

331.475

P - 33.010



P- 4603 Sp

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 22 de Septiembre de 1.966 con el nº 331.475

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONAL RESEARCH MAATSCHAPPIJ N. V.,
entidad holandesa, establecida en 30, Carel van Bylandtlaan,
La Haya, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PELICULAS TERMO-
PLASTICAS ELASTOMERAS".

=====

La presente invención se refiere a la preparación
de películas elásticas que comprenden ciertos copolímeros de
bloque termoplásticos elastómeros combinados con ciertos po-
lietilenos.

5 Los recientes desarrollos en el campo de los elastó-
meros sintéticos han tenido como resultado el descubrimiento
de una nueva clase de materiales que tienen las propiedades
de esfuerzo-deformación de un caucho vulcanizado, pero que no
requieren vulcanización química para conseguir estas propie-
10 dades. En estos materiales es típica la estructura.



donde cada A es un bloque polímero de un hidrocarburo monovi-
nil-aromático tal como estireno, mientras que B es un blo-
que polímero de un hidrocarburo diénico conjugado. Aunque
estos materiales tienen propiedades elastómeras sorprenden-
5 temente extraordinarias sin ser vulcanizados, y se pueden
tratar en el equipo con que solo se manipulan normalmente
los materiales termoplásticos, poseen ciertas limitaciones cu-
yo perfeccionamiento sería una ventaja material. Tal perfe-
ccionamiento permitiría el uso de estos nuevos elastómeros
10 en muchos campos en los que ahora es limitado. Por ejemplo,
los materiales tienen la misma sensibilidad al ataque por la
interperie y el ozono que se experimenta con otras sustancias
elastómeras, tal como los cauchos SBR normales o cauchos
de dieno conjugado, en general. Aunque esta sensibilidad se
15 puede reducir en parte por la presencia de ciertos antioxi-
dantes y antiozonantes esto deja mucho que desear. Además,
dado que estos cauchos auto-vulcanizables no están reticula-
dos químicamente, son indebidamente sensibles a la acción de
un cierto número de disolventes orgánicos. Esto produce la
20 disolución o debilitación e hinchamiento, de las composicio-
nes que los contienen. Por tanto, sería una ventaja material
si se pudiera reducir sustancialmente esta sensibilidad a
los disolventes.

Se han preparado, y utilizado en gran escala, pelí-
25 culas de polietileno. Esto es debido no solo al bajo coste
de la resina, sino también a la transparencia o claridad de
la película y a ciertas propiedades físicas deseables. Sin
embargo, como sucede con la mayoría de los materiales termo-
plásticos, el polietileno posee inherentemente ciertos in-
30 convenientes que sería deseable perfeccionar. Por ejemplo,



las películas de polietileno son esencialmente no elásticas, y si se disponen bajo tensión ceden en poco tiempo, y tienen gran deformación permanente. Además, debido a su carácter no elástico, no se acoplan con exactitud a las superficies de artículos envueltos en ellas. La combinación de polietileno con cauchos ordinarios produce películas neblinosas o lechosas lo que indica incompatibilidad y mezclado insatisfactorio, o requieren vulcanización, lo que se suma al coste del producto final.

Según la presente invención, se proporcionan películas elastómeras termoplásticas perfeccionadas que comprenden un copolímero de bloque que tiene la fórmula general:



donde cada A es un bloque polímero, elegido independientemente, de un hidrocarburo monovinil-aromático, teniendo dicho bloque polímero un peso molecular medio comprendido entre 8.000 y 45.000, y B es un bloque polímero de un hidrocarburo diénico conjugado, teniendo dicho bloque polímero un peso molecular medio comprendido entre 35.000 y 150.000, siendo el contenido total de bloque polímero A menor que el 38 % en peso sobre el copolímero de bloque, y por cada 100 partes en peso de dicho copolímero de bloque, de 15 a 400 partes en peso de un polietileno. Según la invención, se ha descubierto inesperadamente que tales películas presentan una resistencia notablemente perfeccionada a la oxidación, interperie, ozono y disolventes, y al mismo tiempo son sorprendentemente transparentes, lo que indica el alto grado de inesperada compatibilidad conseguido con estos dos tipos de materiales polímeros. Las películas así proporci-



nadas tienen carácter muy elástico, además de poseer perfeccionamientos de las propiedades físicas.

