

329.774

2 MAY



P.- 32.788

U.S. 477.029
Docket 27.282

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el día 2 de Agosto de 1.966, con el Nº 329.774

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de EASTMAN KODAK COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 343 State Street, Rochester, Nueva York, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE FABRICAR ARTICULOS MOLDEADOS A PARTIR DE COMPOSICIONES POLIOLEFINICAS"

Este invento se refiere a la preparación de nuevas composiciones que contienen polipropileno con determinadas propiedades acrecentadas y a su método de preparación. Más particularmente, este invento concierne a composiciones de mezclas de polipropileno que tienen una transparencia mejorada, poca o ninguna tendencia a enturbiarse, excelente re-

5



sistencia al impacto y otras propiedades deseables.

Tal como es conocido en la industria, hay disponibles un cierto número de materiales de poliolefinas tales como polipropileno y polietileno de diversos pesos moleculares, composiciones y densidades. Dichas composiciones, compuestas sustancial o completamente por la poliolefina son útiles en su forma no diluída para un cierto número de finalidades. Es decir, pequeñas cantidades de inhibidores, pigmentos y otros aditivos convencionales son incorporados usualmente en los materiales de más o menos practicamente con 100% de poliolefina para proporcionar un margen más amplio de utilidad para dichos materiales de poliolefina.

No obstante los diversos beneficios que se han logrado con la incorporación de pequeñas cantidades de aditivos de la naturaleza de inhibidores y pigmentos, dichos materiales de poliolefina que consisten esencialmente en polipropileno o polietileno no han poseído hasta ahora una transparencia, una resistencia al impacto y otras propiedades deseadas óptimas, particularmente a las temperaturas más bajas.

Correspondientemente, se ha propuesto ya desde numerosos puntos de vista mezclar otros diversos materiales con dichas poliolefinas. A saber, se ha propuesto incorporar, además de inhibidores y pigmentos, poliisobutileno y diversos materiales denominados cauchos sintéticos e ingredientes similares en cantidades sustanciales en el polipropileno en un intento de mejorar las propiedades. Se ha encontrado que las mezclas de polipropileno y polietileno son incompatibles a lo largo de un amplio mar



gen de composiciones; por esto, el polietileno incluso en
altas concentraciones no mejora apreciablemente la resis-
tencia al impacto del polipropileno. Además, dichas mez-
clas tienden a ser opacas y a enturbiarse cuando las pie-
5 zas moldeadas son dobladas. La resistencia al impacto y
la tenacidad a baja temperatura del polipropileno pueden
ser mejoradas mezclando con 5 a 15% de caucho de copolíme-
ro de etileno-propileno, pero las mezclas resultantes tie-
nen una rigidez y dureza indeseablemente bajas y tienden
10 a enturbiarse.

Es conocido, tal como se menciona anteriormen-
te, que elástomeros tales como poliisobutileno o copolíme-
ros amorfos de etileno-propileno mejoran la resistencia
al impacto de determinadas mezclas de polietileno-polipro-
15 pileno a bajas temperaturas, pero no mejoran de manera
significativa la resistencia al impacto a la temperatura
ambiente o superior. Las cantidades relativamente grandes
de elastomero necesarias para llevar a cabo la mejora
afectan desfavorablemente otras características valiosas
20 de la mezcla tales como la rigidez y la resistencia a la
tracción.

Correspondientemente, se considera evidente
que aunque ya están disponibles un cierto número de compo-
siciones de polipropileno útiles, se necesitan en la in-
25 dustria composiciones poliolefínicas que tengan transpa-
rencia, resistencia al enturbiamiento y propiedades de im-
pacto mejores, tal como se indicará en detalle seguidamen-
te. Por esto, se cree que la creación de dichas nuevas
composiciones de mezclas de polipropileno por medio del
30 presente invento representa un resultado altamente desea-



ble.

Después de extensas investigaciones se ha descubierto que determinadas combinaciones de polipropileno cristalino, de polietileno y de copolímeros de etileno-propileno substancialmente amorfos o de estos copolímeros que contienen pequeñas cantidades de dicitlopentadieno polimerizado, pueden ser mezcladas entre sí para proporcionar formulaciones que combinan una alta tenacidad con una alta rigidez, y, lo más sorprendente, con excelente transparencia y virtualmente sin tendencia al enturbiamiento. Esta combinación de propiedades no ha sido encontrado hasta ahora en mezclas de polipropileno-polietileno y no hubiera podido ser predicha partiendo de la técnica anterior. La importancia de este descubrimiento está indicada por el hecho de que actualmente no hay mezclas o copolímeros de polipropileno comercialmente disponibles que no estén limitadas por un excesivo enturbiamiento, una tenacidad inadecuada o una baja rigidez y dureza. El invento permite por primera vez la producción de una formulación de mezclas de polipropileno que supera dichas desventajas típicas.

