



ESPAÑA

21 ABR. 1978
CONCEDIDA

NUMERO	461699
FECHA DE PRESENTACION	5 AGO. 1977

10 A1

Case FE. 2304

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
26117 A/76	6 Agosto 1976	Italia

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F	

64 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES TERMOPLASTICAS A BASE DE COPOLIMEROS DE PROPILENO"

71 SOLICITANTE (S)

MONTEDISON S.p.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

MILAN (Italia)

72 INVENTOR (ES)

Franco Ranalli
Giorgio Pasi
Giorgio Quartaroli

73 TITULAR (ES)

MONTEDISON S.p.A.

74 REPRESENTANTE

D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial

MEMORIA DESCRIPTIVA

Las composiciones poliméricas dotadas de índice de fluidez en fusión a 230° inferior a 2, provistas de elevada resistencia a la fragilidad a baja temperatura y elevado módulo elástico, se preparan mezclando:

5. a) un copolímero termoplástico de bloque de etileno y propileno conteniendo 3-20% de etileno, con índice de fluidez en fusión a 230°C no superior a 1, y módulo elástico a 23°C de por lo menos 1100 MN/m²,
10. b) una composición plasto-elastomérica obtenida mezclando 45-50 partes en peso de un copolímero elastomérico de etileno-propileno conteniendo 50 - 70% de etileno, con viscosidad Mooney a 100°C de 70 a 100, con 55 - 50 partes en peso de un copolímero termoplástico de bloque de propileno y etileno conteniendo 3 - 20% de etileno, presentando un índice de fluidez en fusión a 230°C entre 2 y 5 y módulo elástico a 23°C de por lo menos 1100 MN/m², y opcionalmente
15. (c) un relleno mineral,
20. siendo la relación ponderal entre (a) y (b) de 5/1 a 3/1.

Se conoce desde hace tiempo técnicas para mejorar la resistencia al frío de polipropileno homopolimérico isotáctico, que consiste, en general, en adicionar, en estado fundido, cantidades variables de elastómeros y/o composiciones elastoméricas con otras poliolefinas.

Estos sistemas permiten un aumento progresivo de la resistencia al impacto, a bajas temperaturas, con el aumento del contenido en elastómero en la composición poliolefínica, pero al propio tiempo estos sistemas

- producen una disminución paralela del módulo de elasticidad mecánica de estas composiciones, hasta una extensión tal que no permiten obtener ninguna ventaja práctica en el empleo del polipropileno en calidad
5. de un material resistente al impacto, con respecto a otros materiales termoplásticos, tal como, por ejemplo, el polietileno de elevada densidad que, como se sabe posee, por su naturaleza, una resistencia considerable a volverse quebradizo bajo el frío, acompañada, no obstante,
10. de una rigidez al plegado que es inferior que la resistencia del polipropileno a todas las temperaturas y, mas particularmente, de -40° a 120°C .

- Como se sabe el valor de la resistencia mecánica bajo frío de un polímero termoplástico viene
15. indicado por la temperatura, llamado también temperatura de transición frágil con una rotura de aspecto vítreo (T_g), en donde una muestra estándar de material polimérico, moldeado por inyección y sometido a impacto central mediante un cuerpo de caída libre, según los principios
20. generales descritos en la norma BS.2782-306B y especificados mas adelante, tiene una probabilidad del 50% de sufrir una rotura del tipo frágil, vítreo, con la formación de astillas o fragmentos con un corte limpio y contorno definido.

25. El valor de la rigidez del material polimérico a una cierta temperatura dada viene definido por el valor del módulo de elasticidad (E), determinado a través de una prueba de plegado con esfuerzo central, según los procedimientos descritos en la norma ASTM D 790 y

concretamente indicados mas adelante.

5. En un examen llevado a cabo según la norma antes citada, las composiciones de polipropileno de elevado impacto conocidas hasta ahora muestran una temperatura de transición vítrea (T_g) (o resistencia al frío) que asciende, como media, a -25°C , en correspondencia con valores del módulo (E) a 23°C superiores a 1100 MN/m^2 (Mega Newton/ m^2).

10. Cuando se intenta obtener composiciones con una resistencia mejorada al frío, se obtiene, por el contrario, una rápida caída del módulo de elasticidad a 23°C (E_{23}), por debajo de valores aún inferiores a 900 MN/m^2 , en correspondencia con valores de T_g en torno a -40°C .

