

Case S.1506

400150



400150

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C08</u>
CLASE <u>F</u>

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA MEZCLA DE POLIPRO-
PILENO Y DE POLIETILENO DE DENSIDAD ALTA", a favor de
la firma italiana MONTECATINI EDISON S.p.A., residente
en MILAN (Italia):

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a mezclas de poli-
propileno y polietileno de alta densidad, caracterizadas
particularmente por excelentes características de elabo-
rabilidad, resistencia a las temperaturas bajas y resis-
tencia al "stress-cracking".

- 5.
- Se sabe que el polipropileno homopolimérico
de índice isotáctico elevado es un polímero apto para
muchas aplicaciones en el campo de los materiales plás-
ticos. Además de servir para la producción de artículos
- 10.
- moldeados, se le puede usar también para la preparación
de fibras y películas dotadas de altas propiedades mecá-
nicas.

Sin embargo, como tiene un punto de fra-

400150



gilización bastante elevada, existen limitaciones para usarlo a temperaturas relativamente bajas. Se ha tratado de obviar este inconveniente añadiendo al polipropileno polímeros compatibles con él y capaces de rebajar su punto de fragilización. Por ejemplo, se ha sugerido la adición al polipropileno de algunos polímeros gomosos.

5.

Uno de los métodos más seguidos para modificar las características de resistencia en frío del polipropileno consiste en polimerizar propileno en una primera etapa y luego, hacia el final de la polimerización, añadir etileno, el cual se polimeriza en presencia del propileno que todavía no ha reaccionado.

10.

Se sabe además que el polipropileno a causa de su alta componente elástico, no puede usarse en los procesos de "blow-molding".

15.

Por lo que atañe al polietileno, se sabe que el polímero preparado por el procedimiento de baja presión y que tiene peso molecular muy bajo no siempre da resultados satisfactorios en la preparación de películas, por cuanto éstas presentan una superficie no completamente lisa.

20.

Se ha tratado de eliminar este inconveniente utilizando agentes deslizantes, pero sin mucho resultado. Por otra parte, las propiedades deslizantes pueden regularse graduando el peso molecular medio y la linealidad del polímero, más bien que con la adición de agentes deslizantes.

25.

Teniendo en cuenta las propiedades complementarias de los dos polímeros, cabe esperar que por mezcla de ellos se obtengan productos interesantes.

30.



400150

Sin embargo, se sabe que es imposible efectuar mezclas mecánicas de polipropileno de alta densidad, si no es con porcentajes bajísimos de un componente respecto al otro.

5. Finalmente, por la patente italiana 846.478 se conoce un procedimiento para preparar mezclas homogéneas de polietileno de alta densidad - polipropileno partiendo de polipropileno de peso molecular bajísimo y caracterizado además por un elevado porcentaje de polímero extraíble con n-heptano hirviente y de polietileno de alta densidad, también de peso molecular alto, procedimiento que consiste en someter los polímeros, después de la mixturación, a degradación termomecánica en extrusores especiales de degradación.
10. Los productos así obtenidos tienen peso molecular relativamente bajo, que está comprendido dentro de un intervalo de interés práctico.
15. Ahora se ha descubierto sorprendentemente, y este es el objeto del invento que aquí se expone, que partiendo de un polipropileno de peso molecular bajísimo, caracterizado por un contenido de polímero extraíble con n-heptano hirviente comprendido entre 10% y 30 % en peso y por índices de viscosidad intrínseca, medida en tetrahidronaftaleno a 135°C, superiores a 4 dl/g,
20. polipropileno que eventualmente está modificado con etileno en una proporción ponderal de 1 a 20 %, es posible obtener mezclas de polipropileno/polietileno con índices de viscosidad intrínseca comprendidos en un intervalo de interés práctico si se mezcla dicho
25. polipropileno con un polietileno de alta densidad que
- 30.

40015025 FEB



tenga indicos de viscosidad intrínseca, medida en tetrahidronaftaleno a 135°C, comprendidos entre 0,5 y 3 dl/g. (por "polietileno de alta densidad" se significa un polimero con una densidad $>$ de 0,94 g/cc, pero en general con una densidad comprendida entre 0,95 y 0,97 g/cc).

Este resultado es por completo sorprendente e inesperado por cuanto es obtenible sin tratamientos termomecánicos ulteriores, a los que habia que recurrir según los procedimientos de la práctica anterior.