Este invento tiene como uno de sus objetos la creación de nuevas mezclas del tipo de polipropileno-polietileno que tengan una compatibilidad mejorada. Otro objeto es el de crear mezclas del tipo de polipropileno de alta resistencia al impacto que tengan una transparencia mejorada y sustancialmente ninguna tendencia a enturbiarse. Otro objeto más es crear nuevas composiciones de poliolefina que tengan alta resistencia al impacto y alta rigidez en combinación con buena transparencia y buena resisten-



cia al enturbiamiento. Otro objeto nuevo es crear métodos útiles para obtener las nuevas mezclas antedichas. Otros objetos aparecerán en lo que sigue.

5 En los aspectos más amplios de este invento se ha encontrado que pueden ser combinado entre sí tres componentes A, B y C del tipo de poliolefina, tal como se especificará con mayor detalle en lo que sigue. Estos componentes, que deberán tener determinadas características de densidad y otras propiedades especificadas tal como se describirá en detalle, pueden ser utilizados en una forma exenta de aditivos. Sin embargo, para la mayor parte de las operaciones comerciales, los tres componentes pueden ser de los materiales de poliolefina usuales y comercialmente disponibles que contengan hasta aproximadamente 5% de aditivos convencionales. Dichos aditivos, tal como es bien conocido en la industria, son inhibidores de la oxidación ilustrados por el 3,3'-tiodipropionato de dilaurilo, 2,6-bis(1-metilheptadecil)-p-cresol, y fosfito de tris-octilfenilo, e inhibidores del ultravioleta tales como 4-dodeciloxi-2-hidroxibenzofenona. Similarmente, en un cierto número de casos pueden estar presentes en composiciones comerciales los pigmentos bien conocidos ilustrados por dióxido de titanio, negro de humo, amarillo de cadmio o Cadmium Yellow, Monastral Red Y o rojo Monastral Y, y otros pigmentos coloreados. Otros aditivos que se pueden encontrar en componentes A, B y C de poliolefinas comercialmente disponibles, y que se pueden emplear para preparar las mezclas de este invento son lubricantes de moldeo tales como estearato de calcio, agentes de formación de núcleos tales como ácido p-ter-butylbenzoico y

10

15

20

25

30



sus sales de metal y de amina, inhibidores de cobre tales como oxanilida, agentes de deslizamiento, agentes antibloqueo, agentes de carga y similares.

Después de preparar u obtener los tres componentes apropiados, las cantidades correctas de los tres componentes pueden ser mezcladas entonces en una cualquiera de diversas maneras para asegurar la mezcla acabada deseada. Las maneras de mezclar serán indicadas en los diversos ejemplos que siguen así como en la descripción que aparece en la última parte de la presente memoria. Es decir, las mezclas de tres componentes de este invento están compuestas de los siguientes componentes preferidos que pueden ser combinados por medio de aparatos y técnicas de mezcla conocidos utilizando mezcladores Banbury, extrusores de composición, molinos para caucho, etc.:

A. Polipropileno esencialmente estereoregular

B. Polietileno esencialmente lineal

C. Copolímero de etileno-propileno esencialmente amorfo

Con más detalle, las propiedades preferidas de los componentes A, B y C de partida son las siguientes:

A. Polipropileno

Densidad (muestra acondicionada: $\geq 0,90$; preferida 0,905-0,920

Caudal de masa fundida (230°C, 2,16 kg):
0,1-18,0; preferido 0,5-10,0.

Obsérvese que el polipropileno útil en este invento puede ser un copolímero o un polímero en bloque de acuerdo con las anteriores especificaciones y que con-



tenga cantidades secundarias ($< 10\%$) de un comonomero tal como etileno, 1-buteno, etc.

B. Polietileno

5 Densidad (muestra acondicionada): $\geq 0,91$;
preferida, 0,95-0,97

Indice de fusión (190°C): 0,1-20; preferido
0,5-10.

10 Obsérvese que el polietileno útil en la práctica de este invento puede ser un copolímero que contenga cantidades secundarias ($< 5\%$) de un comonomero tal como 1-buteno u otra alfa-olefina que tenga menos de 10 átomos de carbono.

C. Copolímero de etileno-propileno

15 Contenido en etileno: 20-80% en peso; preferido 30-65% en peso

Viscosidad inherente (tetralina a 145°C):
1,0-3,5; preferida 1,5-3,0.

Temperatura de transición de segundo orden:
 $\leq -25^{\circ}\text{C}$; preferida $\leq -40^{\circ}\text{C}$.

20 Obsérvese que los terpolímeros de etileno-propileno que contengan cantidades secundarias (hasta de 10% en peso) de unidades de hidrocarburo dienico u otras unidades hidrocarbonadas insaturadas que contengan al menos un doble enlace u otras unidades de alfa-olefinas lineales,
25 son útiles en la práctica de este invento cuando están de acuerdo con las anteriores especificaciones.