15. Por otra parte, el objeto de alcanzar valores de T_g en torno a -40°C es muy importante en la práctica puesto que esta temperatura se considera, por lo general, como el valor mas inferior al que se verá expuesto, por lo general, un artículo manufacturado durante la estación invernal.

20. Asi pues, el objeto del presente invento es el de proporcionar composiciones a base de copolímeros de propileno con una temperatura de transición vítrea entorno de -40°C y, al propio tiempo, valores de módulo de elasticidad a 23°C (determinado según la norma ASTM D 790), de, por lo menos, 1100 MN/m^2 .

25. Las composiciones objeto de este invento son composiciones termoplásticas que tienen un índice de fluidez medido a 230°C según la norma ASTM D 1238 -

condición I, inferior a 2, y que se obtienen mezclando los componentes siguientes:

5. (a) un copolímero termoplástico de bloque de propileno con etileno, conteniendo de 3 a 20% en peso de etileno copolimerizado y con un índice de fluidez, medido a 230°C según la norma ASTM D 1238 I, no superior a 1, y un módulo de elasticidad a 23°C de por lo menos 1100 MN/m²,
10. (b) una composición plasto-elastomérica, obtenida mezclando entre sí 45-50 partes en peso de un copolímero de etileno-propileno elastomérico conteniendo de 50 a 70% en peso de etileno copolimerizado y con una viscosidad Mooney ML (1+4) a 100°C comprendida entre 70 y 100, con 55-50 partes en peso de un copolímero termoplástico de bloque de propileno con etileno, que tiene un contenido de etileno copolimerizado comprendido entre 3% y 20% en peso, un índice de fluidez, medido a 230°C según la norma ASTM D 1238 I, comprendido entre 2 y 5, y un módulo elástico a 230°C de por lo menos 1100 NM/m²; y opcionalmente,
15. (c) un relleno mineral inerte elegido de un grupo constituido por: amianto, talco, caolín y carbonatos de metales alcalinotérreos, con una granulometría comprendida entre 1 y 100 micras;
20. en donde la relación ponderal entre el componente (a) y el componente (b) está comprendida entre alrededor de 5:1 y alrededor de 3:1, y en donde el componente (c), de hallarse presente, se encuentra en una cantidad del 10% al 30% del peso total de la composición constituida

por (a)+(b)+(c).

5. Por copolímeros termoplásticos de bloque se entiende los productos poliméricos que se obtienen mediante la polimerización, llevada a cabo por medio de catalizadores Ziegler-Natta, de propileno, continuándose dicha polimerización bajo adición de etileno o de mezclas de etileno y propileno. Como ejemplo, procedimientos de polimerización de este tipo se describen en la patente británica nº 915.622 y en la patente estadounidense nº 3.629.368.

10. La composición plasto-elastomérica definida en el punto (b) se obtiene mezclando entre sí, en estado fundido, los dos componentes aquí descritos, utilizando técnicas y medios de mezcla convencionales, por ejemplo utilizando mezcladores de tipo Banbury, opcionalmente en presencia de sustancias anti-oxidantes y estabilizantes.

15. El relleno mineral citado en el punto (c), precisamente como tercer componente opcional de las composiciones de conformidad con este invento, puede introducirse en su totalidad, mediante mezcla normal, en el componente (a), o en el componente (b) durante la preparación de éste, tal como se ha descrito anteriormente. puede también adicionarse a los dos componentes (a) y (b) durante la mezcla entre sí de éstos para obtener las composiciones finales del invento.

20. Esta mezcla se lleva a cabo con los métodos y equipo que se utilizan convencionalmente en la elaboración de materiales plásticos poliolefinicos en estado

fundido (por ejemplo por medio de mezcladoras de tornillo o mezcladoras giratorias del tipo Banbury), aptos para la producción de mezclas perfectamente homogéneas.

Es preferible llevar a cabo esta mezcla en estado fundido

5. y en presencia de sustancias antioxidantes y/o térmicamente estabilizantes, en cantidades comprendidas, de preferencia, entre alrededor de 0,1 y alrededor de 0,5% en peso sobre el peso total de la mezcla.

10. Un antioxidante particularmente apropiado para evitar el fenómeno de degradación térmica es: 2,6-di-tercibutil-paradrosol (BHT).

Puede adicionarse también ventajosamente a la composición del invento y en calidad de agente deshidratante óxido de calcio.

