



11 ABR. 1978  
GONZALEZ

PATENTE DE INVENCION

19 ES	11 21	NUMERO <b>462385</b>	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION 15 SET. 1977	

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO P 26 42 053.1	18.9.76	República Federal Alemana.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL B29H	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ARTICULOS CONFORMADOS A PARTIR DE MASAS DE CAUCHO TERMOPLASTICAS.

71 SOLICITANTE (S)

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana

72 INVENTOR (ES)

Dr. JOCHEM SCHNETGER., Dr. MANFRED BECK., Dr. GUNTER MARWEDE.,  
Dr. GOTTFRIED PAMPUS.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

GOMEZ-ACEBO

El objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de cuerpos conformados a partir de masas de caucho, termoplásticas, que se componen de mezclas de un polipropileno isotáctico y un terpolímero de etileno-propileno (EPDM) empleándose como terpolímeros de EPDM así llamados copolímeros en secuencia.

Por las publicaciones alemanas DOS 2.202,706 y 202.738 ya se conocen las combinaciones de polipropileno isotáctico y cauchos de etileno-propileno o etileno-propileno-dieno que se reticulan parcialmente, bien por la adición de agentes de vulcanización después de su mezcla, o en cuya obtención ya se emplea EPM y EPDM parcialmente reticulado.

Para las exigencias de la práctica estas mezclas no resultan satisfactorias ya que, ante todo los valores de resistencia, los valores de alargamiento a la rotura y las resistencias al ulterior rasgado, así como los valores de dureza, medido a 100 °C, aún precisan de mejoras.

Por la patente US ya se conocen las mezclas de polietileno con polímeros EPDM cuya cristalinidad se encuentra entre un 10 y 20 %. Tales productos poseen, en efecto, una alta resistencia a la tracción pero, debido a la baja temperatura de fusión del polietileno, no tienen suficiente estabilidad térmica.

Se buscan por lo tanto productos que, con alta estabilidad térmica, posean igualmente buenos valores de resistencia a la tracción, de alargamiento a la rotura y de flexibilidad en frío.

Se ha descubierto que, empleando las combinaciones de polipropileno isotáctico con EPDM en secuencia, se cumplen estas exigencias, tanto en lo que se refiere a la estabilidad térmica como también a los valores mecánicos.

Las mezclas según las publicaciones alemanas DOS 2 202 706 y 2 202 738, contienen cauchos de etileno-propileno-dieno que

representan un polímero elastómero amorfo, arbitrariamente orientado. Los polímeros en secuencia, a emplear según la presente invención, en las masas de caucho termoplástico se caracterizan, contrario a los polímeros estadísticos y por lo tanto amorfos, por una resistencia en bruto de los terpolímeros de etileno-propileno estadísticos comerciales generalmente en la zona de 0,5 MPa hasta 2,0 MPa, mientras los valores para los polímeros en secuencia se encuentran en la zona entre 8,0 hasta 20 MPa. La causa de esta alta resistencia en los polímeros en secuencia se encuentra en su cristalinidad parcial (G. Schreier y G. Peitscher, Z. anal. Chemie 258 (1972) 199). Contrario a los polímeros de etileno-propileno-dieno estadísticos, que prácticamente son amorfos, se demostró cristalinidad, tanto por rayos X como también por espectroscopia según Raman. El grado de cristalinidad correlata tanto con el contenido en etileno como también con la resistencia en bruto. Estos polímeros en secuencia se encuentran por ejemplo en el mercado bajo la denominación BUNA AP 447 (EPDM).

El objeto de la invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de cuerpos conformados a partir de masas de caucho termoplásticas compuestas de mezclas de polímeros de etileno-propileno-dieno en secuencia con polipropileno isotáctico.

El polipropileno empleado se presenta en forma isotáctica con una alta proporción de cristalinidad. Tiene especial preferencia el polipropileno con un peso específico de 0,90 hasta 0,92.