Las proporciones de los tres componentes A, B y C utilizados para preparar las mezclas de tres componentes de este invento son altamente críticas. Cantidades
30 fuera de estos límites conducen a mezclas que tienen pro-



5
 propiedades inferiores- especialmente mala transparencia y malas características de enturbiamiento. Las mezclas de este invento tienen las siguientes proporciones en lo que se refiere a los tres componentes antes descritos:

- 5 A - polipropileno 65 a 96%
- B - polietileno 2 a 15%
- C - copolímero de etileno-propileno 2 a 20%

Las mezclas preferidas tienen la siguiente composición:

- 10 A - polipropileno 75 a 92%
- B - polietileno 5 a 10%
- C - copolímero de etileno-propileno 3 a 15%

15 Se obtendrá una mayor comprensión de las nuevas mezclas de tres componentes y de los métodos para obtener dichas mezclas a partir de los diversos ejemplos que siguen. Estos ejemplos están establecidos en particular para ilustrar determinadas realizaciones preferidas del invento.

20 Ejemplos I a XI

Los siguientes materiales fueron mezclados en un mezclador Banbury durante 6 minutos en las proporciones señaladas en la Tabla I:

- 25 A. Polipropileno con una densidad de 0,912 y un caudal de masa fundida de 1,1.
- B. Polietileno con una densidad de 0,965 y un índice de fusión de 0,73.
- C. Copolímero de etileno-propileno que contenía 47% en peso de etileno y tenía una viscosidad inherente de 2,7 y una temperatura de transición vítrea de apro-

ximadamente -56°C .



Las mezclas de tres componentes resultantes fueron moldeadas por inyección a aproximadamente 232°C en una máquina de Watson-Stillman y fueron ensayadas en cuanto a las propiedades físicas. Estas propiedades están comparadas en la Tabla 1 con las propiedades del testigo de polipropileno y de diversas mezclas de dos componentes del polipropileno con el polietileno y con el copolímero de etileno-propileno.

Los ejemplos I a III muestran las sobresalientes mejoras en las propiedades físicas del polipropileno obtenidas por medio de las mezclas de tres componentes de este invento. Se puede observar que la resistencia al impacto aumentó en un factor mayor que 4 con pequeño sacrificio en la rigidez y, sorprendentemente, con una mejora en la transparencia y la resistencia al enturbiamiento. Estos dos últimos efectos están en contraste directo con lo que se hubiera podido predecir a partir de la técnica anterior.

Los Ejemplos IV y V ilustran los resultados obtenidos al trabajar fuera de los límites especificados por el invento. Estas mezclas, que contenían concentraciones en polietileno mayores que las especificadas por este invento, eran opacas y se enturbiaban fuertemente. Se observará también, por comparación con el Ejemplo III que el aumento del contenido en polietileno hasta 20% y más, hizo que disminuyesen tanto la resistencia al impacto como la rigidez de las mezclas.

Los Ejemplos VI y VII son mezclas del tipo de la técnica anterior que muestran el efecto de un copolíme



ro de etileno-propileno sobre las propiedades del polipropileno. La resistencia al impacto aumentó y la rigidez disminuyó, pero las mezclas no mostraron mejora en las características de transparencia y enturbiamiento tal como se encontró en el caso de las mezclas de tres componentes de los Ejemplos I y II.

5

Los Ejemplos VIII y IX muestran los malos resultados obtenidos de mezclas de dos componentes de polipropileno y polietileno. Estos resultados reflejan la incompatibilidad de las dos poliolefinas.

10

Los Ejemplos X y XI muestran respectivamente las propiedades del polipropileno y del polietileno sin modificar.

Tabla 1

Ejemplo	Composición de la mezcla			Resistencia al impacto Izod kg/cm de entalladura	Rigidez ² kg/cm ²	Transparencia con relación a PP	Enturbiamiento con relación a PP
	PP %	PE %	Copolímero E/P %				
I	93	2	5	0,199	9240	++++	++++
II	90	5	5	0,275	9730	++++	++++
III	85	10	5	0,340	9800	+++	+++
IV	75	20	5	0,318	8400	+	++
V	65	30	5	0,248	8400	+	+
VI	95	--	5	0,135	9100	+++	++
VII	90	--	10	0,297	7700	++	++
VIII	90	10	--	0,037	9520	++	++
IX	80	20	--	0,027	9100	+	+
X	100	--	--	0,043	10500	+++	+++
XI	--	100	--	0,415	6860	+	+

¹ASTM - D256 a 239C

²ASTM - D747

PP - Polipropileno

PE - Polietileno

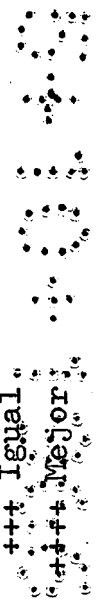
E/P - Copolímero

+ Muy inferior

++ Inferior

+++ Igual

++++ Mejor





Se obtuvieron resultados comparables a los de los Ejemplos I y II cuando el polipropileno utilizado con tenía 3,9% en peso de etileno copolimerizado.

Ejemplos XII a XVII.

5

Estos ejemplos ilustran lo decisivas que son la densidad y el caudal de masa fundida del polipropileno en lo que se refiere a la preparación de las mezclas de tres componentes de este invento. En cada uno de estos ejemplos, 85 partes del polipropileno en cuestión fueron mezcladas en un mezclador Banbury con 10 partes de polietileno (densidad 0,955; índice de fusión 1,0), que contenía aproximadamente 1% de 1-buteno copolimerizado y con 5 partes de copolímero de etileno-propileno (viscosidad inherente 1,7; temperatura de transición de segundo orden aproximadamente -57°C) que contenía aproximadamente 51% en peso de etileno. Las mezclas resultantes fueron moldeadas por inyección a 232-246°C en una máquina de Watson - Stillman. Las propiedades físicas de las mezclas están mostradas en la Tabla 2.