5 Según aspectos preferidos de la invención, el polietileno tiene un peso específico a 23°C comprendido entre 0,90 y 0,93, y preferiblemente entre 0,91 y 0,93 g/cm³.

10 Las películas especialmente preferidas, de carácter autosuficiente o autosoportante, comprenden 100 partes en peso de un copolímero de bloque que tiene la configuración general de poliestireno-polibutadieno-poliestireno, junto con de 20 a 100, y preferiblemente de 20 a 40 partes en peso de un polietileno que tiene un índice de fluidez o fusión a 190°C comprendido aproximadamente entre 0,4 y 10, y un peso específico comprendido aproximadamente entre 0,91 y 0,93 g/cm³ a 23°C.

15 Cuando en la presente Memoria descriptiva y reivindicaciones se hace referencia al peso específico del polietileno éste está basado en la norma ASTM D 1505, expresado en g/cm³, determinado a 23°C. Las referencias al índice de fluidez aluden a determinaciones hechas según la norma ASTM
20 D 1238, determinado a 190°C.

25 La presencia de polietileno junto con los polímeros de bloque proporciona cierto número de ventajas inesperadas, que no podrían haber sido predichas partiendo de las propiedades de los polímeros individuales. Las películas preparadas con ellos no solo no requieren vulcanización, sino que a pesar de ello, tienen una resistencia a la tracción y una elasticidad extremadamente grandes, así como otras propiedades físicas, además de una resistencia muy reforzada
30 al ozono, intemperie, oxidación y disolventes. Además, el supremo perfeccionamiento observado, además de estas venta-



jas, es el elevado grado de transparencia de la película.

5 Los polietilenos usados en las películas de la presente invención deben tener índices de fluidez comprendidos aproximadamente entre 0,2 y 30. Los polietilenos que tienen índices de fluidez superiores son principalmente
10 útiles como auxiliares de tratamiento. Dado que uno de los objetivos es preparar películas autosuficientes de gran resistencia, y que tienen propiedades elastómeras satisfactorias, el uso de polietilenos de peso molecular relativamente bajo, es decir, de gran índice de fluidez, no es deseado en las películas de la presente invención, salvo como posibles suplementos al tipo que se acaba de describir.

15 Según la invención, se emplean proporciones de 15 a 400 partes en peso del polietileno por 100 partes en peso del copolímero de bloque, Si se utilizan cantidades menores de aproximadamente 15 % en peso, no se consiguen los máximos beneficios relativos a la protección contra
20 ozono, interperie, oxidación y disolventes, aunque se observan perfeccionamientos. Por encima de aproximadamente 400 partes en peso de polietileno, las composiciones se parecen más al polietileno termoplástico normal, no elastómero, en vez de a la composición termoplástica elastómera que se desea en la presente invención. Esto sucede especialmente con
25 aquellos materiales de índice de fluidez relativamente bajo, que son generalmente los que tienen pesos moleculares relativamente altos. Así, a medida que aumenta el índice de fluidez del polietileno, también aumenta en cierto grado la cantidad que se puede incorporar en las composiciones de la invención, sin alcanzar una naturaleza objetivamente frágil, que se desea evitar.
30



La composición se puede modificar con aceites extensores compatibles. Así, las composiciones pueden comprender de 0 a 100 partes en peso de un aceite extensor de polímeros compatible, de 0 a 100 partes en peso de polímeros tales como poliestireno, 100 partes en peso del copolímero de bloque antes descrito, y de 15 a 400 partes en peso de los polietilenos de que se trata.. El bloque B de polímero diénico conjugado del copolímero de bloque puede tener entonces un peso molecular medio comprendido aproximadamente Y (350-1500), donde Y es un número comprendido entre las partes en peso de copolímero de bloque y la suma de las partes en peso de aceite extensor, si lo hay, más el peso del copolímero de bloque. En efecto, esto significa que el peso molecular medio del bloque elastómero central del copolímero de bloque se puede aumentar al aumentar las proporciones de aceite extensor.