Como terpolímeros en secuencia de etileno-propileno-dieno se pueden emplear polímeros que se componen de las secuencias de etileno, propileno y en caso dado un ulterior tercomponente, siendo el tercomponente generalmente un dieno no conjugado, tal como por ejemplo, 1,4-hexadieno, ciclopentadieno, alquilidennorborneno, tal como metilennorborneno o etilidennorborneno o ciclooctadieno. En la mayoría de los casos se emplea preferentemente diciticlo-pentadieno

o etilidennorborneno. Los terpolímeros en secuencia, utilizables según la presente invención, en mezcla con las resinas poliolefinicas, presentan una proporción de etileno de 63 hasta 90 partes en peso, preferentemente 70 hasta 80 partes en peso, una proporción en propileno de 5 a 35 partes en peso, preferentemente 15 hasta 25 partes en peso, así como una proporción en tercomponente de 1 a 15 partes en peso, preferentemente 5 hasta 10 partes en peso. Además se caracterizan por una resistencia en bruto de  $> 3$  MPa, preferentemente  $> 8$  MPa.

Los productos se pueden obtener de distinta manera. Para ello se mezclan los componentes en forma granulada o pulverulenta y se alimentan solo entonces a los grupos mezcladores. Otro método consiste en alimentar primeramente el polipropileno al grupo mezclador. Después de fundir se agrega el caucho. Según el tipo del grupo mezclador se puede proceder también a la inversa.

El proceso de mezcla se puede realizar en máquinas conocidas. Entre estas se encuentran los trenes de rodillos, los mezcladores internos o los tornillos sinfin de árboles múltiples autolimpiadores. Al emplear estos últimos, el procedimiento se puede desarrollar en forma continua. Según las necesidades, con los tornillos sinfin modernos se tiene en la mano variar los elementos en el árbol del tornillo sinfin y con ello adaptar las condiciones de amasamiento, calentamiento y, con ello de cizallamiento, a la proporción de mezcla.

Esto es de importancia, ya que los valores mecánicos de los productos dependen de las temperaturas bajo las cuales se preparan las mezclas. Se ha comprobado que con una temperatura más alta se logran mejores valores mecánicos, que con una temperatura baja. El margen de temperaturas más favorable es entre  $200$  y  $290^{\circ}\text{C}$ . Con preferencia se trabaja entre  $230$  y  $280^{\circ}\text{C}$ .

Al emplear máquinas de tornillo sinfin se puede realizar ulterior elaboración del producto según distintos métodos. Por una parte se puede enfriar el extrusionado, que abandona el tornillo sin-

fin, en un baño de agua y granular a continuación. En el otro de los casos se puede instalar en el extremo del tornillo sinfin una granulación bajo agua y se obtiene así un granulado húmedo que se seca según métodos conocidos.

5 Los productos de la presente invención se componen de 5 hasta 50 partes en peso de EPDM y 50 hasta 95 partes en peso de polipropileno. Representan unas masas de caucho termoplásticas que, por ejemplo, por prensado o extrusionado se puede elaborar a artículos conformados. Al emplear estas mezclas se puede prescindir de la  
10 etapa de vulcanización necesaria en los polímeros de caucho usuales después de la conformación. Como artículos conformados sean mencionados, por ejemplo, las coberturas para parachoques, cuencos para asientos, visores, tableros de instrumentos.

El objeto de la invención se describe con más detalle en los ejemplos siguientes:

Ejemplo 1

Una mezcla de polipropileno y EPDM en secuencia se alimenta en la proporción indicada, en forma de un granulado, a un tornillo sinfin de dos árboles, a través de una báscula de banda dosificadora. El tornillo tenía una longitud de 120 cm (sin zona de llenado). Su volumen era de 0,4 litros. La velocidad era de 300 r.p.m.  
20 La carga se fijó en 17 Kg/h. El tornillo contenía dos zonas de amasamiento a una distancia de 40 y 90 cm desde el principio. La temperatura 10 cm detrás del embudo de llenado era de 174°C que subía hasta  
25 268°C en la zona de amasamiento. A la salida la temperatura era de 236°C. La temperatura de la calefacción exterior era de 227°C. Después de abandonar el tornillo sinfin se enfrió el extrusionado en una artesa de enfriamiento de 4 m de longitud y a continuación se recortó a un granulado. El polipropileno empleado era altamente isotáctico. Su índice de fusión (DIN 53 735, método C) ascendió a 4,5 el  
30

margen de fusión se encontraba entre 158 y 164°C, el peso específico era con 0,906  $\eta_{red} = 3$ . Este producto se encuentra en el mercado, por ejemplo, bajo la denominación Vestolen PP 4200.

