El tubo así formado mostró una capacidad para so-  
portar carga a largo plazo y una resistencia a reventar a  
largo plazo, superiores a las del tubo similar producido  
15 a partir de un copolímero de etileno-1-buteno que tenía  
una densidad de 0,950 y un índice de fusión de 0,3, y es  
capaz de ser extruido para formar tubo de una superficie  
lisa a velocidades mucho más altas que dicho copolímero  
sólo. El Componente A no es fácilmente extruible para for-  
20 mar tubo utilizando el equipo y método descrito.

A las mezclas descritas aquí se les pueden añadir  
diversos aditivos, tales como antioxidante, pigmentos y  
semejantes, sin apartarse del alcance de esta invención.

Las propiedades que caracterizan a los materiales  
25 descritos en la descripción y reivindicaciones, se deter-  
minan como sigue:

El índice de Fusión se determina por el método ASTM  
D-1238-57T. La condición E expuesta en la Tabla I de este  
método ASTM se utiliza para determinar el índice de fusión  
30 de las mezclas y del Componente B. La condición F de di-

283230



che Tabla I, se utiliza para determinar el índice de fusión del Componente A. Al índice de fusión medido bajo la condición F se hace referencia aquí como "índice de fusión bajo gran carga".

5            El grado de resistencia al cuarteado por esfuerzo ambiental y el grado de resistencia al impacto de la botella se determinan como se describe en el artículo titulado "How to Speed up Plastic Bottle Testing" por R. J. Martinovich y Robert Doyle, Package Engineering, Abril  
10 de 1961, páginas 66 a 74. Las botellas utilizadas para ejecutar los ensayos se moldearon por soplado utilizando una máquina de moldeo por inyección descrita por D. L. Peters y J. N. Scott, Society of Plastic Engineers Journal 16,  
15 73 (1960). El moldeo tuvo lugar a una mínima temperatura del material de unos 177° C, y a un tiempo de ciclo mínimo de 17 segundos. El peso de cada botella fué regulado para que fuera de 23,0 ± 0,5 gramos. La anchura aplastada de las botellas se reguló a 3'5 ± 0'32 cm.

20            La densidad a que se ha hecho referencia aquí, se determina por el método ASTM D 1505-57T, con la excepción de que la muestra se preacondiciona como sigue: Se preparan las muestras por moldeo por compresión de píldoras del polímero de etileno, para formar una plancha de unos 15 cm en cuadro y de 0'07 a 1'3 cm de espesor. Se utiliza una  
25 prensa de Pasadena (Modelo P-325, Pasadena Hydraulics, Inc.). Las planchas se moldean a 1400 kilos/cm<sup>2</sup> de presión y 165° C. Seguidamente se interrumpe el calor. A través del sistema de enfriamiento del molde se hace circular agua corriente. La plancha se enfía hasta 93° C a una velocidad  
30 de 14° C por minuto y, seguidamente, hasta 65° C, tan rá-

283230

29



pidamente como sea posible, aumentando la velocidad de circulación del agua de enfriamiento. Seguidamente, se retiradel molde la plancha y se deja en reposo durante 24 horas a la temperatura ambiente. Para determinar la densidad se cortan pequeños trozos de la plancha, por ejemplo cubos de unos 0'65 cm. Estos trozos se examinan para asegurarse de que no tienen hoyos u otros defectos superficiales que pudieran ocluir o atrapar aire al ser sumergidos en líquido. La densidad se determina a continuación como se describe en el método ASTM. Como líquidos de suspensión se utilizan etanol y agua.

Grado de ramificación. El grado de ramificación se determina por medio de un espectrofotómetro infrarrojo, que mide la absorción a 7,25 micras. En la obtención de los datos registrados aquí, el espectrofotómetro fué un Perkin-Elmer Modelo 21, Serie N° 713. El equipo auxiliar incluía una prensa Buehler de 4.540 kilos, un molde de 32 mm de diámetro provisto de un calentador, discos de hoja de aluminio, espaciadores de latón y un termómetro con una escala de 0 a 200° C. También se incluían soportes de cartón para las muestras y un soporte para montar muestras de posición variable. Para eliminar la interferencia debida a la cadena de etileno se utilizó una cuña de compensación de polimetileno, cuyo espesor varía de 175 a 355 micras. Aunque para esta finalidad se pueden utilizar en general polimetilenos sólidos, se prefiere uno que tenga un peso molecular medio de por lo menos 75.000, ya que el efecto de los grupos metilo terminales en una molécula como ésta es despreciable. Para obtener los datos registrados aquí se utilizaron como patrones para la medida de la

283230



ramificación etilo, copolímeros que contenían 7,96, 18,36 y 28,98 ramificaciones etilo equivalentes. Estos valores se basaron en medidas en el estado líquido a 150° C, utilizando como patrón principal 19,28-dietilhexatetracontano.

