

19 SEP. 1963



P. - 24.837

289130

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

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

formulada el 18 de Junio de 1963, con el nº 289.130

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de UNION CARBIDE CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 270 Park Avenue, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América. por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE COMPOSICIONES DE MAYOR ADHESIVIDAD, RECEPTIVIDAD PARA LA IMPRESION, RESISTENCIA A LA GRASA Y RESISTENCIA AL AGRIETAMIENTO POR ESFUERZOS "

-----

La invención se refiere a una mezcla de polímeros superiores olefínicos y copolímeros de etileno/ácido acrílico. En un aspecto particular la invención se refiere a mezclas íntimas de polímeros superiores olefínicos y copolímeros de etileno/ácido acrílico, que exhiben propiedades de adhesividad, receptividad para la impresión, resistencia a la grasa y resistencia al agrietamiento por esfuerzo grandemente mejoradas en comparación con los polímeros superiores olefínicos solos.



Los polímeros superiores olefínicos, especialmente los homopolímeros de hidrocarburos olefínicos, tales como polietileno y, en menor grado, los copolímeros de hidrocarburos olefínicos con otros monómeros no saturados, son no polares y se adhieren escasamente al vidrio, madera, recubrimientos que constituyen una barrera para el oxígeno, acero, aluminio, cobre y otros substratos. La mayor parte de estos polímeros superiores olefínicos no pueden ser impresos sin un tratamiento previo, y poseen una escasa resistencia al agrietamiento por esfuerzo.

Ahora se ha descubierto que se puede obtener una sorprendente y notable mejora de adherencia, receptividad para la impresión, resistencia a la grasa y resistencia al agrietamiento por esfuerzo en los polímeros superiores olefínicos, mezclando con ellos hasta homogeneidad substancial, es decir hasta la formación de una mezcla íntima, ciertas cantidades de un copolímero de etileno/ácido acrílico como el que se describe en lo que sigue.

El término "polímero superior olefínico" se utiliza en la presente Memoria y reivindicaciones, para designar homopolímeros normalmente sólidos de hidrocarburos monocolefínicamente no saturados que tienen hasta 12 átomos de carbono, y copolímeros normalmente sólidos de los mismos, tales como, por ejemplo, estos compuestos polímeros ilustrativos: polietilenos normalmente sólidos de una densidad de aproximadamente 0,91 hasta aproximadamente 0,97, así como otros homopolímeros olefínicos tales como polipropileno, polibuteno-1, polipenteno-1, y poliocteno-1, y copolímeros olefínicos como por ejemplo,

289130



copolímeros de etileno/propileno, copolímeros de etileno/  
buteno-1, copolímeros de etileno/penteno-1, copolímeros  
de etileno/3-metil penteno-1, copolímeros de etileno/he  
xeno-1, copolímeros de etileno/biciclo [2,2,1] hepte  
5 no-2, copolímeros de etileno/octeno-1, y copolímeros de  
etileno/deceno-1; y copolímeros de hidrocarburos monoole  
fínicamente insaturados con uno o más de otros monómeros  
olefínicamente no saturados que sean copolimerizables con  
ellos, tales como compuestos que contienen el enlace eti  
10 lénico  $>C=C<$ , por ejemplo, estireno, estearato de vini  
lo, acrilato de etilo, acetato de vinilo, maleato de mono  
butilo, acrilato de 2-etil hexilo, N-metil-N-vinil aceta  
mida, ácido acrílico, isopreno, butadieno, biciclohepteno  
y biciclopentadieno. Otros muchos monómeros copolimeri  
15 zables que pueden ser utilizados también además de estos  
compuestos ilustrativos, son bien conocidos en la técnica.  
Los polímeros superiores olefínicos preferidos para utili  
zarlos en esta invención, son aquellos que contienen por  
lo menos un 90% en peso de un hidrocarburo combinado, mo  
20 noolefínicamente no saturado, que tiene de 2 a 12 átomos de  
carbono inclusive, e incluso más, preferiblemente, de 2 a  
4 átomos de carbono inclusive, es decir, etileno, propile  
no y buteno-1.