10

15

20

En el ejemplo XIV, el alto caudal de masa fundida del polipropileno era perjudicial para las propiedades de la mezcla tal como se muestra por la baja resistencia al impacto Azod y la más baja transparencia con relación a la del polipropileno sin modificar.

25

En el Ejemplo XVII se puede observar que el polipropileno que tiene una densidad menor de 0,90 condujo a mezclas que muestran baja rigidez, baja dureza, menos transparencia que el polipropileno mismo, y una indeseable tendencia a enturbiarse.

30



Por otra parte, las mezclas de los ejemplos XII, XIII, XV y XVI que fueron preparadas de acuerdo con este invento mostraron resistencia al impacto, alta rigidez y características de transparencia y de enturbiamiento sobresalientes al menos tan buenas como las del polipropileno sin modificar.

5

Tabla 2

Ejem- plo.	PP		Resistencia al impacto Izodi kgm/cm de entalladura	Rigidez ² kg/cm ²	Dureza Rockwell R	Transparencia con relación al PP	Enturbiamiento con relación al PP
	Densidad, g/cm ³	Caudal de ma- sa fundida g/10 min					
XII	0,919	0,2	NR ⁴	8890	64	+++	++++
XIII	0,914	1,4	NR ⁴	9100	62	+++	+++
XIV	0,914	22,0	0,032	8400	61	++	++
XV	0,905	1,4	NR ⁴	8470	58	+++	+++
XVI	0,905	3,4	0,124	9590	64	+++	+++
XVII	0,891	3,0	0,113	6650	39	++	++

¹ASTM - D256 a 23°C

²ASTM - D747

³ASTM - D785

⁴Las probetas no se rompieron en el ensayo de impacto (NR = No se Rompe)

+ Muy inferior

++ Inferior

+++ Igual

++++ Mejor





Ejemplos XVIII a XXII

Estos ejemplos muestran lo deseable que es utilizar copolímeros de etileno-propileno que tengan propiedades dentro de los límites especificados. En cada uno de estos ejemplos, 89 partes de polipropileno (densidad 0,910; caudal de masa fundida 0,8) y 8 partes de polietileno (densidad 0,961; índice de fusión 5,5) fueron mezcladas con 3 partes del copolímero de etileno-propileno en un mezclador Banbury. Las mezclas fueron entonces moldeadas por inyección en una máquina de Watson-Stillman. Las propiedades físicas de estas mezclas están dadas en la Tabla 3. Las mezclas de los ejemplos XVIII, XXI y XXII fueron preparadas utilizando copolímeros de etileno-propileno fuera de uno o varios de los límites especificados de contenido en etileno, de viscosidad inherente y de temperatura de transición de segundo orden. En estos ejemplos, las mezclas mostraron resistencias al impacto relativamente bajas, además de malas características de enturbiamiento, mientras que las mezclas de los Ejemplos XIX y XX preparadas de acuerdo con este invento mostraron una sobresaliente combinación de resistencia al impacto, de rigidez y de transparencia además de mejoradas características de enturbiamiento.

Tabla 3

Ejemplo	Copolímero E-P ¹		Transición de segundo orden 9C	Resistencia al impacto Izod ¹ kgm/cm de entalladura	Rigidez 2 kg/cm ²	Transparencia con relación a PP	Enturbiamiento con relación a PP
	Etile- no inherente %	Viscosidad inherente					
XVIII	16	2,8	-30	0,081	9100	++	++
XIX	26	2,4	-41	0,232	9100	+++	++++
XX	35	1,7	-49	0,324	8890	++++	++++
XXI	78	3,8	-68	0,113	8400	++	+
XXII	26	0,8	-33	0,059	8540	+++	++

¹ASTM - D256 a 23°C

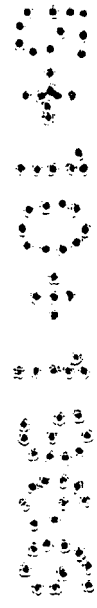
²ASTM - D747

+ Muy inferior al polipropileno

++ Inferior al polipropileno

+++ Igual que el polipropileno

++++ Mejor que el polipropileno



Ejemplos XXIII a XXVIII



Estos ejemplos muestran lo deseable que es utilizar polietileno que tenga las propiedades arriba especificadas. En cada uno de estos ejemplos, 90 partes de polipropileno (densidad 0,914; caudal de masa fundida 1,4) y 5 partes de copolímero de etileno-propileno (viscosidad inherente 2,7; temperatura de transición de segundo orden, aproximadamente -55°C) que contenía 44% en peso de etileno, fueron mezcladas con 5 partes del polietileno preferido utilizando un mezclador Banbury. Las mezclas fueron entonces moldeadas por inyección en una máquina de Watson - Stillman. Las propiedades de las mezclas están mostradas en la Tabla 4.