15. Así pues, la obtención de un índice de fluidez comprendido dentro del valor establecido de 2 puede obtenerse mediante la adición apropiada de los antioxidantes y estabilizantes antes citados, así como teniendo cuidado de que en la operación de obtención de
20. la composición no se excedan ciertos límites.

- Las composiciones así preparadas muestran valores T_g entorno de -40°C y valores E_{23} de por lo menos 1100 MN/m², medido según métodos que se especifican mas adelante y que prevee el moldeo por inyección de la muestra o artículo manufacturado, de preferencia seguido
25. de un post-tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 130°C y 143°C durante un tiempo suficiente para llevar a la muestra a un estado isotérmico. Sin embargo este tratamiento térmico no es estrictamente necesario y

puede sustituirse por un período mas prolongado de estancia a la temperatura del ambiente.

5. Las composiciones de conformidad con este invento tienen, además, buena estabilidad dimensional bajo calor, hasta una temperatura de 145°C, así como coeficiente de encogimiento relativamente bajo con el moldeo (comprendido entre 1,6 y 1,9%). Así pues estas composiciones pueden utilizarse también para producir estructuras mediante moldeo por inyección, para las que se requiere una excelente estabilidad dimensional a 100°C y mas, así como una elevada resistencia a volverse quebradizas frente al impacto a baja temperatura.

Los ejemplos que siguen no son limitativos y únicamente sirven para ilustrar mejor el invento.

15. Para la medición de los valores Tg y del módulo de elasticidad E₂₃, que poseen las composiciones de los ejemplos, se han seguido los métodos siguientes.
- Medición del valor de Tg.

20. Esta medición se llevó a cabo con un método y un equipo similares a los descritos en la norma BS 2782-306 B, utilizando piezas de prueba en forma de discos circulares de 1,5 mm de espesor, obtenidos mediante moldeo por inyección, que se normalizaron mediante un tratamiento térmico a 140°C durante unas dos (2) horas, antes de su acondicionamiento a la temperatura de prueba.

25. De conformidad con este método las piezas de prueba, con un diámetro de 38 mm, se dispusieron sobre una base de acero cilíndrica anular cuyo orificio central (sección libre del trozo de prueba) tenía un diámetro

de 32 mm.

5. Luego se golpearon las piezas de pruebas exactamente en el centro mediante un cuerpo caído libremente desde una altura de 61 cm. (que causa una velocidad de impacto de 3,45 m/seg.), siendo tal el cuerpo de caída libre que provoque en cualquier caso la rotura del 90% de los discos.

10. El peso requerido para esta prueba se determinó mediante tanteos preliminares. El objeto que golpea esta pieza de prueba tiene una forma semiesférica con un diámetro de 12,5 mm.

15. Por medio de una serie de pruebas repetitivas se determinó luego la temperatura con la que el 50% de las roturas efectuadas sobre una serie de 50 piezas de prueba mostró un aspecto vítreo frágil. Este valor de la temperatura se registró como el valor de T_g .
Medición del módulo de elasticidad a 23°C

20. Se siguieron exactamente las prescripciones de la norma ASTM D 790, operando sobre piezas de prueba con una sección transversal de 12,6 x 6,3 mm, obtenidas por moldeo mediante inyección y normalizadas mediante un tratamiento térmico a 140°C durante unas 2 horas después del moldeo y antes del acondicionamiento durante, por lo menos 16 horas a la temperatura de prueba (23 ± 1°C).

25. EJEMPLO 1.

Se preparó una mezcla mecánica de los componentes siguientes:

- (a) 100 partes en peso de un copolímero de etileno-propileno de bloque (en forma de gránulos), preparado según

la patente británica nº 915.622, conteniendo 6% en peso de etileno combinado y con un índice de flujo de 0,6 (medido a 230°C según ASTM D 1238) y un E₂₃ de 1350 MN/m²;

5. (b) 33 partes en peso de un producto granular preparado amasando entre sí, en una mezcladura Bambury a alrededor de 170°C, 50 partes en peso de un copolímero de etileno-propileno elastomérico conteniendo el 50% en peso de etileno y mostrando una viscosidad Mooney ML (1+4) a 100°C igual a 90, con 50 partes en peso de un copolímero de etileno-propileno de bloque conteniendo 6% en peso de etileno combinado, con un índice de flujo de 3, un valor E₂₃ de 1150 MN/m² y conteniendo 0,2% en peso de 2,6-di-
15. -tercibutil-paracresol (BHT) en calidad de estabilizador;
- (c) 33 partes en peso de carbonato cálcico (calcita) con una granulometría de alrededor de 10 micras.

