

3 MAR



PATENTE DE INVENCIÓN

I.C.I. Case No. Z/P. 16649

286365

286365

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de obtención de una mezcla
de polímeros".

Solicitante: CANADIAN INDUSTRIES LIMITED, entidad canadiense,
residente en 630 Dorchester Boulevard W, Montreal,
Provincia de Quebec, Canadá.

Este invento se refiere a mezclas de poli-
teno con determinados polímeros de buteno-1.

Los politenos se preparan en general por
el procedimiento de presión "elevada" o "baja"; el
5. procedimiento conocido que se aplica a presión ele



vada, proporciona en general un politeno de una densidad de 0,920 g/cc aproximadamente, mientras que los procedimientos conocidos a presión reducida, proporcionan corrientemente politenos de una densidad variable entre 0,930 y 0,960 g/cc. Por la selección adecuada de catalizadores, el procedimiento de baja presión puede proporcionar un material esencialmente de cadena lineal, o sea que las cadenas polímeras tienen pocas ramificaciones o ninguna de estas. Todos estos politenos, a pesar de las propiedades muy valiosas, tienden a adolecer de uno o más defectos, tales como fragilidad a bajas temperaturas, fisuración al someterse a esfuerzos en contacto con líquidos polares, falta de claridad o transparencia en las películas, debido a reblandecimiento a temperaturas moderadas, e incapacidad de proporcionar un producto de expulsión suave a temperaturas elevadas de esta operación.

Se han realizado varios intentos para mejorar las propiedades de los politenos en uno o más de estos aspectos, por ejemplo, mezclando distintos politenos, regulando las condiciones de la reacción de polimerización, o mezclando politeno con materiales elastómeros. Por lo que se conoce, ninguno de estos medios ha producido un material susceptible de mezclarse fácilmente, y que tenga mayor resistencia a las grietas de tensión, junto con propiedades perfeccionadas para el tratamiento.

Un objeto de este invento es proporcionar un material olefínico polímero y compuesto, de propiedades superiores. Otro objeto es proporcionar un mate



86365

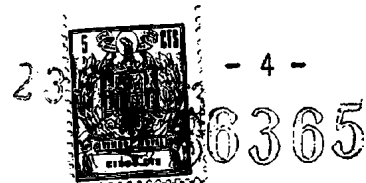
rial compuesto de esta naturaleza, fácil de combinar.

- Este invento proporciona una mezcla de polímeros que contiene de 70% a 99% en peso de politeno de peso molecular superior a 30.000 y de 30% a 1% en peso de poli(butano-1), cristalizable.
- 5.

Los pesos moleculares citados en esta memoria, son pesos moleculares medios, salvo advertencia en contrario.

- Los politenos adecuados para usarse en las mezclas a que este invento se refiere, comprenden a la vez, materiales de densidad elevada y reducida. Así, sus densidades varían entre 0,91 g/cc y 0,97 g/cc. cuando se miden en muestras "enfriadas por onda de choque" por el método del boletín de la Sociedad Americana de Ensayo de Materiales (TP 223) pag. 63, de diciembre de 1.959. Comprenden también polímeros de etileno y hasta el 10% en peso de otros hidrocarburos copolimerizables, por ejemplo copolímeros de etileno cristalizables (no-elastómeros) y otros monómeros olefínicos tales como propileno, buteno-1 y estireno, y copolímeros de etileno y hasta el 10% de monómeros polares copolimerizables tales como acetato de vinilo o acrilato de etilo. Todos estos copolímeros tienen esencialmente las propiedades de un politeno cristalizable (no-elastómero), y un peso molecular de 30.000 por lo menos. La denominación "politeno" tal como se emplea en esta memoria y en las reivindicaciones, se destina a incluir estos copolímeros.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

