

30 JUL 1959

P.- 29.688

A 83092  
Case 14157 MB(AMS)



315975

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

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

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PRODUCCION DE NUEVAS COMPOSICIONES  
POLIMERAS"

=====

El invento se refiere a una nueva composición polímera. En un aspecto, este invento se refiere a nuevas mezclas de poliolefinas y terpolímeros de etileno-propileno que son útiles como composiciones moldeables para fines de moldeo por extrusión o  
5 inyección, así como para suelas de zapato.

Los materiales a utilizar para recubrir alambres y cables, y los similares, y que están sometidos a condiciones generalmente duras, precisan mostrar una alta resistencia al agrietamiento, así como una resistencia al envejecimiento, a los disol-  
10 ventes y al calor. Al mismo tiempo, tales materiales a la vez

30 10 1952

que tengan las propiedades deseadas deben estar también exentos de dificultades de elaboración.

El invento crea nuevas composiciones de poliolefinas y terpolímeros de etileno-propileno que son altamente útiles para recubrimientos y similares.

De acuerdo con este invento, se ha descubierto que las mezclas de un terpolímero de etileno-propileno-dieno curable con azufre y una poliolefina, muestran cuando están curadas una alta resistencia al agrietamiento, así como al calor y a los disolventes. Además, la mezcla de polímeros, al mismo tiempo que posee estas propiedades deseadas después de curar, es similarmente apropiada para la elaboración en el estado no curado.

Los terpolímeros de etileno-propileno curables con azufre, que se pueden utilizar en el presente invento, se preparan por utilización de catalizadores conocidos generalmente como catalizadores de coordinación. Estos se preparan a partir de componentes de dos tipos, primero, los compuestos de los metales pesados de transición de los grupos IV, V y VI, empezando con titanio, vanadio y cromo, y segundo, los compuestos organometálicos, hidruros y metales libres de los grupos I, II y III. Los compuestos del primer tipo son preferiblemente haluros, oxihaluros y alcoholatos, siendo los metales preferidos el titanio y el vanadio. Los metales del componente del segundo tipo son preferiblemente litio, sodio, magnesio y aluminio, y las porciones orgánicas son preferiblemente radicales alcohilo. En estos compuestos organometálicos, las valencias del metal pueden estar parcialmente satisfechas por un halógeno o un alcoxi, con tal que, desde luego, al menos un enlace conecte al metal con un átomo de carbono. Se pueden emplear frecuentemente con ventaja mezclas de dos o más compuestos del tipo antes descrito. Es-

315975



tos catalizadores no son el objeto del presente invento.

Tal como es bien conocido, estos catalizadores son envenenados por el oxígeno, el agua u otro material con el que éstos reaccionan, y por esta razón los disolventes en los que éstos se utilizan están grandemente limitados, siendo los preferidos los hidrocarburos alifáticos saturados e hidroaromáticos y determinados compuestos de halógeno no reactivos, tales como tetracloroetileno y clorobencenos. Estos disolventes sirven convenientemente como disolventes para la polimerización de las olefinas, la cual, por ejemplo, se lleva a cabo usualmente en una suspensión diluída del catalizador. Normalmente, la polimerización se llevará a cabo a temperaturas y presiones ordinarias, aunque usualmente es conveniente dejar subir a la temperatura espontáneamente hasta 50 a 60°C, debido al calor de la reacción. La velocidad de la reacción puede ser aumentada por la utilización de presiones aumentadas, por ejemplo, hasta de 1000 atmósferas o más, o por temperaturas aumentadas, hasta de 150°C, aunque se ha de sobreentender que no se requieren elevadas temperaturas ni presiones. Si se encuentra deseable, la polimerización se puede llevar a cabo a temperaturas y presiones más bajas.