Los polímeros superiores olefínicos y sus  
25 métodos de preparación son muy conocidos en la técnica.  
En tanto que el método de preparación no sea crítico pa  
ra el éxito de la invención descrita aquí, se pueden em  
plear polímeros superiores olefínicos producidos por cual  
quier método.

30 Los polímeros superiores olefínicos consi-



derados para su uso en la invención, tienen un peso molecular suficientemente alto para que sean considerados como polímeros superiores y no como polímeros grasientos de peso molecular bajo o ceras, es decir, tienen un peso molecular de por lo menos 10.000 ó un índice de fusión de 1.000 ó menos y, preferiblemente, un índice de fusión de 100 ó menos. El polímero superior olefínico preferido en la invención, el polietileno, tiene una densidad de aproximadamente 0,91 hasta aproximadamente 0,97, y un índice de fusión de menos de 100.

Los polímeros superiores olefínicos pueden comprender de aproximadamente 20% en peso hasta 99% en peso de la mezcla de polímero superior olefínico y copolímero de etileno/ácido acrílico, aunque se prefiere que la mezcla tenga de un 60 por ciento en peso hasta un 95 por ciento en peso de polímero superior olefínico.

El término "copolímero de etileno/ácido acrílico" como se utiliza en la memoria y reivindicaciones de la presente solicitud, significa un copolímero, tripolímero o multipolímero de etileno que contiene etileno combinado y ácido acrílico combinado, o que contiene etileno combinado, ácido acrílico combinado y por lo menos un monómero de éster orgánico monoolefínicamente no saturado copolimerizable con él, especialmente los esteres vinílico o acrílico, con tal de que el etileno combinado constituya la parte en peso principal del polímero. Los esteres orgánicos monoolefínicamente no saturados que pueden estar combinados en los copolímeros de etileno/ácido acrílico, incluyen formiato de vinilo, acetato de vinilo, cloroacetato de vinilo, glicolato de vinilo,

289130



5      cianoacetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de  
vinilo, isobutirato de vinilo, 3-metoxi-propionato de vi-  
nilo, benzoato de vinilo, ciclohexanoacetato de vinilo,  
2-hexanoato de vinilo, nonanoato de vinilo, 10,11-epoxi-  
undecanoato de vinilo, estearato de vinilo y dímero de ce-  
teno; acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de  
2-cloroetilo, acrilato de 2-cianoetilo, acrilato de 2,3-epo-  
xibutilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo, acri-  
lato de 2-etoxietilo, acrilato de 2-dimetilaminoetilo,  
10      acrilato de hexilo, acrilato de 2-fenoxietilo, acrilato  
de 5-etil-2-piridiletilo, y acrilato de dodecilo; meta-  
crilato de metilo, metacrilato de 2,3-epoxipropilo, meta-  
crilato de n-butilo, metacrilato de t-butilo, metacri-  
lato de 2-(o-nitrofenoxi)etilo, metacrilato de 2-etilhexi-  
15      lo, y éster metacrilato con polietilén-glicol; esteres  
isopropenílicos, tales como acetato de isopropenilo; es-  
teres alílicos tales como carbamato de alilo, acetato de  
alilo, 2-etilhexanoato de alilo, y acetato de cinamilo;  
esteres butenoicos, tales como los esteres metílico y  
20      etílico del ácido 2-hidroxi-3-butenoico y los esteres eti-  
lico y alílico del ácido 2-hidroxi-3-metil-3-butenoico;  
derivados del ácido maléico, tales como los maleatos de  
dimetilo, de dietilo, de dipropilo y de dibutilo, y el  
maleato de bis (2-etilhexilo); esteres del ácido maleámico;  
25      esteres del ácido fumárico; esteres del ácido itacónico  
y aconítico; el éster acetato de 1-propen-1-ol; el 1-diol  
diacetato de 2-buteno-1; y esteres del ácido crotonico,  
tales como crotonato de 2-cloroetilo, el monoéster etile-  
no glicólico del ácido crotonico, los crotonatos de alco-  
30      hilo inferior, el mono-éster etileno glicólico del ácido

289130



3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30

crotónico, los crotonatos de alcohol inferior, crotonato de 2,3-epoxipropilo, crotonato de 2-fenoxietilo, crotonato de 4-hidroxi etilo, e isocrotonato de 3-cianoetilo. Estos ejemplos son, sin embargo, simplemente ilustrativos de los comonomeros adecuados, y no son restrictivos de los comonomeros que pueden ser empleados con éxito en el copolímero de etileno/ácido acrílico.