La cantidad de polietileno de alta densidad que ha de emplearse para la preparación de las mezclas de este invento asciende a lo menos a 20 partes en peso respecto a la mezcla. En general, esta cantidad está comprendida entre 20 y 80 partes en peso. El polipropileno utilizado para este fin puede obtenerse por métodos conocidos; por ejemplo, es posible usar el producto que se obtiene polimerizando en un monómero líquido, según cuanto se describe en la patente italiana 612.695, depositada a nombre del solicitante.

La viscosidad intrínseca del polímero asciende a lo menos a 4 dl/g y está generalmente comprendida entre 5 y 9 dl/g.

La preparación de las mezclas con proporciones variables entre los componentes permite obtener una serie de productos que tienen características mecánicas y químico-físicas especiales, lo mismo que características particulares de elaborabilidad, mejor adaptadas para procesos específicos.

Por ejemplo, es posible obtener mezclas

400150



FEB. 1972

que presentan mejor resistencia al impacto cuando se emplea un polipropileno, modificado con etileno en una proporción porcentual de 1 % a 20 %, en mezcla con polietileno de alta densidad como el indicado antes o

5. modificado con 1 a 3% de propileno.

Las ventajas realizables con las mezclas según este invent.^o pueden resumirse así:

- 1) posibilidad de preparar mezclas de polipropileno-
-polietileno de excelente elaborabilidad tanto
10. en las operaciones de moldeo por inyección como en las de moldeo por sopladura.
- 2) posibilidad de obtener mezclas de mejor rigidez flexional que la del polipropileno usado;
- 3) posibilidad de obtener mezclas con viscosidad
15. intrínseca inferior a la del polipropileno de partida y tal que permita la elaboración para diversos usos;
- 4) posibilidad de obtener mezclas que tengan un punto
de roblandecimiento superior al del polietileno
20. corriente de alta densidad; y
- 5) posibilidad de obtener mezclas que, respecto al polipropileno solo, permitan obtener artículos de mejor resistencia al frío.

EJEMPLO 1

25. 7,5 kg de un polipropileno con las características que se detallan en la Tabla 1 se mezclaron con 7,5 kg de polietileno de alta densidad, en presencia de 0,2 % en peso de Irganox y 0,3 % en peso de estearato de calcio.

30. Se granuló luego en una extrusora Bandera

400150



el polvo resultante y se sometió la mezcla así obtenida a caracterización y ensayo en una serie de aplicaciones.

Las características halladas están expuestas en la Tabla 1.

5. La mezcla resultó particularmente apta para usarla en las operaciones de moldeo por inyección. La capacidad de elaboración fue excelente y el aspecto de los artículos preparados resultó más que satisfactoria.
10. En algunos de los artículos preparados (vasos) se efectuaron mediciones del "punto de fragilización", se obtuvieron buenos resultados.
Se produjeron además artículos sopladados. La capacidad de elaboración resultó excelente y el aspecto de los productos fue satisfactoria.
15. El polipropileno utilizado en este ejemplo se había obtenido procediendo de la manera siguiente:
En una autoclave de 150 litros de capacidad se cargaron 80 litros de propileno líquido, a la temperatura del ambiente. Luego se introdujeron 0,015 g de $TiCl_3$ HRA, por litro de propileno, en 50 cc de heptano y 1 g de trietil-aluminio por litro de propileno.
Se mezcló al $TiCl_3$ con piridina en la proporción molar Ti/piridina de 1:3.
25. Se aportó el trietil-aluminio al propileno del reactor, se llevó luego la temperatura de la mezcla a 82°C y se polimerizó la mezcla a esta temperatura por 6 horas, con presión de unas 38 atmósferas.
Se obtuvieron por término medio 50.000 g de polímero por g de titanio.
- 30.

400150

= 7 =

400150 25



Después de flash de propileno, se trató el producto con agua y vapor y se le secó.

La viscosidad intrínseca del polipropileno así obtenido ascendió a 6,1 dl/g.

5. EJEMPLO 2

Se preparó una mezcla utilizando un polipropileno de viscosidad intrínseca superior a la del polipropileno utilizado en el Ejemplo 1, más un polietileno del mismo tipo que el del ejemplo anterior.

10. La extrusión se efectuó siguiendo las mismas modalidades de operación que en el Ejemplo 1 y se sometió la mezcla a ensayo de sus características. Estas resultaron ser las mismas que se indican en la Tabla 1 para el Ejemplo 1.