El tercer componente del terpolímero de etileno-propileno es un dieno no conjugado acíclico o cíclico que contiene de 5 a 22 átomos de carbono. Ejemplos de diolefinas apropiadas, en las cuales ambos dobles enlaces son terminales, son: 1,4-pentadieno, 1,5-hexadieno (bialilo), 2-metil-1,5-hexadieno, 3,3-dimetil-1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 1,19-eicosadieno, y similares. Se pueden utilizar también otros dienos no conjugados, tales como dicitlopentadieno. Sin embargo, una forma preferida del presente invento comprende diolefinas en



las cuales sólo un doble enlace es terminal. Las últimas son preferidas a causa de que ambos dobles enlaces de las diolefinas en las que toda insaturación es terminal tienden a ser utilizados en la copolimerización con las monoolefinas, reduciendo así la insaturación residual que se requiere para las buenas propiedades de curado. Por ésto, son generalmente deseables grandes proporciones iniciales de estas diolefinas particulares. Por otra parte, se ha encontrado que cuando uno de los dobles enlaces de la diolefina es interno y preferiblemente está también protegido por grupos alcohilo, no reacciona en la copolimerización sino que permanece intacto en el producto, y que estos dobles enlaces internos hacen ya al producto fácilmente vulcanizable con azufre. Ejemplos de diolefinas con sólo un doble enlace terminal son 1,4-hexadieno, 1,9-octadecadieno y similares. De interés particular son 6-metil-1,5-heptadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 11-etil-1,11-tridecadieno, y compuestos similares en los que el doble enlace interno está protegido. Los interpolímeros del presente invento contienen entre aproximadamente 1 y aproximadamente 40 moles % de la diolefina, y preferiblemente entre 1 y 15 moles %. Usualmente, se utilizan en la polimerización cantidades mayores de la diolefina cuando ambos dobles enlaces de la diolefina son terminales, tal como se ha explicado anteriormente. Esta proporción de diolefina en el total de monómeros sometidos a polimerización dará un producto con un índice de yodo entre 3 y 5. Bajo determinadas condiciones, y con una concentración dada en catalizador, es posible asegurar una polimerización prácticamente completa de las mono- y diolefinas, cuyos polímeros contienen una insaturación equivalente a un índice de yodo de al menos 3. Algunas veces es más económico, sin embargo, utilizar una proporción más peque-



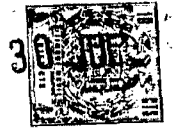
ña de catalizador, terminar con una conversión menos que completa, y recuperar los monómeros que no han reaccionado.

Una mezcla de etileno y propileno de proporción aproximadamente equimolecular es particularmente útil para dar productos con propiedades similares al caucho de la clase deseada. Ya que, sin embargo, los interpolímeros que contienen una proporción demasiado grande de etileno son deficientes en cuanto a la plasticidad, la proporción del etileno en éstos no deberá ser de más de 75% en peso.

10 Los monómeros pueden ser añadidos gradualmente a la solución de catalizador, o todos pueden ser añadidos enteramente al comienzo de la reacción, o uno o más pueden ser añadidos al comienzo y el otro (u otros) puede ser añadido gradualmente. Se puede añadir más catalizador durante la reacción, si esto resulta ser deseable. Todos los procesos, incluyendo la preparación  
15 del catalizador, y el aislamiento y purificación del producto, se pueden llevar a cabo de forma continua.

El componente de poliolefina de la composición de este invento se deriva de monocolefinas que contienen de 2 a 5 átomos de  
20 carbono y se puede preparar por cualquier método conocido en la técnica que produzca polímeros o copolímeros con un módulo de flexión (ASTM D 790-61) de al menos  $700 \text{ kg/cm}^2$ . Compuestos preferidos para su uso en este caso, son los polímeros o copolímeros de etileno de alta densidad preparados por el procedimiento de Hogan y otros, en la patente USA 2.825721.  
25

Se pueden utilizar también poliolefinas parcialmente degradadas, y se obtienen por craquización o degradación térmica de polímeros o copolímeros de olefinas preparados, por ejemplo, según el procedimiento de Hogan y otros, a temperaturas dentro  
30 del margen de  $191^{\circ}\text{C}$  a  $482^{\circ}\text{C}$ , a presiones dentro del margen de



0,07 a 70 kg/cm<sup>2</sup> manométricos, y durante períodos de tiempo del orden de 0,1 a 10 minutos para producir polímeros con índices de fusión dentro del margen de 25 a 1000, preferiblemente de 50 a 500. Se prefiere degradar parcialmente un polímero o copolímero de etileno en forma de partículas, pero se puede utilizar cualquier polímero o copolímero de olefina.

