



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

10 ES	11 NUMERO	10 A1
21	469.774	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	12-5-1978	

469,774

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
77/05367	16-5-1977	Holanda
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08L	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN ELASTOMERO TERMOPLASTICO"		
71 SOLICITANTE (S)		
STAMICARBON B.V.		(2896 ES)
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
P.O. Box 10, Gaalen, Holanda		
72 INVENTOR (ES)		
Leonardus Johannes BAETEN, Christiaan Anne VAN GUNST y Hendrikus Johannes HUNINK		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		(P.-69.045)

jga

1 Esta invención se refiere a mezclas mejoradas de polímeros elastómeros termoplásticos de polipropileno, polietileno y un polímero de etileno-propileno, y a artículos formados total o parcialmente de las mismas.

5 Tales mezclas de polímeros se describen en la Memoria descriptiva de la Patente de los EE.UU. 3.957.919, donde se indica que la adición de una pequeña cantidad de polietileno a una mezcla de polipropileno y copolímero de etileno-propileno inhibe la acción negativa de los agentes reticulantes incorporados en la mezcla y que se descomponen a temperatura elevada durante el mezclado. Las mezclas reticuladas obtenidas tienen un bajo índice de fluidez en estado fundido, de modo que son inadecuadas para uso en técnicas de moldeo por inyección.

10

15 Es conocido también, por la memoria descriptiva de la Patente de los EE.UU. nº 3.919.358, el preparar mezclas de copolímeros de etileno-propileno y polietileno, en las que el copolímero de etileno-propileno tiene una cristalinidad de al menos 10% y el polietileno tiene una densidad de menos de 0,94. Tales mezclas de polímeros pueden tratarse fácilmente, pero tienen menos favorables las propiedades mecánicas, la resistencia a alta temperatura, la resistencia al impacto a baja temperatura, la deformación permanente, siendo insatisfactorias todas estas más la rigidez y la dureza. También es conocido el preparar mezclas de copolímero de etileno-propileno, polietileno, y un copolímero de etileno acetato de vinilo, teniendo el copolímero de etileno-propileno una cristalinidad de más de 10% en peso. Generalmente se considera que los copolímeros de etileno-propileno de baja cristalinidad no daban buenas propiedades.

20

25

30

1 dades en mezcla con otras poliolefinas, tales como polietileno.

Se ha encontrado ahora que pueden obtenerse mezclas de polímeros elastómeros termoplásticos de polipropileno, polietileno y un polímero de etileno-propileno, que
5 tienen buena procesabilidad y buenas propiedades mecánicas.

La invención proporciona una mezcla elastómera termoplástica de polímeros de polipropileno, polímero de etileno-propileno y polietileno, mezcla que está basada en una composición ideal de

10 A) 30 a 75 partes de homopolímero de propileno isotáctico cristalino que tiene un índice de fluidez de entre 1 y 25 dg/min.

B) 25 a 70 partes de un polímero elastomérico de etileno-propileno que tiene una cristalinidad de no más de 10%
15 en peso, un contenido de etileno de más de 58% en peso, una resistencia a la tracción de más de 30 kg/cm², y una viscosidad Mooney $\sqrt{ML (1 + 4) 125^{\circ}C}$ de desde 30 a 90 como medida del peso molecular.

y en la que se incorpora polietileno que tiene una densidad
20 de entre 0,91 y 0,93 g/cm³, en la que el contenido real de dicho homopolímero de polipropileno se reduce por la presencia de dicho polietileno en una cantidad de no más de 15 partes y no menos de un número de partes correspondiente a la mitad del valor numérico de dicho índice de fluidez del homopolímero de polipropileno.
25

Las mezclas de polímeros según la presente invención tienen un índice de fluidez que es muchas veces más alto que el índice de fluidez de las mezclas obtenidas según la Memoria descriptiva de la Patente de los EE.UU. n.º
30

1 3.957.919, siendo al menos igual de buenas sus propiedades mecánicas.

Las mezclas son particularmente adecuadas para su tratamiento por técnicas de moldeo por inyección. Muestran una favorable combinación de propiedades tales como
5 buena procesabilidad, alta resistencia al impacto a bajas temperaturas, resistencia a altas temperaturas y alta rigidez, y además son de coste comparativamente bajo. Contrariamente a la anterior propuesta, se usa un polímero de etileno-propileno con una baja cristalinidad en las mez-
10 clas según la invención. La rigidez y la resistencia a altas temperaturas se obtienen usando un homopolímero de propileno. La correspondiente fragilidad a baja temperatura se compensa incorporando polietileno en la mezcla en pequeñas cantidades, dependiendo del índice de fluidez del poli-
15 propileno.