15. EJEMPLO 3

Se preparó una mezcla como la descrita en el Ejemplo 1, pero utilizando un polietileno de alta densidad que tenía peso molecular elevado, con el fin de obtener una mezcla apta para fabricar artículos soplados.

20. Las características de la mezcla están expuestas en la Tabla 1.

Se produjeron además botellas de unos 100 cc de capacidad que tenían 0,5 mm aproximadamente de espesor de pared, por el método de moldeo por soplado.

25. La capacidad de elaboración del material resultó muy buena. Las superficies de los artículos producidos aparecieron perfectas, sin ninguna vesícula.

30. La determinación del "punto de fragilización" de las botellas dió índices inferiores a -40°C.

Igualmente satisfactorias resultaron ser las características de resistencia al impacto.



Para una evaluación más precisa de este material, se realizó una prueba de formación de película

5. en una extrusora Bandera de unos 45 mm de diámetro de extrusión; se obtuvo así una película plana y homogénea, exenta de vesículas.

10. Se impartió monocorientación a esta película estirándola con una relación de estiramiento de 1:7. Se consiguió así una mejora importante de las características mecánicas y una mejora de la transparencia.

La película presentó :

15. - resistencia definitiva a la tracción = 674 kg/cm²
 - alargamiento porcentual = 590 %
 - modulo de elasticidad = 6.61.10³ kg/cm²

en analogía con lo que se encuentra en la película tal cual de polipropileno de gran cristalinidad.

EJEMPLO 4.-

20. Se siguieron las mismas modalidades que en el Ejemplo 3, pero empleando un polipropileno modificado con 3,7 % en peso de etileno.

Las características de la mezcla obtenida están anotadas en la Tabla 1.

25. Además de las pruebas de moldeo por inyección y de moldeo por soplado, se produjo también una película de las características siguientes :

- resistencia definitiva a la tracción = 484 kg/cm²
 - alargamiento porcentual = 675 %
 - módulo de elasticidad = 57.10³ kg/cm²