30. El grado de mejora en la elaborabilidad -



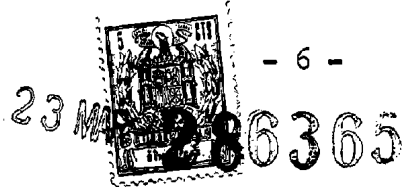
- que puede conseguirse con las mezclas a que este invento se refiere, varía en cierto grado con la elección del politeno y de los componentes poli(buteno-1) cristalizables de las mezclas. Los politenos preferidos son los que tienen una concentración relativamente baja de ramificaciones o cadenas laterales y, especialmente de cadenas laterales prolongadas, al medirse éstas por el método descrito por Schreiber y Bagley (comunicación B45, Simposio Internacional sobre química macromolecular, I.U.P.A.C., julio 27 - Agosto 12 de 1.961, Montreal, Canadá). Se prefiere también utilizar componentes poli(buteno-1) cristalizables con pesos moleculares aproximadamente iguales o superiores al peso molecular del componente politeno de la misma mezcla. Sin embargo, es posible utilizar poli(buteno-1) de peso molecular considerablemente inferior al del politeno, por ejemplo tan reducido como 15.000 e incluso 10.000, obteniéndose sin embargo algunos de los beneficios de este invento.
20. El poli(buteno-1) cristalizable, adecuado para usarse en las mezclas de este invento, puede prepararse, por ejemplo, por el método de Jones, descrito en el Canadian Journal Chemistry, Vol. 38, pag 2303, 1.960. Se cree que se trata del polímero estereoespecífico, pero en cualquiera de los casos distinguido únicamente por su insolubilidad virtual en el éter dietílico en ebullición. El poli(buteno-1) cristalizable adecuado, en general, es soluble en el éter en una proporción inferior al 5% en peso. Desde luego, si una muestra de poli(buteno-1) contiene una



proporción elevada de polímero insoluble y además una proporción reducida de polímero atáctico soluble, resulta adecuado para usarse en las mezclas de este invento, a condición de que el grado de concentración -
5. de 1% a 30%, se aplique a la forma insoluble, dado - que la forma soluble únicamente actúa como diluyente inactivo.

Las mezclas de este invento, pueden prepa-
rarse por muchos sistemas conocidos de mezclado. Por
10. ejemplo, los dos polímeros pueden precipitarse de un disolvente mutuo, por enfriamiento o por la adición - de un producto no disolvente, o pueden ligarse mez - clando a una temperatura superior a sus puntos de re blandecimiento, en un dispositivo tal como un molino
15. de rodillos o un mezclador Banbury, o un mezclador de extrusión. Una zona de temperaturas adecuada, es de 130°C a 190°C. Esta mezcla fácil en un molino de rodi-
llos calentado, distingue las mezclas de este invento de las de politenos y polipropilenos, difíciles de -
20. realizar de este modo, dado que existe una gran dife-
rencia en las temperaturas de reblandecimiento.

Las mezclas de este invento, tienen propie-
dades mejoradas especialmente en dos respectos. El -
primero de estos es su resistencia a las grietas de
25. tensión debidas a causas ambientales. Esta propiedad está relacionada con la fisuración del politeno por - los esfuerzos a que se vé sometido en contacto con un líquido polar, tal como puede ocurrir en las botellas o tubos, o en los revestimientos de alambres. En los
30. ejemplos siguientes se demostrará que la resistencia



- a las grietas de tensión debidas a las condiciones ambientales, se mejora en el politeno mezclándolo con una proporción tan pequeña como el 1% en peso de poli(buteno-1) cristalizabile. Las mezclas a que este
5. invento se refiere, se distinguen por esta propiedad, de las mezclas de politeno-polipropileno, en las que la resistencia a las grietas de tensión debidas a las condiciones ambientales es, en todo caso, peor que en el politeno sin mezclar.

 10. La segunda propiedad especialmente mejorada de las mezclas, son sus características de inyección. Es bien sabido que cuando el politeno se somete a la inyección a velocidades crecientes, tal como por ejemplo en el revestimiento de alambres a velocidad elevada, se llega a un "punto de interrupción", en el que el producto inyectado, se convierte en basto y, a mayores velocidades, se hace grumoso y puede romperse. Constituye una característica favorable de las mezclas de este invento, el que el "punto de interrupción" se presenta a velocidades de inyección superiores a las en que ocurre en el politeno sin mezclar; además, la potencia necesaria para la inyección de las mezclas a velocidad elevada se reduce a causa de un aumento en el grado de adelgazamiento por estuerzo
 25. cortante. Esta última es una medida de la reducción de viscosidad al aumentar la velocidad de corte o producción. Además, el grado de hinchamiento del producto inyectado para grandes ritmos de inyección, se reduce en las mezclas de politeno a que este invento se
 30. refiere. Estas mejoras en las propiedades de inyec -

ción dan por resultado mezclas de polímeros de olefi-
nas, comercialmente ventajosas.