En el ejemplo XXV, el índice de fusión del polietileno utilizado estaba por encima de los límites especificados. La mezcla de tres componentes resultante tenía una resistencia al impacto relativamente baja y no muestra las desacostumbradas propiedades de transparencia y de enturbiamiento características de las mezclas de este invento.

Los polietilenos que tenían las propiedades especificadas por este invento fueron utilizados para preparar las mezclas de los Ejemplos XXIII, XXIV, XXVI, XXVII y XXVIII. Todas estas mezclas mostraron una excelente combinación de propiedades no encontradas en mezclas de la técnica anterior de polipropileno con polietileno o con copolímeros de etileno-propileno.

Tabla 4

Ejemplo	Poliétileno		Resistencia al impacto Izod ² kg/cm de entalladura	Rigidez ³ kg/cm ²	Dureza ⁴ Rockwell R	Transparencia con relación a PP	Enturbiamiento con relación a PP
	Densidad g/cm ³	Índice de fusión ¹					
XXIII	0,970	10,0	0,205	9800	74	+++	+++
XXIV	0,964	0,5	0,291	9380	71	++++	++++
XXV	0,964	30,0	0,097	9520	71	++	++
XXVI	0,954	1,0	0,264	9380	74	++++	++++
XXVII	0,955 ⁵	5,4	0,183	9380	73	++++	++++
XXVIII	0,941	3,0	0,167	8820	62	+++	+++

¹ASTM - D1238

²ASTM - D256 a 23°C

³ASTM - D747

⁴ASTM - D785

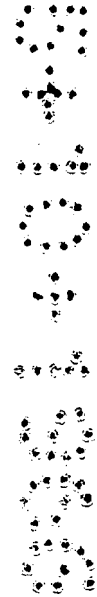
⁵Contiene 1 - 2% de 1-buteno copolimerizado.

+ Muy inferior

++ Inferior

+++ Igual

++++ Mejor





Ejemplos XXIX a XXXIII.

Estos ejemplos ilustran la ventaja de las mezclas de este invento sobre las diversas mezclas de polipropileno descritas en la técnica anterior. Todas las mezclas descritas seguidamente fueron preparadas utilizando un mezclador Banbury. Cada mezcla fue entonces moldeada por inyección en una máquina Reed-Prentice equipada con un pre-plastificador de tornillo Battenfeld, de acuerdo con ASTM D2146-63T. y fué sometida a ensayos de propiedades físicas. Los resultados de los ensayos están mostrados en la Tabla 5. Los materiales polímeros utilizados para preparar las mezclas de estos ejemplos tenían las siguientes propiedades:

Polipropileno - Densidad 0,914; caudal de masa fundida, 2,5; punto de fusión de birrefringencia, 170°C

Polietileno - Densidad 0,945 (Ejemplos XXIX a XXXII) y 0,964 (Ejemplos XXX y XXXIII); índice de fusión 0,7; punto de fusión de birrefringencia 132-135°C.

Poliisobutileno^(*) - peso molecular de 80.000

Copolímero de etileno/propileno - que contenía 54% (en peso) de etileno; temperatura de transición de segundo orden, aproximadamente -58°C; viscosidad inherente 3,0.

Dioxido de titanio - rutilo de calidad para pigmentos.

(*) Disponible comercialmente como Vistanex L80 de Enjay Chemical Co.

Resulta fácilmente evidente a partir de los datos de la tabla 5 que la mezcla de tres componentes pre



ferida preparada de acuerdo con este invento (Ejemplo XXXIII) tiene sobresalientes propiedades físicas y es muy superior a este respecto a cualquiera de las mezclas de polipropileno del tipo de la técnica anterior mostradas en los Ejemplos XXIX a XXXII.

5

Tabla 5

Ejemplo	Composición de la mezcla (todas las partes en peso)	Resistencia al impacto Izod ¹ kgm/cm de entalladura	Rigidg ² kg/cm ²	Transparencia con relación al polipropileno	Enturbiamiento con relación al polipropileno
Testigo	Polipropileno	0,046	11340	+++	+++
XXIX	Polipropileno 90 partes Polietileno 10 partes	0,027	9730	++	++
XXX	Polipropileno 90 partes Polietileno 5 partes Poliisobutileno 5 partes	0,232	9100	++	+
XXXI	Polipropileno 90 partes Copolímero de etileno-propileno 10 partes	0,307	9100	++	++
XXXII	Polipropileno, 30 partes Polietileno 70 partes Copolímero de etileno-propileno 2 partes Dioxido de titanio 1 parte	0,178	8050	+	++
XXXIII	Polipropileno 90 partes Polietileno 5 partes Copolímero de etileno-propileno 5 partes	NR ³	11200	++++	++++

5061





- 1 ASTM - D256 a 23°C + Muy inferior
- 2 ASTM - D747 ++ Inferior
- 3 No hay rotura (las probetas +++ Igual
no pudieron ser rotas en el
ensayo) +++++ Mejor
- 5

EJEMPLOS XXXIV a XXXIX

Estos ejemplos muestran las desacostumbradas combinaciones de propiedades proporcionadas por las mezclas de tres componentes de este invento. Todas las mezclas abajo descritas fueron preparadas utilizando un mezclador Banbury. Las probetas para ensayos físicos fueron moldeadas en una máquina de Watson-Stillman y fueron envejecidas 7 días antes de ensayar.