Cuando en la presente invención se hace referencia a los pesos moleculares medios de los copolímeros de bloque, se entenderá que se refieren a los pesos moleculares medios determinados preferiblemente por medidas de la viscosidad intrínseca, ya que están relacionados gráficamente con los pesos moleculares osmóticos. Estos están muy coordinados con los pesos moleculares obtenidos por análisis de muestras del polímero cuyos grupos finales han sido tritiados retirándose las muestras y tratándolas con metanol tritiado en cualquier etapa dada del procedimiento de polimerización, según se desee. Por ejemplo, los pesos moleculares de los bloques de poli (hidrocarburo vinil-aromático) se pueden determinar retirando una muestra al final de la etapa del procedimiento de polimerización en bloque en que se forma el primer bloque de poli (hidrocarburo vinil-aromático), tratándose en este momento con



metanol tritiado el bloque polímero terminado en litio, con lo que el radical litio es reemplazado por tritio y determinando luego el tritio cuantitativamente, preferiblemente en un contador de destellos.

5 El bloque elastómero central se puede preparar partiendo de hidrocarburos diénicos conjugados, que tengan preferiblemente de 4 a 8 átomos de carbono por molécula, tal como isopreno, butadieno y similares, aunque se prefieren el isopreno y butadieno. Los bloques no elastómeros de
10 los extremos de hidrocarburos monovinil-aromáticos, comprenden especialmente estireno, viniltolueno y vinilxileno, aunque se prefiere el estireno. Así las especies preferidas comprenden poliestireno-polibutadieno-poliestireno y poliestireno-poliisopreno-poliestireno.

15 Los copolímeros de bloque que contienen una configuración poco vinílica, o de adición 1,2, se obtienen usando iniciadores a base de litio que sean capaces de ser utilizados en medios no apolares, ya que se ha hallado que la utilización de otros iniciadores a base de litio, tal
20 como hidrocarburos aromáticos dilíticos, requiere el uso de compuestos polares tales como éteres y similares, para permitir una polimerización satisfactoria. Sin embargo, la presencia de incluso una pequeña cantidad de éter en la mezcla de reacción promueve la formación de bloques centrales que tienen un contenido sustancialmente aumentado
25 de vinilo, o adición 1,2, lo que afecta fuertemente a las propiedades de los productos así obtenidos. Por tanto, entre los catalizadores a base de litio, útiles para este fin, cuando tiene importancia suprema una estructura poco
30 vinílica, se incluyen el litio metálico, alcohol-litios



5 y ciertos otros compuestos de litio descritos en la literatura y conocidos por los expertos en la técnica. Se prefieren los compuestos de alcohol-litio, particularmente aquellos que tienen hasta 8 átomos de carbono por molé-
5 cula, incluyendo los butil-litios, amil-litios y sus homólogos. Para promover el bajo contenido de vinilo, se prefieren los disolventes hidrocarbonados inertes, tales como alquenos o alcanos inferiores, aunque se pueden utilizar ciertos hidrocarburos aromáticos tales como benceno y si-
10 milares. Se pueden emplear hidrocarburos cicloalifáticos tales como ciclohexano, y sus mezclas con hidrocarburos aromáticos o alifáticos, por ejemplo benceno.