Las mezclas de este invento pueden desde -
luego contener además negro de humo, cargas tintes,
5. antioxidantes, mejoradores, agentes de antidesliza -
miento, agentes de antiapelmazado y materiales análo-
gos conocidos en la técnica. Este invento se aclara,
sin limitarse en modo alguno, por los ejemplos si -
guientes.

10. EJEMPLO 1 - Se preparará una mezcla moliendo en moli-
no de rodillos a 150°C, una mezcla de
politeno de baja densidad (0,92) de índice de fusión
0,2 y peso molecular (por dispersión de la luz en -
-cloronagtaleno a 100°C), 180.000, junto con un poli-
15. (buteno-1) cristalizable de menos del 5% de solubili-
dad en éter hirviendo, y peso molecular de alrededor
de 800.000.

La resistencia a las grietas de tensión de
bidas a condiciones ambientales, de las mezclas re -
20. presentadas en la tabla 1, se midió por el método -
que figura en el boletín número 245 de la Sociedad
Americana de Ensayo de Materiales, correspondiente -
al mes de abril de 1.960 (TP 66) pag. 60, utilizando
un agente de fisuración constituido por una solución
25. acuosa al 20% de un agente de superficie activa -
("Igepal" CO 630).

TABLA I

	Composición de la mezcla	Resultado
30.	100% politeno	Se observaron un 50% de

23 MAR



- 8 -

86365

fallos en 87-113 minutos, en ensayos repetidos.

- | | | |
|-----|----------------------|------------------------------|
| | 99.75% politeno | Se fisuró el 50% en 118 minu |
| | 0.25% polo(buteno-1) | tos. |
| 5. | 99.5% politeno | Se fisuró el 50% en 148 minu |
| | 0.5% polo(buteno-1) | tos. |
| | 99% politeno | Sin fisuras en 3,5 |
| | 1% polo(buteno-1) | horas. |
| | 98% politeno | Sin fisuras en 3,5 |
| 10. | 2% polo(buteno-1) | horas. |
| | 95% politeno | Sin fisuras en 3,5 |
| | 5% polo(buteno-1) | horas. |
-

EJEMPLO 2 - Se realizaron ensayos de inyección en va

15. rias mezclas preparadas por el método - descrito en el ejemplo 1, en un rheometro capilar ac cionado por gas, del tipo descrito por Bagley (J. Appl Phys. 28, 624, (1.957). Los resultados son comparables con los obtenidos en inyectores comerciales.

20. En una inyección con matriz cónica (30° de ángulo comprendido) el límite para un producto inyec tado suave de politeno de baja densidad del ejemplo 1, fué una presión aplicada de 70 kg/cm² a 190°C. Esto proporcionó una producción de 1,5 g/minuto. Sin embar go, la mezcla al 2% de poli(buteno-1), del ejemplo 1, pudo someterse a la inyección para proporcionar un fi lamento suave a 119,kg/cm², obteniéndose una produc ción de 3,8 g/minuto.
- 25.

- Las propiedades características de viscosi-
30. dad de los productos en fusión, se midieron en las -