5 Para realizar la determinación de la ramificación, se utilizó una película circular con un espesor de 300 a 400 micras. Cuando el copolímero tiene una densidad de 0,950 o mayor, se utiliza un espesor en el margen de 350 a 400 micras. Cuando la densidad es más baja de 0,95, se utiliza

10 una película más delgada. Para preparar la muestra se pesan unos 50 mg de polímero por cada 100 micras de espesor. La muestra pesada se coloca en el conjunto de molde entre discos de hoja de aluminio, y se utiliza un espaciador de latón de un espesor apropiado. El conjunto se prensa suavemente para eliminar el aire. Se invierte el conjunto

15 de molde, se coloca alrededor de éste el calentador, se inserta el termómetro en la cavidad dispuesta y se empieza el calentamiento. Cuando la temperatura ha alcanzado 165° C se retiran el calentador y el termómetro y se traslada el conjunto de molde a la prensa. Se aplica una presión de unos 560 kilos/cm<sup>2</sup>. Seguidamente, se dirige un chorro de aire contra el molde para favorecer el enfriamiento. Cuando el molde se ha enfriado a la temperatura ambiente, se retira la película moldeada y se sujeta con

20 grapas a un soporte de cartón de la muestra. Se determina el espesor de la película midiendo con un micrómetro en varios puntos a lo largo de la abertura del soporte de la muestra y sacando un promedio de los valores obtenidos. Se corta un pequeño trozo de la película y se utiliza para determinar la densidad por el método a que se ha hecho refe-

25

30

283230



rencia previamente aquí. Se seleccionan las siguientes condiciones para el instrumento particular a que se hace referencia aquí: escala 20 cm, por micra; resolución, 984; velocidad de la pluma, 7; ganancia, 5; respuesta, 1; los instrumentos diferentes necesitan ajustes ligeramente diferentes para su registro óptimo. La película de muestra moldeada se coloca en el haz de muestra del espectrofotómetro, y la cuña de referencia de polimetileno se coloca en el soporte de posición variable en el haz de referencia. Después de dejar unos minutos para que las películas lleguen al equilibrio térmico, se fija la línea T del 0% para que coincida con el papel registro. Seguidamente, se pasa varias veces sobre la banda de las 7,25 micras y se ajusta la posición de la cuña de referencia hasta que los puntos de transmisión máxima a cada lado de la banda de las 7,25 micras son los mismos dentro de un 0,5 por ciento. A continuación, se registra el espectro entre 7,0 y 7,5 micras a una velocidad de 3-2 (aproximadamente 7 minutos por micra). Se traza una recta base tangente a los máximos de transmisión a cada lado de la banda de las 7,25 micras, y se mide la absorbancia de esta banda. Seguidamente, se calcula el número de ramificaciones etilo por cada mil átomos de carbono (N), de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$N = 0,8236 \frac{A}{dt}$$

donde A = absorbancia de línea de base de banda de 7,25 micras.

d = densidad de la película de muestra en gramos/ml

t = espesor de la película de muestra en cm



El factor de calibración 0,8236 es diferente para otros instrumentos, y debe ser determinado a partir de los copolímeros de calibrado. El valor N calculado con la ecuación anterior, supone que toda la absorción a las 7,25 micras se debe a las ramificaciones etilo, mientras que en realidad alguna procede de los grupos metilo terminales del polímero. La ramificación etilo verdadera viene dada por

$$N(\text{verdadera}) = N(\text{medida}) - X$$

en la cual X es un término de corrección para los metilos terminales. Si el peso molecular medio,  $M_N$ , y el número de grupos vinilo por cada mil átomos de carbono,  $N_V$ , son conocidos, se puede calcular X como sigue:

$$X = 0,65 \left[ \frac{28,000}{\frac{M}{N}} \right] - N_V$$

en la cual el factor 0,65 corrige el hecho de que los grupos metilo terminales absorben sólo un 65 por ciento de la fuerza con que lo hacen los grupos metilo sobre las ramificaciones etilo. El análisis de una serie de copolímeros con valores de N de hasta 5 muestra que los resultados duplicados coinciden, por lo general, dentro de 0,1 grupo etilo. Los valores mencionados aquí y en las reivindicaciones para el grado de ramificación, no están corregidos para los grupos metilo terminales, a menos que se especifique de otro modo.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 15 de Enero de 1962, bajo el número 166.419, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

283230



N O T A

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

10 1.- Un método de preparar una mezcla de polímeros y/o copolímeros, caracterizado por mezclar (a) un copolímero de etileno con una monoolefina alifática que tiene de 3 a 8 átomos de carbono por molécula y (b) un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno con otra monoolefina alifática tal como se define en (a), teniendo dicha mezcla una densidad de 0,935 a 0,950 y un índice de fusión de 0,07 a 0,50.

15 2.- Un método según el punto 1 caracterizado porque el componente (a) tiene una densidad de 0,930 a 0,943g por cc y un índice de fusión de 1 a 2.

20 3.- Un método según los puntos 1 ó 2 caracterizado porque el componente (b) tiene una densidad de 0,940 a 0,960 y un índice de fusión de 0,5 a 20.

25 4.- Un método según el punto 1 caracterizado porque el componente (a) comprende de 25 a 60% en peso de un copolímero de etileno y 1-buteno que tiene una densidad de 0,930 a 0,943 y un índice de fusión de 1 a 2 y en el cual el componente (b) comprende un copolímero de etileno y 1-buteno con una densidad de 0,940 a 0,960 y un índice de fusión de 0,5 a 20.

30 5.- Un método según el punto 4 caracterizado porque dicho componente (a) está presente en una cantidad de 25 a 45% en peso.

283230



6.- Un método para preparar una mezcla de polímeros y/o copolímeros.

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

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

Madrid,

29 ENE 1963

P. A.

Alberto de Elzaburu  
Por firma