Los copolímeros de etileno/ácido acrílico preferidos para utilizarlos en la invención, son los terpolímeros de etileno/ácido acrílico/acrilato de etilo y de etileno/ácido acrílico/acetato de vinilo.

El ácido acrílico combinado puede constituir tanto como un 50% en peso del copolímero de etileno/ácido acrílico, y tan poco como un 0,5 por ciento en peso del copolímero, si no hay otros monómeros copolimerizados con ellos. La cantidad preferida de ácido acrílico combinado en el copolímero es de 2,5 por ciento en peso a 10 por ciento en peso.

Si hay presentes en el copolímero de etileno/ácido acrílico esteres monoolefinicamente no saturados, pueden constituir tanto como un 40 por ciento en peso del copolímero, aunque la cantidad preferida de éster es del 10 por ciento en peso al 25 por ciento en peso del copolímero.

Los copolímeros utilizables de etileno/ácido acrílico tienen un índice de fusión inferior a 1000 y, preferiblemente, inferior a 100. Estos copolímeros pueden ser preparados por cualquier método conocido en la técnica, tal como copolimerización de etileno monómero y ácido acrílico, juntamente con o en combinación con un

289130



monómero o monómeros copolimerizables con ellos, como se ha descrito antes.

La mezcla de polímero superior olefínico y copolímero de etileno/ácido acrílico puede comprender desde un 1% en peso hasta 80% en peso del copolímero de etileno/ácido acrílico. La mezcla comprende preferiblemente, de 60 por ciento en peso hasta 95 por ciento en peso de polímero superior olefínico y de 5 por ciento en peso hasta 40 por ciento en peso de copolímero de etileno/ácido acrílico.

El método en el que se prepara la mezcla de polímero superior olefínico y copolímero de etileno/ácido acrílico, no es particularmente crítico para el éxito de la invención. Se puede emplear cualquier método usual que proporcione una mezcla homogénea. Uno de los métodos que se han encontrado satisfactorios es fundir la mezcla y cualesquiera aditivos convenientes en un mezclador de Banbury, durante un ciclo de 4 a 5 minutos y, seguidamente, trabajar el material en una amasadora de dos rodillos antes de trasladarlo a los rodillos de una amasadora calandradora. También es posible efectuar el mezclado en un extrusor mezclador antes de formar la composición.

En el momento del mezclado o en cualquier otro momento, se pueden añadir a las composiciones de la invención los aditivos usuales en la tecnología termoplástica, que incluyen modificadores, productos para dar opacidad, cargas, lubricantes, estabilizadores y colorantes.

Las composiciones de esta invención son utilizables como adhesivos y recubrimientos para madera, plásticos, metales y otros substratos. También pueden ser

289130



moldeados y conformados en forma de botellas y otros recipientes.

La práctica de la presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos, en los que todas las partes y porcentajes son en peso.

#### EJEMPLOS 1-11

En los Ejemplos 1-11 el polímero superior olefínico a mejorar, se fundió en una amasadora de dos rodillos a 110°C, amasándose con él el aditivo de copolímero de etileno/ácido acrílico, inmediatamente después de la fusión. El tiempo de trabajado fué de unos cinco minutos, incluyendo las diez pasadas finales para asegurar la dispersión del aditivo. Las muestras de control se prepararon de la misma manera a excepción de que no se añadió copolímero de etileno/ácido acrílico.