10

15 Se utilizaron los siguientes materiales para preparar las mezclas descritas en estos ejemplos:

Polialomero - Copolímeros en bloque, altamente cristalinos de propileno y etileno que contenían aproximadamente 1% de etileno; densidad 0,904; caudal de masa fundida 2,5.

20

Polietileno - Densidad 0,964; índice de fusión 0,7.
Copolímero de etileno/propileno - que contenía 47% en peso de etileno; viscosidad inherente 2,7; temperatura de transición de segundo orden, aproximadamente -56°C.

25

Tabla 6

Propiedades físicas de mezclas de tres componentes de Polialomero, Polietileno y E.P.R. (a)

Ejemplo	XXXIV	XXXV	Mezcla de tres componentes			XXXVIII	XXXIX
			85/5/5	85/5/10	80/5/15		
Proporciones en peso, PA/PE/EPR	90/5/5	85/5/10	80/5/15	85/10/5	80/15/5	---	---
Caudal de masa fundida dg/min. ASTM-D1238	2,2	2,1	2,1	1,9	1,7	2,2	2,2
Dureza							
Rockwell R, ASTM-D785	47	50	44	32	--	63	63
Durometo Shore D, ASTM-D676	66	65	65	63	60	65	65
Resistencia a la tracción, ASTM D-638							
En el límite elástico, kg/cm ²	280	301	287	259	231	322	322
A la rotura, kg/cm ²	322	336	336	308	287	280	280
Alargamiento, %	434	484	475	441	446	428	428
Rigidez, kg/cm ² ASTM-D747	5250	5180	5250	4760	4060	6300	6300

Resistencia al impacto Izod con entalladura

23°C, kgm/cm, ASTM-D256

Temp. de distorsión por calor (4,62 kg/cm²), °C (b)

No se rompe	No se rompe	No se rompe	No se rompe	No se rompe	No se rompe	0,0702
149	147	148	147	149	152	

(a) Las probetas fueron moldeadas en una máquina Watson-Stillman y fueron envejecidas 7 días antes de ensayar.

(b) Mod. Plastics, 24, No 3, 169 (1956)





Se puede observar que las mezclas de polialomeros de tres componentes tienen sobresalientes resistencias al impacto obtenidas con poco o ningún sacrificio de la resistencia a la tracción y de la temperatura de distorsión por calor del polialomero sin modificar.

EJEMPLOS XL a XLVIII.

Estos ejemplos muestran las propiedades de mezclas de tres componentes preparadas a partir de diversos tipos de polietileno; es decir polietilenos de densidad baja, media y alta. Todas las mezclas descritas en estos ejemplos fueron preparadas utilizando un mezclador Banbury. Las probetas de ensayos físicos fueron moldeadas en una máquina de Watson-Stillman y fueron envejecidas 7 días antes de ensayar.

Los siguientes materiales fueron utilizados para preparar las mezclas descritas en estos ejemplos:

- 90 partes - polipropileno - densidad, 0,909, caudal de masa fundida 2,0
- 5 partes - polietileno - tipo indicado en la tabla
- 5 partes - copolímero de etileno/propileno que contenía 47% en peso de etileno; viscosidad inherente, 2,7; temperatura de transición de segundo orden aproximadamente -56°C.

Tabla 7

Efecto del tipo de polietileno sobre las propiedades físicas de mezclas (a) de tres componentes de polipropileno/polietileno/EPR 90/5/5

Ejemplo	Mezcla de tres componentes			Alta densidad	Polipropileno
	XL	XLI	XLII		
Polietileno utilizado	Baja densidad (0.915)	Densidad media (0.935)	Densidad (0.964)		
Caudal de masa fundida, dg/min. ASTM-D1238	2.0	2.2	2.1	2.0	
Dureza					
Rockwell R, ASTM-D785	68	67	74	84	
Durometro Shore D, ASTM-D676	67	68	67	71	
Resistencia a la tracción, ASTM D638					
En el límite elástico, kg/cm ²	392	357	392	420	
En la rotura, kg/cm ²	308	336	301	315	
Alargamiento, %	154	350	131	148	
Rigidez, kg/cm ² , ASTM D747	7000	7700	8540	9100	
Resistencia al impacto Izod con entalladura 23°C kg/cm, ASTM D256	0,0972	0,0864	0,1026	0,03456	
Temperatura de fragilidad, °C, ASTM-D746	-28	-25	--	-11	
Temperatura de distorsión por calor (4,62 kg/cm ²) °C (b)	158	167	163	167	





(a) Las probetas fueron moldeadas en una máquina Watson-Stillman y fueron envejecidas 7 días antes de ensayar.

(b) Mod. Plastics, 34, No. 3, 169 (1956)

5 Estos ejemplos muestran la similitud de propiedades físicas observadas en mezclas de tres componentes preparadas con diversos tipos de polietileno de acuerdo con las especificaciones de este invento.