Las mezclas de este invento contienen de 10 a 1000, preferiblemente de 50 a 500, partes en peso de poliolefina por 100 partes de terpolímero, y se pueden preparar por cualesquiera medios conocidos en la industria, por ejemplo por utilización de mezcladores mecánicos tales como plastógrafos, molinos de bolas, o Banburys, por mezcla de soluciones de los materiales y recuperación de la mezcla desde la solución, y similares.

Entra dentro del alcance de este invento incorporar a las mezclas, cargas, aceleradores de vulcanización, activadores, plastificantes, antioxidantes, colorantes, pigmentos y similares, conocidos.

Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar el invento. Las partes son en peso salvo que se especifique lo contrario.

20

#### EJEMPLO I

##### Preparación del terpolímero

Se preparó un terpolímero de etileno-propileno-1,4-hexadieno en solución de tetracloroetileno utilizando un catalizador de tridecil aluminio-cloruro de aluminio-tricloruro de vanadilo. El tiempo de reacción fué de 2 horas y la temperatura media de reacción fué de aproximadamente 32°C. El polímero fué precipitado con n-butanol, fué lavado con acetona, fué secado, y el terpolímero fué extraído con benceno. El terpolímero elástico "vivo" (que se recupera rápidamente de las deformaciones)

30



aislado del extracto en benceno resultó contener 30% en peso de propileno y tener un índice de yodo de 7,5, correspondiente a 2,5% en peso de 1,4-hexadieno. El contenido en etileno, por diferencia, era de 67,5%. La viscosidad intrínseca (en tetra-  
5 cloroetileno a 30°C) era de 2,38.

### EJEMPLO II

#### Preparación de las mezclas de polímeros

Un copolímero de alta densidad de etileno-buteno-1, prepara-  
10 rado por el procedimiento de Hogan y otros, y el terpolímero de etileno-propileno del ejemplo I, fueron mezclados en un plás-  
tógrafo de C.W. Brabender a una temperatura de 160°C hasta que-  
dar fundidos y uniformes, y seguidamente fueron mezclados du-  
rante 4 minutos adicionales. Se añadieron, durante los prime-  
15 ros 2 minutos, óxido de zinc, ácido esteárico y azufre; durante el tercer minuto se añadió uno de los aceleradores (Captax); y durante el cuarto minuto se añadió el otro acelerador (Monex). Las mezclas fueron curadas seguidamente durante 30 minutos a 160°C. Se utilizaron las siguientes recetas.

20

Mezcla	<u>Partes en Peso</u>		
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
Polímero del ejemplo I	100	100	100
Copolímero de etileno-buteno-1 (a)	-	33.3	100
Oxido de zinc	5	5	5
25 Acido esteárico	1	1	1
Azufre	1.5	1.5	1.5
Captax (b)	0.5	0.5	0.5
Monex (c)	1.5	1.5	1.5

(a) Densidad = 0,950 g/cm<sup>3</sup> (ASTM D 1505-60T)  
Índice de fusión = 6,5 (ASTM D 1238-57T, condición E)

30 (b) 2-mercaptobenzotiazol



(c) Monosulfuro de tetrametil tiuram

Se obtuvieron los siguientes resultados:

		<u>Partes en Peso</u>		
Mezcla		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
5	Resistencia a la tracción, 23°C, kg/cm <sup>2</sup> (a)	22	70	145
	Alargamiento, 23°C % (a)	204	473	605
	Hinchamiento, % en volumen (b): tolueno	229	137	63
	heptano	182	103	65
	Resistencia a la tracción, 23°C, kg/cm <sup>2</sup> ,			
	después de una semana en: tolueno	9'5	16	31
	heptano	12	46	94
10	Alargamiento, 23°C %,			
	después de una semana en: tolueno	75	230	300
	heptano	90	250	430

(a) ASTM D 638-61T; velocidad del cabezal en mm. por minuto.