Para determinar la resistencia al agrietamiento por esfuerzo se cortó a lo largo de su dimensión longitudinal una probeta de 3,17 mm x 12,7 mm x 38,1 mm moldeada por compresión. La hendidura fué de 0,508 mm de profundidad y de 1,9 mm de longitud. La probeta se dobló, seguidamente, a un ángulo de 180°. Diez de estas probetas dobladas se sujetaron en un hierro en U, el cual se sumergió seguidamente en Hostapal (un agente tensioactivo no iónico similar al nonil fenoxi polioxietileno etanol) a 50°C, en un tubo de ensayo. Dos de estos dispositivos de hierro en U se colocaron en cada tubo, proporcionando 20 probetas por ensayo. El momento de la rotura de cualquier probeta fue la aparición de una grieta perpendicular a la ranura; "F<sub>50</sub>" es el momento del fallo del 50 por

289130



ciento (es decir diez) de las probetas.

El índice de fusión se midió a 190°C. y 3 kg/cm<sup>2</sup> de acuerdo con el método ASTM D-1238-57T.

5 La densidad se determinó de acuerdo con el método ASTM D-1505-57T.

La resistencia a la grasa se determinó de acuerdo con el procedimiento descrito en la especificación de la Joint Army-Navy Specification para materiales de protección, JAN-B-121, Modificación 2, 22 de 10 Enero de 1953.

La adherencia a la madera, vidrio y acero se determinó, colocando un gránulo hecho con una mezcla polímera de esta invención, entre dos láminas de sustrato de madera, vidrio, acero, de epóxido o de saran, 15 comprimiendo las láminas sobre una placa caliente a 225°C con un peso de 500 g y, seguidamente, forzando la separación de las muestras.

Para determinar la adherencia a un sustrato de epoxi (producto de reacción de una mezcla equimolar del éter diglicídico de 2,2-bis (4-hidroxifenil) propano, y endurecedor, dietileno triamina), saran (copolímero de cloruro de vinilideno con cloruro de vinilo y/o una cantidad menor de otros monómeros olefínicos) y copolímero de alcohol de polivinilo/trimetilolfenol (2:1 en peso), se aplicaron a pincel sobre muestras separadas de 25 12,9 cm<sup>2</sup> de los polímeros de esta invención, una solución sin reaccionar de los dos componentes epoxi, una solución de saran al 20% en peso en tetracloruro de carbono, y una solución al 1% en peso de copolímero de alcohol de polivinilo/trimetilolfenol en alcohol. Las muestras se sometie 30



ron a cocción durante una hora a 100°C. Después de de-  
 jar enfriar las muestras se efectuó el ensayo de la cin-  
 ta de Scotch: se aplicó una cinta de celofana sensible  
 a la presión y se arrancó. El grado de adherencia se  
 5 calibra por la cantidad de recubrimiento que la cinta  
 sensible a la presión arranca de la muestra.

Se midió la receptividad a la impresión,  
 utilizando un ensayo de cinta de celofana sensible a la  
 presión para determinar la resistencia de la unión en-  
 10 tre una capa de tinta seca y un substrato. Se aplicó a  
 la superficie de una placa impresa con tinta preparada  
 con polímero superior olefínico y copolímero de etileno/  
 ácido acrílico, una tira de la cinta de celofana sensi-  
 ble a la presión de aproximadamente 100 mm de longitud,  
 15 y se alisó la cinta con la presión de la mano. La adhe-  
 rencia de la tinta de la muestra impresa se determina, se-  
 guidamente, examinando la cantidad de tinta separada por  
 la cinta cuando se retira la cinta. Se utilizó el siguien-  
 te sistema de clasificación:

Clasificación de la adhe- rencia de la tinta	Cantidad de tinta separada
Excelente	Ninguna
Muy buena	Cantidad pequeña
Buena	Menos de un 25%
Satisfactoria	25-50%
Deficiente	Mas de un 50%

La Tabla I es una recopilación de datos que  
 indican la mejora de adherencia, resistencia a la grasa,  
 30 receptividad a la impresión y resistencia al agrietamien

289130



to por esfuerzo obtenida mediante el uso de las mezclas  
de polímero superior olefínico y copolímero de etileno/  
ácido acrílico de la presente invención.