El polímero de etileno-propileno usado en las mezclas según la invención tiene preferiblemente un contenido de etileno de al menos 61% en peso. Es sabido que la resistencia a la tracción de los polímeros de etileno-propileno aumenta mucho al aumentar el contenido de etileno,
20 pero la cristalinidad aumenta también fuertemente, lo que es perjudicial para varias propiedades tales como la deformación remanente por compresión y la tenacidad a bajas temperaturas. Por consiguiente, el contenido de etileno del
25 copolímero usado es preferiblemente inferior al 77% en peso, y en particular inferior al 75% en peso. Otra ventaja de esto es el mejor alargamiento a la rotura que se obtiene. Los mejores resultados se obtienen si el contenido de
30 etileno del copolímero es inferior al 70% en peso. En mez

1 Tabla 1

	Índice de fluidez del polipropileno	Límite preferido	Límite más particularmente preferido
5	no	90 - $\frac{50}{0,6}$ m.i.	90 - $\frac{100}{0,6}$ m.i.

	Índice de fluidez del polipropileno	Límite preferido	Límite más particularmente preferido
	dg/min		
	1	40	-
	2	57	24
10	3	64	38
	4	68	46
	5	71	52
	6	73	56
	7	74	59
15	8	76	61
	9	77	63
	10	77	65
	15	80	70
	20	82	73
20	25	83	75

25 El polímero de etileno-propileno usado en las mezclas según la invención tiene además una cristalinidad de no más de 10% en peso, y está hecho preferiblemente de un copolímico amorfo de etileno-propileno, es decir una cristalinidad de no más de 4% en peso, y particularmente no más de 1% en peso, con lo que la deformación permanente tras una presión y la tenacidad a baja temperatura mejoran

30

1 significativamente.

Además, el polímero cauchoide de etileno-propileno no tiene preferiblemente una resistencia a la tracción de más de 50 kg/cm^2 en estado no vulcanizado. La temperatura de cristalización del polímero determinada por calorimetría exploratoria diferencial (CED) es preferiblemente superior a 0°C , y particularmente superior a 10°C .

El polímero de etileno-propileno puede contener un monómero poliinsaturado en una cantidad de no más de 20% en peso. Estos monómeros poliinsaturados son usualmente polienos no conjugados, especialmente dienos. Normalmente se usan en cantidades de no más de 10% en peso. Son ejemplos de tales monómeros el diciticlo-pentadieno, alcohilnorborneno, alqueniinorborneno, alcadienos y cicloalcadieno. Se usa preferiblemente diciticlo-pentadieno, etilidenorborneno, norbornadieno, 1,5-hexadieno, 1,4-hexadieno, o mezclas de dos o más de ellos. Los polímeros de etileno-propileno para uso según la invención pueden prepararse por ej. por los métodos descritos en las Memorias descriptivas de Patentes Británicas 1.014.873, 951.022 y 880.904.

El homopolímero de propileno isotáctico cristalino en las mezclas usadas según la invención tiene un índice de fluidez de entre 1 y 25 dg/min. En la presente invención, este índice de fluidez determina las viscosidades Mooney máximas preferidas del polímero de etileno-propileno y la cantidad de polietileno a añadir. La densidad del homopolímero de propileno usado está preferiblemente en el intervalo de entre $0,900$ y $0,910 \text{ g/cm}^3$.

El alto índice de fluidez que puede obtenerse en esta invención es de importancia particular. Con este

1 - fin ha de usarse polipropileno con un índice de fluidez
suficientemente alto, y como resultado se mejorarán otras
propiedades mecánicas.

5 La fragilidad a bajas temperaturas que también
se causa se elimina sorprendentemente sustituyendo una par
te mayor del polipropileno por una cantidad de polietileno,
es decir una cantidad que numéricamente es al menos la mi-
tad, y preferiblemente al menos $3/4$, del índice de fluidez
del polipropileno.

10 Es particularmente sorprendente que puedan obte-
nerse unas propiedades tan altamente mejoradas usando un
homopolímero de polipropileno en combinación con la canti
dad correcta de polietileno.