(b) ASTM D 471-59T; una semana a la temperatura ambiente.

15 Estos datos muestran que la adición del copolímero de etileno al terpolímero de etileno-propileno tiene un favorable efecto sobre las propiedades medidas. Así, es evidente que la mezcla curada ha comunicado a éste una alta resistencia a los disolventes.

20

EJEMPLO III

Tres polímeros diferentes de etileno fueron mezclados separadamente con un terpolímero de etileno-propileno y negro de humo, fueron mezclados en un Banbury hasta quedar fundidos y

25 uniformes, y entonces fueron mezclados durante 9 minutos adicionales. Durante los minutos 5-6 se añadieron óxido de zinc, ácido esteárico y azufre. Durante el séptimo minuto se añadió uno de los aceleradores (Amax). Durante los minutos 8-9 se añadió el otro acelerador (Altax). Estas mezclas fueron aplicadas sobre

30 un alambre de cobre del nº 14 recubierto con estaño a la tempe-



ratura indicada, y fueron curadas durante 30 minutos a 177°C en un horno de tiro forzado.

		<u>Partes en peso</u>		
		<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>
	Mezcla			
5	Terpolímero de etileno-propileno del ejemplo I	100	100	100
	Copolímero de etileno-buteno-1 del ejemplo II	100	-	-
	Polietileno (a)	-	100	-
	VBPF (b)	-	-	200
	Philblack O (c)	50	50	-
10	Negro P-33 (d)	-	-	100
	Oxido de zinc	5	5	10
	Acido esteárico	1	1	2
	Azufre	1.5	1.5	3
	Amax (e)	2	2	3
	Altax (f)	0.4	0.4	1
	Temperatura de recubrimiento, °C	154,5	154,5	138°C
15	(a) Un polietileno de baja densidad con una densidad de 0,914 g/cm <sup>3</sup> y un índice de fusión de 7,8.			
	(b) Un copolímero de alta densidad, en forma de partículas, parcialmente degradado de etileno-buteno-1, con una densidad de 0,961 g/cm <sup>3</sup> y un índice de fusión de 160.			
	(c) Un negro de humo de horno con alta resistencia a la abrasión.			
20	(d) Un negro de humo térmico fino.			
	(e) N-Oxidietilen-2-benzotiazil sulfenamida.			
	(f) Disulfuro de 2,2'-dibenzotiazilo.			

Unas muestras del alambre recubierto fueron dobladas sobre su propio diámetro y fueron envejecidas durante períodos diferentes de tiempo, en medios diferentes; los resultados obtenidos fueron excelentes:



Condiciones de envejecimiento

	<u>Mezcla</u>	<u>Medio</u>	<u>Temp. °C</u>	<u>Observaciones</u>
	6	Aire	100°	sin fallo en >2000 horas
	6	Igepal	100°	sin fallo en >1000 horas
	6	Igepal	50°	sin fallo en >1000 horas
5	7	Aire	100°	sin fallo en >1000 horas
	8	Aire	100°	sin fallo en >1000 horas

EJEMPLO IV

Se prepararon mezclas utilizando la siguiente receta:

		<u>Partes en Peso</u>	
		<u>1</u>	<u>2</u>
10	Mezcla		
	Terpolímero de etileno-propileno del ejemplo I	-	50
	Caucho (a)	50	-
	VBPF (I.F. =160) del ejemplo III	50	50
	Negro P-33	50	50
	Oxido de zinc	5	5
15	Acido esteárico	1	1
	Azufre	1.5	1.5
	Amax	1.5	1.5
	Altax	0.5	0.5

(a) Un copolímero de isobutileno-isopreno fabricado por Enjay Chemical Co., y con un peso específico de 0,92.