EJEMPLOS 12 a 24



La Tabla II es una recopilación de datos que demuestran que los copolímeros de etileno/ácido acrílico son utilizables en un amplio margen de composición comonomera.

T A B L A II

Ejem plo nº	Aditivo de copo límero de etile no/ácido acríli co añadido en proporción de 20% en peso al polietileno de baja densidad	Tanto por ciento en peso de comómeros en el copolímero de etileno/ácido acrí lico			Resis- tencia a la grasa	Recep tivi- dad a la im presion	Adherencia a	
		Acrila to de etilo	Aceta- to de vinilo	Acido acri- lico			Made ra	Epo- xido Saran
12	Etileno/ácido acrílico			3	4	G	F	F
13	Etileno/ácido acrílico			8	8	G	G	G
14	Etileno/ácido acrílico			35	16	E	E	E
15	Etileno/acri- lato de etilo/ ácido acrílico	0		2.6		G		G
16	Etileno/acri- lato de etilo/ ácido acrílico	1.2		2.6		G		G
17	Etileno/acri- lato de etilo/ ácido acrílico	11		2.4		G		G
18	Etileno/acri- lato de etilo/ ácido acrílico	25		2.5		G		G
19	Etileno/acri- lato de etilo/ ácido acrílico	25		0.01		F		F
20	Etileno/acri- lato de etilo/ ácido acrílico	2.4		0.4		F		F
21	Etileno/acri- lato de etilo/ ácido acrílico	2.8		3.6		G		G
22	Etileno/acri- lato de etilo/ ácido acrílico	4.2		4.9		G		G
23	Etileno/aceta- to de vinilo/ ácido acrílico		22	1.8		G		
24	Etileno/acetato de vinilo/ácido acrílico		9.3	-16		E		

289130



EJEMPLOS 25 al 33

La Tabla III presenta datos que demuestran que los copolímeros de etileno/ácido acrílico pueden ser utilizados como aditivos para los polímeros superiores olefínicos en un margen de aproximadamente 1 hasta aproximadamente 80% en peso.

289130

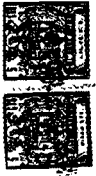


TABLA I (Cont.)

Ejemplos	Polimero superior alifinico	Indice de fusión	Densidad	Aditivo	Concentración de aditivo, %	Receptividad a la tracción	Resistencia a la tracción	Adherencia a
8	Etileno/propileno	1.2	0.92	estileno/acrilato de etilo/ácido acrílico	20	g	g	Vidrio, Madera, Acero, Epóxido, Sran
(Control 6)								
	Etileno/acrilato de etilo	3.6	0.935	ninguno	0	F	g	
9	Etileno/acrilato de etilo	3.6	0.935	Estileno/acrilato de etilo/ácido acrílico	20	g	g	
(Control 7)								
	Etileno/acetato de vinilo	0.7	0.93	ninguno	0	F	g	
10	Etileno/acetato de vinilo	0.7	0.93	Estileno/acrilato de etilo/ácido acrílico	20	E	g-E	
(Control 8)								
	Etileno/biciclo hepteno	5.6	0.92	ninguno	0	P	g	
11	Etileno/biciclo hepteno	5.6	0.92	Estileno/acrilato de etilo/ácido acrílico	20	g	g	

(a) 10% en peso de propileno combinado  
 (b) 8% en peso de acrilato de etilo combinado  
 (c) 10% en peso de acetato de vinilo combinado  
 (d) 3% en peso de biciclo hepteno-2 combinado  
 (e) 3% en peso de ácido acrílico combinado; índice fusión 0; densidad 0.948  
 (f) 1.2 % en peso de acrilato de etilo combinado; 5.6% en peso de ácido acrílico combinado; densidad 0.94; índice de fusión 2.4  
 (g) 3.5 % en peso de acetato de vinilo combinado; 5.2% en peso de ácido acrílico combinado; índice de fusión 0.5  
 (h) 4.2 % en peso de acrilato de t-butilo; 7% en peso de ácido acrílico combinado; índice de fusión 4.2