Como se ha indicado antes, los copolímeros de blo que poseen la característica inigualada de ser "auto-cura-
15 bles", es decir, el producto adopta las propiedades de un elastómero vulcanizado sin reticulación real. En consecuencia, se pueden usar directamente después de su formación, sin vulcanización, y son potencialmente capaces de tomar forma en aparatos de moldeo y extrusión de gran velocidad,
20 tal como extrusión de película y similares. La proporción entre grupos terminales y grupos centrales, y el peso molecular medio de cada uno de los grupos, se han diseñado cuidadosamente para promover tanto las propiedades necesarias para el fin de moldeo por inyección como las necesarias para los polímeros elastómeros auto-vulcanizados.
25

Debido a la transparencia inesperadamente grande de las películas hechas con los dos polímeros descritos, y debido además a la naturaleza muy elástica de estas películas, combinadas con las propiedades físicas perfeccionadas antes indicadas, se prevén muchos usos finales de las
30



películas, a gran escala. Entre ellos se incluyen el empaquetado o envolvimiento de alimentos, telas, mercancías secas, etc., películas para ser usadas como recubrimiento agrícola, así como barreras para la humedad, debajo de hormigón o encima de hormigón reciente durante su periodo de curado; como forros para cajas, bidones o sacos de capas múltiples, y para otros usos bien conocidos en los que las películas de polietileno encuentran ahora gran mercado.

Las películas se pueden preparar por cualquiera de los métodos conocidos de formación de película, comprendiendo procedimiento de película soplada, película extruida o película obtenida por colada. El producto muestra una reducción sustancial del bloqueo, en comparación con el que se experimenta con el copolímero de bloque sin modificar, y también un resbalamiento reducido, en comparación con el polietileno sin modificar. Las películas de la invención se pueden tratar para fines especiales, por ejemplo se pueden orientar por estiramiento, en cualquiera de las direcciones, dentro del intervalo de temperaturas de aproximadamente 100 a 125°C. Además, y también dentro de este intervalo aproximado de temperaturas, la película puede ser encogida en de 10 a 50 % de su área original, para que se acople a la forma y superficie de cualquier artículo envuelto en ella, tal como aves de corral y similares. Las ventajas de la orientación y encogimiento son bien conocidas, y las composiciones de la presente invención son inesperadamente compatibles con cada una de ellas, para su tratamiento para cada uno de estos dos fines.

Las composiciones para posterior formación de



película se pueden preparar moliendo los materiales sólidos, volteando gránulos de los componentes individuales, mezclando en solución, así como por combinaciones de estos métodos. La película se puede extruir a temperaturas relativamente moderadas, del orden de 150 a 200°C. Dado que las películas son muy elásticas, se puede efectuar una extracción por estirado mejor que con el polietileno sin modificar, y aumentar las velocidades de extrusión, frente a las normalmente requeridas cuando se forma película a partir de polietileno.

Ejemplo 1

Se prepararon mezclas de polietileno y copolímeros de bloque, volteando gránulos en un mezclador de cemento, y formando película por extrusión. Las propiedades de las películas son las indicadas en la siguiente Tabla 1.

Tabla 1

Propiedades físicas de película de copolímero de bloque y polietileno	
% de copolímero de bloque	100 83 50 20 0
% de polietileno	0 17 (20* p% _c) 50 80 100
Módulo a alargamiento del 10 %.	130 180 400 700 730
Módulo a alargamiento del 300%.	330 480 940 1500 1990
Módulo a alargamiento del 500 %.	540 770 1440 -- --
Resistencia de rotura a la tracción, kg/cm ² .	352 253 204 169 183
Alargamiento de rotura, %	970 900 750 520 470
Deformación permanente a la rotura por tracción, %	10 40 200 330 420

TABLA I (Continuación)



5 Propiedades físicas de película de copolímero de bloque y polietileno

	Desgarre de pantalón, kg/m lineal	108	143	625	483	880 ₀
	Desgarre en ángulo "C", kg/m lineal	214	268	465	590	625
10	Desgarre en media luna "D" con muesca, Kg/m lineal.	143	375	429	695	357

p%c= partes por 100 de caucho

15 Nota: los valores de las propiedades físicas son los valores medios de trozos de ensayo, cortados paralela y normalmente a la dirección de extrusión.