30. El polipropileno modificado que se utilizó

400150 = 9 =

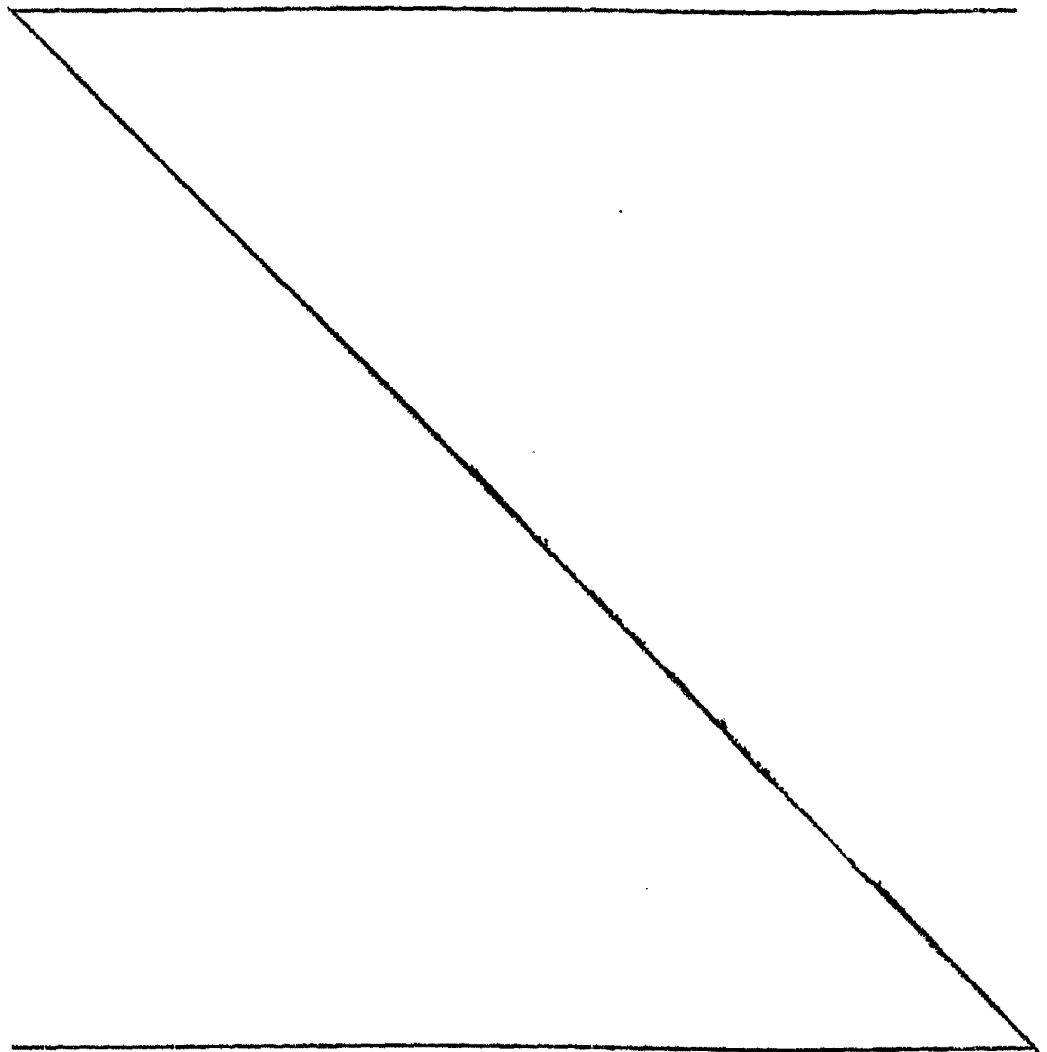
25



5. en este ejemplo se preparó introduciendo en la autoclave de 150 litros empleada en el Ejemplo 1 la misma cantidad de propileno líquido y de catalizador y siguiendo las mismas modalidades que se utilizaron para la introducción de los reactivos en la autoclave.

Después de polimerizar el conjunto por 5 horas y 30 minutos, se añadió etileno en cantidad correspondiente al 5% en peso respecto al total del polímero.

10. El polímero descargado de la autoclave presentó una viscosidad intrínseca de 8,7 dl/g.



T A B L A N^o 1

Ej. n ^o	Producto	Grado L. en g/10 ¹ (°)	Viscosidad intrínseca, en dl/g	Rigidez flexural, en kg/cm ²	Cristalinidad a los rayos X, %	Residuo de la extracción en n-heptano hirviente	Punto de fragilización, °C
1	Polipropileno	0.06	6.1	4850	50	83.0	+ 4 A
	Polietileno	11.40	1.2	13950	88	98.5	- 35 A
	Mezcla	1.50	1.4	10800	55	95.0	- 30 B
2	Polipropileno	0.01	8.2	5150	58	77.5	+ 8 A
	Polietileno	11.40	1.2	13950	88	98.5	- 35 A
	Mezcla	0.72	4.2	10600	57	89.5	+ 15 A
3	Polipropileno	0.06	6.1	4850	50	83.0	+ 4 A
	Polietileno	0.6	2.3	9500	84	97.5	- 40 A
	Mezcla	0.31	2.5	6150	75	88.5	- 40 B
4	Polipropileno con 3,7% de polietileno de injerto	0.019	8.7	6150	75	81.0	+ 2 A
	Polietileno	0.6	2.3	9500	84	97.5	- 40 A
	Mezcla	0.13	2.8	6800	55	90.5	- 22 A

A) "Punto de fragilización" determinada en placas de ensayo acondicionadas por 4 horas a 120°C.

B) "Punto de fragilización" determinado en placas de ensayo obtenidas de artículos no acondicionados (vasos y botellas).

(°) El grado L se determinó según ASTM D-1238.

400150



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 21092 A/71 del 26.2.71.

5. 1. Procedimiento para preparar una mezcla de polipropileno y de polietileno de densidad alta, que muestra elevadas características de elaborabilidad, resistencia a las temperaturas bajas y resistencia al "tress-cracking", caracterizado porque se combinan entre sí:
10. a) 20 a 80 partes en peso de un polipropileno con índices de viscosidad intrínseca, determinada en tetrahidronaftaleno a 135° C, de 4 a 9 dl/g,
15. b) 80 a 20 partes en peso de un polietileno con viscosidad intrínseca, determinada en tetrahidronaftaleno a 135° C, de 0,5 a 3 dl/g y una densidad comprendida entre 0,95 y 0,97 g/cc.
20. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el componente a) está modificado con 1 a 20 % en peso de etileno.
25. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el componente b) está modificado con 1 a 3% en peso de propileno.
4. Procedimiento para preparar una mezcla de

mce

400150

- 12 -



polipropileno y de polietileno de densidad alta.

Según se describe y reivindica en la presentememoria descriptiva que consta de 12 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 25 Febrero de 1972

p.a.

~~JAIMESERN~~
MARTIN ALONSO GARCIA

me