El EPDM en secuencia tenía un contenido en etileno de un 67 % en peso y un contenido en propileno de un 27 %. El número de enlaces dobles por cada 1000 átomos de carbono ascendía a 12. El tercomponente era etilennorborneno. La viscosidad Mooney ascendió a 85, la resistencia en bruto a 12,0 MPa. Un producto de estos se encuentra en el mercado bajo la denominación Buna AP 447. Del granulado se prensaron placas a 190°C (10 minutos).

Estas se comprobaron según DIN 53 504 (resistencia a la tracción, alargamiento a la rotura, módulo, anillo normalizado I), DIN 53 505 (dureza), DIN 53 512 (elasticidad al impacto) y DIN 53 453 (resistencia al impacto en pieza entallada).

Proporción	Caucho					
	Polipropileno:					
		80 20	60 40	40 60	20 80	0 100
Resistencia a la tracción	MPa	6,5	8,9	16,6	23,6	33
Alargamiento a la rotura	%	620	425	255	85	30
Módulo 100%	MPa	2,2	6,8	12,4	-	-
Módulo 300%	MPa	4,3	8,4	-	-	-
Dureza 23° Shore A	°A	71	93	92	93	99
" 100° "	°A	11	55	88	91	97
" 23° "	°D	21	43	57	67	73
" 70° "	°D	0	12	33	44	57
Elasticidad 23°	%	64	42	40	41	46
" 70°	%	46	46	48	47	42

	Resistencia al ulterior rasgado según Pohle	N	80	195	450	740	1045
	Módulo de elasticidad	MPa	20	242	727	1210	1790
5	Resistencia al impacto pieza entallada 23°		+ 1)	+	+	13	3
	" " " 0°		+	+	+	7	1
	" " " -10°		+	+	38	6	1
	" " " -30°		+	+	11	3	1

1) + = sin romper

### Ejemplo 2

Este ejemplo demuestra la superioridad del polipropileno en comparación con el polietileno. La preparación se realizó análogo al ejemplo 1. El polietileno empleado se caracterizaba por los siguientes datos: Índice de fusión (DIN 53 735) 8, peso específico 0,923, además por los valores mecánicos indicados en la tabla a continuación. Este producto se encuentra en el mercado bajo la denominación Baylon 19 N 430.

Proporción	Caucho				
	Poliiolefina:				
	2a	2b	2c	2d	2e
	60	60	40	40	0
	40PE	40PP	60PE	60PP	100PE
Resistencia a la tracción	12.8	8.9	13.2	16.6	12.3
Alargamiento	600	425	720	255	95
Módulo 100%	4.1	6.8	6.0	12.4	-
Módulo 300%	5.5	8.4	6.3	-	-
25 Dureza Shore A 23°	85	93	90	92	94
" " 70°	59	71	73	94	87
" " 100°	23	55	40	88	41
" " 120°	0	43	0	76	0
" " 150°	0	17	0	32	0

Elasticidad al impacto	23°	46	42	37	40	37
"	"	70°	47	46	40	48
Resistencia al ulterior rasgado		125	195	210	450	280

5 Se aprecia claramente que los productos de la presente invención (2 d) en la zona por encima de un 50 % de poliolefina, son superiores a las mezclas con polietileno (ejemplo 2 c) tanto en lo que se refiere a los valores mecánicos (F, M, E) como también en su estabilidad térmica, lo que se caracteriza por las durezas Shore a temperaturas más altas.

10 Ejemplo 3

Este ejemplo demuestra la superioridad de las mezclas de polipropileno isotáctico con EPDM en secuencia en comparación con aquellos de EPM en secuencia. Las mezclas se preparan análogo al ejemplo 1. El EPM en secuencia se obtiene en el mercado bajo la denominación Buna AP 407. Se caracteriza por una resistencia en bruto de 10 MPa y por un contenido en etileno de un 70 % en peso. Su viscosidad según Mooney se encuentra en 85. La proporción en mezcla fué de 40 caucho : 60 polipropileno.