20. A esta mezcla mecánica se adicionaron 0,3 partes en peso de BHT y luego se extruyó el conjunto de la masa a través de una mezcladora de tornillo a una temperatura de alrededor de 200°C.

25. El producto extruido demostró tener un índice de fluidez en fusión de 1,1 medido a 230°C según la norma ASTM D 1238 I.

Luego se granuló el producto y se utilizó a continuación para preparar, mediante moldeo por inyección, piezas de prueba en forma de disco circular de 1,5 mm de espesor, así como barritas de sección transversal rectangu-

lar de 12,6 x 6,3 mm, para determinar, respectivamente, los valores de T_g y el módulo de elasticidad a 23°C, según los métodos previamente especificados.

Los valores hallados fueron los siguientes:

5. $T_g = 45^\circ$
 $E_{23} = 1200 \text{ MN/m}^2$.

EJEMPLO 2.

Se preparó una mezcla mecánica de:

10. (a) 75 partes en peso del componente (a) del ejemplo 1;
(b) 15 partes en peso del componente (b) del ejemplo 1.

A esta mezcla se adicionaron 0,3 partes en peso de BHT y el conjunto de la masa se amasó luego en una mezcladora Banbury a una temperatura de 170°C, después de lo cual se granuló.

15. El producto mostró un índice de fluidez en fusión a 230°C (según ASTM D 1238 I) igual a 1,5.

Según las modalidades descritas en el ejemplo 1 se prepararon una serie de piezas de prueba y sobre éstas se determinaron los valores de T_g y de E_{23} .

20. Los valores hallados fueron los siguientes:

$$\begin{aligned} T_g &= 41^\circ\text{C} \\ E_{23} &= 1160 \text{ MN/m}^2 \\ &= \quad \quad = \end{aligned}$$

REIVINDICACIONES

25. 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 26117 A/76 del 6 de Agosto de 1976.

1. Procedimiento para la obtención de composiciones termoplásticas a base de copolímeros de propileno dotadas de elevada resistencia a volverse frágiles a bajas temperaturas y con un índice de fluidez, medido a 230°C según la norma ASTM D 1238 L, inferior a 2, obtenidas mezclando entre sí los componentes siguientes:
5. (a) un copolímero termoplástico de bloque de propileno con etileno, conteniendo de 3 a 20% en peso de etileno copolimerizado y con un índice de fluidez, medido a 230°C según la norma ASTM D 1238, no superior a 1, y un módulo de elasticidad a 23°C de por lo menos 1100 MN/m²,
 10. (b) una composición pasto-elastomérica, obtenida mezclando entre sí 45-50 partes en peso de un copolímero de etileno-propileno elastomérico conteniendo de 50 a 70% en peso de etileno copolimerizado y con una viscosidad Mooney MI (1+4) a 100°C comprendida entre 70 y 100, con 55-50 partes en peso de un copolímero termoplástico de bloque de propileno con etileno, que tiene un contenido de etileno copolimerizado comprendido entre 3% y 20% en peso, un índice de fluidez, medido a 230°C según la norma ASTM D 1238 L, comprendido entre 2 y 5, y un módulo elástico a 230°C de por lo menos 1100 MN/m²; y opcionalmente,
 15. (c) un relleno mineral inerte elegido de un grupo constituido por: amianto, talco, caolín y carbonato de metales alcalinotérreos; con una granulometría comprendida entre 1 y 100 micras;
 20. en donde la relación ponderal entre el componente (a)
 - 25.

y el componente (b) está comprendida entre alrededor de 5:1 y alrededor de 3:1, y en donde el componente (c), de hallarse presente, se encuentra en una cantidad del 10% al 30% del peso total de la composición constituida por (a)+(b)+(c).

5.

2. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizadas porque a dichas composiciones se adicionan agentes antioxidantes y/o estabilizadores térmicos en cantidades comprendidas entre 0,1 y 0,5 en peso sobre el total.

10.

3. Procedimiento para la obtención de composiciones termoplásticas a base de copolímeros de propileno.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 13 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

15.

Madrid, a 5 AGO. 1977

p. a.

JAIME ISERN

p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO

pa