289130



T. A. M. L. A. III

no.	Activo de copolímero de etileno/ácido acrílico	Tanto por ciento en peso de comonomeros en el copolímero de etileno/ácido acrílico
25	Etileno/ácido acrílico	9
26	Etileno/ácido acrílico	9
27	Etileno/ácido acrílico	9
28	Etileno/acrilato de etileno/ácido acrílico	3.6
29	Etileno/acrilato de etileno/ácido acrílico	3.6
30	Etileno/acrilato de etileno/ácido acrílico	3.6
31	Etileno/acrilato de etileno/ácido acrílico	3.6
32	Etileno/acetato de vinilo/ácido acrílico	3.5
33	Etileno/acetato de vinilo/ácido acrílico	3.5

Tanto por ciento en peso de etileno de copolímero de etileno/ácido acrílico	Receptividad a la impresión
1	F
20	G
80	E
1	F
10	G
20	G
80	E
1	F
20	G

Alcohol de polivinilo/trimetilo

Adherencia a Vidrio Madera Acero Sman

Adherencia a	Vidrio	Madera	Acero	Sman
P-P				
G				
G-E				
F	F	F	F	F
F	F	F	F	F
G	G	G	G	G
G	G	G	G	G
E	E	E	E	E
F				
G				

289130



Esta solicitud, que corresponde a la presentada en E.U.A. el 19 de Junio de 1962, bajo el número 203.475, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial

5

10

-- N O T A --

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

15

1.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones de mayor adhesividad, receptividad para la impresión, resistencia a la grasa y resistencia al agrietamiento por esfuerzos caracterizadas por que dichas composiciones comprenden (a) de 20% en peso a 99% en peso de un polímero superior de olefina que tiene un índice de fusión menor de 1.000 en mezcla íntima con (b) de 1% en peso a 80% en peso de un copolímero de etileno/ácido acrílico que tiene un índice de fusión menor de 1.000.

20

25

2.- Mejoras de acuerdo con el punto 1 caracterizadas porque dichas composiciones comprenden (a) de 60% en peso a 95% en peso de un polímero superior de olefina que tiene un índice de fusión menor de 100 y que contiene polimerizado en él por lo menos 90% en peso de un hidrocarburo monoolefinicamente no saturado que tiene

30

289130



de 2 a 12 átomos de carbono, en mezcla íntima con (b) de 5% en peso a 40% en peso de un copolímero de etileno/ácido acrílico que tiene un índice de fusión menor de 100 y que contiene polimerizado en él de 2,5% en peso a 10% en peso de ácido acrílico.

3.- Mejoras de acuerdo con los puntos 1 ó 2 caracterizadas por que dicho polímero superior de olefina es polietileno o polipropileno.

4.- Mejoras de acuerdo con uno de los puntos 1 a 3 caracterizadas por que dicho polímero superior de olefina es polietileno que tiene una densidad de 0,91 a 0,97.

5.- Mejoras de acuerdo con los puntos 1 ó 2 caracterizadas por que dicho polímero superior de olefina es un copolímero de etileno/propileno, etileno/acrilato de etilo, etileno/acetato de vinilo, etileno/biciclohepteno o etileno/biciclo (2,2,1) hepta-2-eno

6.- Mejoras de acuerdo con uno cualquiera de los puntos precedentes en que dicho copolímero de etileno/ácido acrílico es un copolímero de etileno y ácido acrílico, o un terpolímero de etileno/acetato de vinilo/ácido acrílico, etileno/acrilato de etilo/ácido acrílico, o etileno/t-butilacrilato/ácido acrílico.

7.- MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION

289130



DE COMPOSICIONES DE MAYOR ADHESIVIDAD, RECEPTIVIDAD PARA  
LA IMPRESION, RESISTENCIA A LA GRASA Y RESISTENCIA AL  
AGRIETAMIENTO POR ESFUERZOS."

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

Esta Memoria consta de diecinueve hojas es  
critas por una sola de sus caras.

Madrid, 10 SEP. 1963

R. A.

Alberto de Elzaburu  
Por Poder

289130

~~E.F.G.~~