20

Las mezclas fueron preparadas mezclando el polímero y el caucho en un mezclador Banbury a 135°C hasta que quedaron fluidas, añadiendo negro de humo y amasando durante 10 minutos, añadiendo óxido de zinc y amasando durante 30 segundos, añadiendo ácido esteárico y amasando durante 30 segundos, añadiendo azufre y amasando durante 30 segundos, añadiendo Amax y amasando durante 30 segundos, añadiendo Altax y amasando durante 3 minutos, durante un tiempo total de mezcla de 15 minutos después del amasado inicial hasta fluidez. Después de curar durante 30 minutos a 177°C, las muestras tenían la siguiente

25

30



fisuración por esfuerzos latentes periféricos:

Fisuración por esfuerzos latentes periféricos,		
horas para un fallo del 50% (b)	<u>1</u>	<u>2</u>
(b) ASTM D 1693-60 T.	0.5	1000

5 Los datos anteriores indican los superiores resultados obtenidos en la fisuración por esfuerzos latentes periféricos cuando se emplea una mezcla de polímeros de acuerdo con el invento.

10 EJEMPLO V

Se prepararon mezclas de la misma manera que en el ejemplo IV, utilizando la siguiente receta:

		<u>Partes en Peso</u>	
		<u>1</u>	<u>2</u>
15	Mezclas		
	Terpolímero de etileno-propileno del ejemplo I	-	100
	Gaúcho del ejemplo IV	100	-
	VBPF (I.F.=160) del ejemplo III	50	50
	Negro P-33	150	150
	Oxido de zinc	7.5	7.5
	Acido esteárico	1.5	1.5
20	Azufre	2.25	2.25
	Amaz	2.25	2.25
	Altax	0.75	0.75

Después de curar durante 30 minutos a 177°C, las muestras tenían la siguiente fisuración por esfuerzos latentes periféricos:

Fisuración por esfuerzos latentes periféricos,		
horas,	<u>1</u>	<u>2</u>
para un fallo de 50%	17	1000

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el día 13 de agosto de 1.964, bajo el número



389.461, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- N O T A -

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.- Mejoras introducidas en la producción de una mezcla vulcanizable con azufre de una poliolefina y un terpolímero de etileno-propileno-dieno.

2.- Mejoras según la reivindicación 1, en que dicho dieno es un dieno cíclico o un dieno acíclico con 5 a 22 átomos de carbono.  
15 bono.

3.- Mejoras según las reivindicaciones 1 ó 2, en que el terpolímero contiene de 1 a 40 moles % de la diolefina.

4.- Mejoras según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en que dicho dieno es dicitlopentadieno.

20 5.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en que dicho dieno es 1,4-hexadieno.

6.- Mejoras según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en que la poliolefina tiene un módulo de flexión de al menos  $700 \text{ kg/cm}^2$  y se deriva de una monocolefina con 2 a 5  
25 átomos de carbono.

7.- Mejoras según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, que comprenden de 10 a 1000 partes en peso de la poliolefina por 100 partes en peso del terpolímero de etileno-propileno-dieno.

30 8.- Mejoras según cualquiera de las precedentes reivindi-



30 JUL 1965

caciones, en que el terpolímero contiene etileno y propileno, aproximadamente en proporciones iguales.

9.- Mejoras según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en que la poliolefina es un homopolímero o copolímero de etileno.

10.- Mejoras según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, que comprenden de 50 a 500 partes en peso de poliolefina por 100 partes de terpolímero.

11.- Mejoras introducidas en la producción de nuevas composiciones polímeras.

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

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

15

Madrid,

P.A.

30 JUL 1965

ABE/te/ce Elizabeth  
Por Fines  
*[Handwritten signature]*

A.F.A. *[Handwritten marks]*

315975