Ejemplo XLIV

10 Este ejemplo ilustra la utilización de un terpolímero de etileno-propileno en la preparación de mezclas de tres componentes.

15 Los siguientes materiales fueron mezclados entre sí en un mezclador Banbury durante 6 minutos. La mezcla resultante fue granulada y después fué moldeada por inyección en probetas en una máquina Watson-Stillman. Las probetas fueron envejecidas 7 días antes de ensayar.

75 partes - polipropileno - densidad 0,909; caudal de masa fundida, 10

20 10 partes - polietileno - densidad, 0,964; índice de fusión 0,7

25 15 partes - terpolímero de etileno/propileno que contiene aproximadamente 2,5% (en peso) de di ciclopentadieno terpolimerizable y aproximadamente 47% (en peso) de etileno - Viscosidad inherente, 2,5.

30 En la tabla siguiente, las propiedades físicas de la mezcla de tres componentes son comparadas con las propiedades de dos fórmulas de polipropileno de alta resistencia al impacto de la técnica anterior y comercialmente disponibles, que tienen caudales de masa fundida comparables.



Tabla 8

	<u>Mezcla de tres componentes Ejemplo XLIV</u>	<u>Fórmula A de la técnica anterior</u>	<u>Fórmula B de la técnica anterior</u>
Caudal de masa fundida, dg/min.ASTM D1238	4.9	4.0	4.7
Dureza Rockwell, R, ASTM-D785	70	81	74
Resistencia a la tracción, ASTM-D638			
En el límite elástico, kg/cm ²	315	273	266
A la rotura, kg/cm ²	322	210	175
Alargamiento, %	492	560	190
Rigidez, kg/cm ² ASTM-D747	7000	7700	8400
Resistencia al impacto Izod con entalladura 23°C kgm/cm, ASTM-D256	0,1728	0,1350	0,1242
Resistencia al enturbiamiento	Buena	Regular	Pobre





5 Se puede observar que la mezcla de tres compo-
nentes con alto caudal de masa fundida tiene un equili-
brio superior de tenacidad, resistencia y rigidez que el
mostrado por las mejores fórmulas con alto caudal de masa
fundida de la técnica anterior.

Ejemplo XLV.

10 Se repitió el Ejemplo XLIV excepto que el ter-
polímero de etileno-propileno contenía unidades de 1,4-he-
xadieno en lugar de unidades de dicitlopentadieno. La mez-
cla de tres componentes resultante mostró esencialmente
las mismas propiedades físicas que las obtenidas en el
Ejemplo XLIV. Terpolímeros de etileno-propileno comercial-
mente disponibles que dieron resultados similares son EPT
15 3509 (Enjay Company, Inc.) y Nordel 1070 (E.I. du Pont
de Nemours and Co., Inc.).

Ejemplo XLVI.

20 El ejemplo XLIV, cuando se repite excepto que
el terpolímero de etileno/propileno/dicitlopentadieno es
reemplazado por un terpolímero de etileno/propileno/1-bu-
teno que contenía aproximadamente 47% (en peso) de etile-
no y 8% (en peso) de 1-butenos, dá una mezcla de tres com-
ponentes que muestra esencialmente las mismas propiedades
25 físicas que las obtenidas en el Ejemplo XLIV.

Ejemplo XLVII.

30 Los siguientes materiales fueron mezclados en
un mezclador Banbury durante 6 minutos, fueron enfriados
y granulados:



90 partes - Copolimero de propileno/1-buteno que contenía 8% (en peso) de 1-buteno y que tenía una densidad de 0,903 y un caudal de masa fundida de 14.

5 5 partes - Polietileno que tenía una densidad de 0,965 y un índice de fusión de 0,73.

5 partes - copolimero de etileno-propileno que contenía 47% en peso de etileno y que tenía una viscosidad inherente de 2,7 y una temperatura de transición de segundo orden de aproximadamente -56°C .

10 La mezcla de tres componentes con alto caudal de masa fundida resultante fue moldeada por inyección a aproximadamente 232°C en una máquina de Watson-Stillman y
15 fué ensayada en cuanto a las propiedades físicas. Estas propiedades son comparadas en la tabla 9 con las propiedades del copolímero sin modificar de propileno/1-buteno con el fin de mostrar el equilibrio mejorado de tenacidad, resistencia y rigidez proporcionado por la mezcla de tres
20 componentes.

Tabla 9

	<u>Mezcla de tres componentes</u>	<u>Copolímero de propileno/1-buteno 92/8</u>
Caudal de masa fundida, dg/min. ASTM D1238	10.8	14
Dureza, Rockwell R, ASTM-D785	60	79
Resistencia a la tracción, ASTM-D638		
En el límite elástico, kg/cm ²	287	245
A la rotura, kg/cm ²	280	245
Alargamiento, %	516	--
Rigidez, kg/cm ² , ASTM D747	4690	4900
Resistencia al impacto Izod, con entalladura, 23°C kgm/cm, ASTM D256	0,0756	0,05400



005100143



Se obtuvieron resultados similares cuando el copolímero de propileno/1-buteno fué reemplazado por un copolímero de etileno/propileno que contenía 5,8% de etileno en peso.