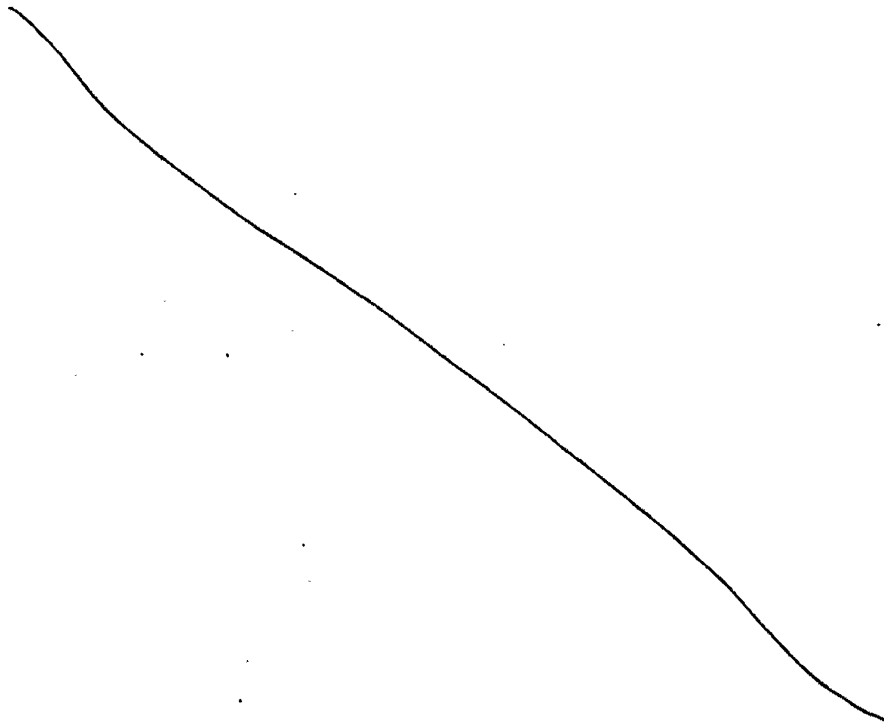
Ejemplo	3 a		3 b	
	AP 407		AP 447	
Resistencia	14.0		16.6	
Alargamiento	120		255	
Módulo 100 %	10.2		12.4	
Dureza Shore A	23°	95	96	
"	"	70°	94	
"	"	100°	89	
"	"	120°	77	
"	"	150°	49	
			32	

Elasticidad al impacto 23°	40	40
" " 70°	42	48

5 Independientemente de las resistencias, módulos de elasticidad y alargamiento a la rotura más desfavorables presentan los productos con AP 407 (ejemplo 3 a) una viscosidad mas desfavorable. Mientras con el producto del ejemplo 3 b) obtenido del EPDM en secuencia ya a 180°C se logran en una máquina de inyección piezas inyectadas impecables de 500 g de peso, eso solo se podía lograr con el producto según el ejemplo 3 a) a una temperatura de 260°C.

10 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.

15



REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la obtención de artículos conformados a partir de masas de caucho termoplásticas, caracterizado porque 5 hasta 50 partes en peso de terpolímero en secuencia de etileno-propileno y 50 hasta 95 partes en peso de polipropileno isotáctico con un peso específico de 0,90 hasta 0,92 se tratan termicamente a temperaturas de 200 hasta 290° C en un aparato mezclador adecuado y a continuación la masa termoplástica se prensa o extruye a artículos conformados.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como tercomponente se emplea dicitlopentadieno o etiliden norborneno.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque como terpolímero en secuencia de etileno-propileno y polipropileno isotáctico se emplean 63 a 90 partes en peso de etileno, 5 a 90 partes en peso de propileno y 1 a 15 partes en peso de tercomponente.

20 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como terpolímero en secuencia de etileno-propileno y polipropileno isotáctico se emplean 70 a 80 partes en peso de etileno, 15 a 25 partes en peso de propileno y 5 a 10 partes en peso de tercomponente.

25 5.- Procedimiento para la obtención de artículos conformados a partir de masas de caucho termoplásticas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta Memoria consta de 9 Hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15 SET. 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