- mezclas por medio de rheómetro, y los resultados -
figuran en la tabla II. El grado de adelgazamiento
por esfuerzo cortante se midió en unidades arbitra-
rias en dos distintos esfuerzos de cizalladura. Un
5. mayor grado de adelgazamiento por esfuerzo cortante, indica que el trabajo preciso para la extrusión de un producto en fusión, disminuye con una rapidez superior a la de aumento de la producción; esto dá por resultado un ahorro comercial interesante.
 10. La relación de hinchamiento (B) es la relación del diámetro del producto expulsado al de la matriz. Como se indicó anteriormente, las mezclas tienen relaciones inferiores de hinchamiento, relaciones inferiores de cambio de relación del hinchamiento con la presión aplicada (B_p) y mayor relación de adelgazamiento por esfuerzo cortante, en comparación con el políteno componente. Esto se acusa en la tabla II. Como resultado de esta combinación de propiedades, las mezclas pueden someterse a la extrusión a ritmos superiores de producción, sin distorsión, en comparación con el políteno solo. Es también evidente de la tabla, que estas ventajas no existen en cuanto la cantidad de poli(buteno-1) asciende por encima del 30% en peso.
 15. Por el contrario, las propiedades de inyección pueden empeorar rápidamente.
 - 20.
 - 25.

TABLA II

23 MAR



286365

Composición de la mezcla Grado de adelga Relación de
 zamiento por es hinchamien -
 fuerzo cortante to

	Esfuer- zo redu	Esfuer- zo ele- cido.	B	Bp
5.				
	Politeno a presión ele vada.	3.55	0.74	1.40 0.220
10.	Politeno a presión ele vada.			
	3.5% poli(buteno-1)	3.71	0.78	1.40 0.204
	Politeno a presión ele vada.			
	5.0% poli(buteno-1)	3.76	0.79	1.37 0.192
15.	Politeno a presión ele vada.			
	30.0% poli(buteno-1)	3.84	0.87	1.69 -
	Politeno a presión ele vada.			
20.	50.0% poli(buteno-1)	3.17	0.97	" -
	Politeno a presión reducida.	6.04	1.09	1.76 0.51
	Politeno a presión reducida.			
25.	5% poli(buteno-1)	7.36	1.19	1.55 0.48

" El hinchamiento excesivo dió lugar a un filamento deformado y B no pudo medirse.

El politeno de presión elevada tenía una densidad de 0,92 g/cc, un índice de fusión de 0,2, y un peso molecular (dispersión luminosa) de 180.000.

El politeno de baja presión, tenía una densidad de -
0,96 g/cc, un índice de fusión de 4,4, y un peso mo-
lecular (por viscosidad intrínseca) de 47.000.

N O T A

5. Descrita suficientemente la naturaleza -
del invento, así como la manera de realizarlo en la
práctica, debe hacerse constar que las disposiciones
anteriormente indicadas, son susceptibles de modifi-
caciones de detalle, en cuanto no alteren su princi-
pio fundamental. También se hace constar que el in-
vento corresponde a una solicitud de patente presen-
tada en el Canadá con fecha 23 de marzo de 1.962 ba-
jo el número 845.093 acogiéndose, por lo tanto, a
los beneficios que conceden los Convenios Internacio-
nales en vigor y siendo lo que constituye la esencia
del referido invento y por lo que se solicita Paten-
te de Invención por 20 años, en España "Procedimien-
to de obtención de una mezcla de polímeros"; caracte-
rizándose por lo siguiente:
10. 1ª.- "Procedimiento de obtención de una
mezcla de polímeros", caracterizado porque de 70 a
99% de politeno de peso molecular superior a 30.000
y de 30 a 1% de poli(buteno-1) cristalizabile, ambos
tanto por ciento en peso, se trabajan a una tempera-
tura comprendida entre 130 y 150º.
15. 2ª.- Procedimiento según reivindicación
1ª, caracterizado porque el poli(buteno-1) tiene un
peso molecular, no inferior al peso molecular del po-
liteno de la mezcla.
20. 3ª.- Procedimiento, según reivindicación
25. 30.

12 -
286365

anterior, caracterizado porque el poli(buteno-1) es soluble en el éter dietílico hirviendo, en una proporción al 5% en peso.

4ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª u 2ª, caracterizado por comprender de 95% a 99% en peso de politeno y 5% a 1% en peso de poli(buteno-1).

5ª.- "Procedimiento de obtención de una mezcla de polímeros"; tal y como queda substancialmente descrita en la presente Memoria.

Esta memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

23 MAR. 1963

Madrid,
CANADIAN INDUSTRIES LIMITED,
GOMEZ ACEBO Y MODET