20 El copolímero de bloque tenía la estructura poliestireno-polibutadieno-poliestireno, siendo los pesos moleculares de los bloques 9.000-45.000-9.000. El polietileno tenía un peso específico aproximadamente igual a 0,92 y un índice de fluidez de aproximadamente 1,2.

Unas muestras de película fueron estiradas al 25% y expuestas a la luz solar directa, como se indica en la Tabla 2.

25

Tabla 2

Propiedades físicas de la película durante envejecimiento a la interperie.

Muestras estiradas al 25 % durante su meteorización.

30	Tiempo de envejecimiento, días.	Módulo a alargar del 10 %.	Módulo a alargar del 300 %.	Módulo a alargar del 500 %.	Resistencia de tracción a la tracción, kg/cm ² .	Alargamiento de rotura, %	
	Copolímero de bloque.	0	130	330	540	352	970
		1	200	440	1250	164	760
		2	90	420	--	44,3	310

11 OCT.



Tabla 2 (Continuación)

	Tiempo de envejecimiento, días	Módulo a alargamiento del 10 %	Módulo a alargamiento del 300 %	Módulo a alargamiento del 500 %	Resistencia de rotura a tracción kg/cm ² .	Alargamiento de rotura, %
5	5	-	-	-	31,0	10
	12	-	-	-	17,6	10
10	Copolímero de bloque con 20 p/c de polietileno					
	0	180	480	770	253	900
	1	180	580	1000	203	790
	2	130	740	-	98,5	480
	5	750	-	-	82,5	100
	12	-	-	-	86,5	90
15	Polietileno					
	0	730	1990	-	186	460
	2	580	1940	-	190	500
	5	800	-	-	183	480
	12	-	2200	-	194	460

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 24 de septiembre de 1.965 nº 490.065, se acoge a los beneficios del artº 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

25

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.



1.- Un procedimiento para la preparación de películas termoplásticas elastómeras, que comprende mezclar un copolímero de bloque que tiene la fórmula general:

A-B-A

5 en la que cada A es un bloque polímero, elegido independientemente, de un hidrocarburo monovinil-aromático, teniendo dicho bloque polímero un peso molecular medio comprendido entre 8.000 y 45.000, y B es un bloque polímero de un hidrocarburo diénico conjugado, teniendo dicho bloque polímero
10 un peso molecular medio de 35.000 a 150.000, siendo el contenido total de bloque polímero A menor que el 38% en peso del copolímero de bloque, con 15 a 400 partes en peso de un polietileno por cada 100 partes en peso de dicho copolímero de bloque, y extruir la mezcla resultante en forma de película.
15

2.-Un procedimiento según el punto 1, en el que el polietileno tiene un peso específico a 23°C comprendido entre 0,90 y 0,93 g/cm³.

3.- Un procedimiento según los puntos 1 y 2, en el
20 que el polietileno tiene un índice de fluidez a 190°C comprendido entre 0,2 y 30.

4.-Un procedimiento según el punto 3, en el que el polietileno tiene un índice de fluidez a 190°C comprendido entre 0,4 y 10.

5.-Un procedimiento según cualquiera de los puntos
25 precedentes, en el que la cantidad de polietileno está comprendida entre 20 y 100 partes en peso por 100 partes en peso del copolímero de bloque.

6.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos
30 precedentes en el que cada A es un estireno polimerizado, y B es un butadieno polimerizado y un isopreno polimerizado.



7.-Un procedimiento para la preparación de películas termoplásticas elastómeras.

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

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

Madrid,

P. A.

24 JUN 1967

Alberto de Cárdenas
Por el autor