5 Se obtuvieron también resultados similares cuando el polietileno utilizado en la anterior mezcla de tres componentes fue reemplazado por un copolímero de etileno/propileno que contenía 0,5% de propileno en peso.

10 En los anteriores ejemplos, el tiempo de mezclado fue el tiempo específico establecido en los ejemplos o un período de 6 a 10 minutos en el mezclador Banbury o en otro aparato de mezclado intenso utilizado. El mezclador Banbury es preferido para preparar las mezclas de este invento, pero determinados extrusores de tornillo especialmente los extrusores dobles y los extrusores de doble
15 tornillo, pueden ser utilizados. Estos mezcladores están descritos en Crystalline Olefin Polymers (Raff and Doak, Editors), Parte II, Interscience Publishers, Nueva York, Nueva York 1964, páginas 408-422.

20 En otras palabras, el aparato que se empleó para mezclar era un equipo de alta eficacia. Por esto, se requiere generalmente solamente un período de unos pocos minutos para asegurar una mezcla homogénea y uniforme de los componentes A, B y C. La adecuación de la mezcla de
25 los tres componentes cuando se preparan mezclas de acuerdo con el presente invento puede ser determinada examinando la uniformidad de una delgada película de la mezcla por medio de un microscopio de interferencia de alto poder de resolución (por ejemplo Leitz). Se requiere una distribución
30 ción uniforme de los componentes de la mezcla en una forma



altamente dispersada para obtener los resultados óptimos.

Tal como es evidente a partir de lo que antecede, es deseable que los tres componentes A, B y C del presente invento sean razonablemente dispersados entre sí antes de que la composición sea sometida a operaciones de moldeo. Se considera también evidente a partir de lo que antecede que aunque se hace referencia a una mezcla de tres componentes, esto no excluye la presencia de pequeñas cantidades de inhibidores, pigmentos u otros aditivos usuales y convencionales. Los tres componentes, tal como se puede observar a partir de los diversos ejemplos presentados anteriormente, caracterizan a la estructura básica principal de las nuevas mezclas de este invento.

Las composiciones de este invento muestran una o varias de las siguientes ventajas comerciales importantes sobre las composiciones de la técnica anterior de varios componentes:

(a) Transparencia aumentada de objetos moldeados.

(b) Tendencia muy reducida a enturbiarse en objetos moldeados.

(c) Rigidez, dureza y límite aparente de elasticidad a la tracción, aumentados.

(d) Resistencia al impacto muy aumentada a la temperatura ambiente.

(e) Propiedades reológicas muy similares al polipropileno sin modificar.

(f) Estabilidad dimensional mejorada

Correspondientemente, las mezclas ternarias de este invento son útiles en todas las aplicaciones de mol-

2



5
10
15
20

deo por inyección, de moldeo por soplado, de extrusión y de configuración en vacío que requieren alta resistencia al impacto tanto a la temperatura ambiente como a bajas temperaturas junto con alta rigidez, buena transparencia y poco o ningún enturbiamiento. No se ha encontrado antes de este invento ninguna composición de polipropileno de alta resistencia al impacto que cumpla todas estas exigencias industriales importantes.

Aunque el invento ha sido descrito detalladamente con referencia a realizaciones preferidas del mismo, se sobreentenderá que se pueden efectuar variaciones y modificaciones dentro del espíritu y alcance del invento - tal como se describe en lo que antecede y tal como se define en las siguientes reivindicaciones.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 3 de Agosto de 1.965, bajo el número 477.029 (parcial), se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

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:



2

1.- Un procedimiento de fabricar artículos moldeados a partir de composiciones poliolefínicas en que dichos artículos poseen mayor transparencia y una resistencia al impacto mejorada por un margen más amplio de temperaturas, caracterizado por las operaciones que comprenden mezclar homogéneamente entre sí, en peso, 65-96% en peso de polipropileno, 2-15% en peso de polietileno y 2-20% en peso de copolímero de etileno-propileno y someter la mezcla resultante a una operación de moldeo.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el polietileno tiene una densidad entre 0,97 y 0,95 y un índice de fusión de 0,5 a 10.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el polietileno puede contener hasta 5% de 1-buteno copolimerizado.

4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el copolímero de etileno-propileno muestra una temperatura de transición de segundo orden no mayor de -25°C.

5.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual las proporciones en peso de polipropileno, polietileno y copolímero de etileno-propileno están dentro de los márgenes de 75-92%, 5-10% y 3-15%.

6.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el copolímero de etileno-propileno contiene hasta 10% en peso de hidrocarburo diénico terpolimerizado.

7.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el polipropileno tiene una densidad de 0,905 a 0,920 y un caudal de masa fundida entre 0,5 y 10.

8.- Un procedimiento según la reivindicación 1,

2



en el cual el polipropileno puede contener hasta 5% de etileno copolimerizado.

9.- Un procedimiento de fabricar artículos moldeados a partir de composiciones poliolefínicas.

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

Esta Memoria consta de treinta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

2 MAY 1961

Madrid.

P.A.

Alberto de Elzabeta

[Handwritten signature]