15 El polipropileno usado según la invención es bá
sicamente isotáctico y tiene un alto contenido de material
cristalino, preferiblemente más del 50% en peso medido por
difracción de rayos X. Pueden prepararse por los métodos
muy conocidos que se basan principalmente en el uso de clo
ruro de titanio modificado o sin modificar que se activa,
por ej., por medio de un compuesto de aluminio. El tercer
20 componente que se incorpora en las mezclas según la inven
ción es un polietileno^s que tiene una densidad de entre 0,91
y 0,98 g/cm³, y preferiblemente un índice de fluidez de en
tre 0,1 y 35 dg/min. La densidad es preferiblemente de más
de 0,94 g/cm³, particularmente mayor de 0,96 g/cm³, lo que
25 significa que no puede incorporarse un comonomero, o sólo
pequeñas cantidades, en el polietileno, por ej. menos de
0,5% en peso.

30 Una composición preferida para la mezcla elastó-
mera termoplástica según la invención es de 50 a 70 partes

1 del homopolímero cristalino e isotáctico de propileno y 30
a 50 partes del polímero cauchoido de etileno-propileno.
Los efectos especiales obtenidos por la invención son par-
ticularmente evidentes con una proporción pequeña de polí-
mero de etileno-propileno. Así, la rigidez y las propieda-
5 des a alta temperatura están en un alto nivel, y la mejora
de la resistencia al impacto a baja temperatura obtenida
con el componente de polietileno es particularmente evi-
dente, juntamente con una excelente procesabilidad.

Las mezclas termoplásticas pueden prepararse de
10 modo convencional usando el equipo empleado comúnmente pa-
ra mezclar plásticos, tales como cilindros, extrusoras,
mezcladoras rápidas y amasadoras, en las que el material
plástico se somete a fuerzas de cizalladura a temperatura
elevada, particularmente a una temperatura de entre 150°C
15 y 220°C. Para aplicaciones en gran escala se prefieren las
amasadoras y extrusoras, en las que el mezclado se efectúa
a temperaturas de desde 180°C y 200°C.

Las mezclas según la invención pueden llevar in-
corporados otros aditivos tales como pigmentos, lubricantes,
20 cargas, antioxidantes, estabilizantes UV, agentes ignífu-
gos, óxido de zinc y/u óxido de magnesio, negro de humo,
fibras o combinaciones de sustancias fibrosas y en polvo
y extendedores de aceite, sin que se pierdan las propieda-
des características.

25 Las mezclas de polímeros según la presente inven-
ción pueden mezclarse también con otros polímeros, por ej.
polímeros de estireno, poliamidas, policloruro de vinilo,
policarbonatos, copolímeros de bloque de estireno y buta-
30 dieno, que pueden ser poliolefinas cloradas e hidrogena-

1 das, por ej. polietileno clorado, o mezclas de dos o más
de tales polímeros. Las mezclas de polímeros según la in-
vención pueden usarse para numerosos fines, ya que pueden
ser blandas y cauchoides, así como rígidas y resistentes
al impacto. Así, pueden usarse para hacer resistentes al
5 impacto a otros polímeros.

Las mezclas son particularmente adecuadas para
la fabricación de grandes artículos usados a la intempe-
rie, tales como paragolpes de vehículos a motor, ya que
las mezclas según la presente invención son particularmen-
10 te resistentes al ambiente exterior. Esta resistencia al
ambiente exterior puede mejorarse aún más, especialmente
si no se usa negro de humo, incorporando en la mezcla esta-
bilizantes UV y/u óxido de zinc, si se desea además de un
antioxidante fenólico. La estabilizante UV usado preferi-
15 blemente es una combinación de un llamado atenuador de UV,
por ej. una amina con impedimento, y un absorbente de UV,
por ej. un compuesto de benzotriazol y benzofenona.

Se dan los ejemplos siguientes de la invención,
juntamente con ejemplos comparativos.

20

Ejemplo 1

Se prepararon en una amasadora una serie de mez-
clas que constaban de polímero de etileno-propileno, poli-
propileno, y en algunos casos polietileno, con las compo-
25 siciones indicadas en la Tabla 2. Se usó un caucho de ter
polímero de etileno-propileno, denominado EPDM-I, deriva-
do de 64% de etileno, 30% de propileno y 6% de etiliden
norborneno. La resistencia a la tracción en estado no vulca-
30 nizado era de 65 kg/cm². La viscosidad Looney (mL (1 + 4)

1 -125°C) era de 52, y la cristalinidad era de menos de 0,25%.

El polímero de propileno (no usado según la invención) denominado PP I es un copolímero de bloque de propileno con 7% de etileno, que tiene una densidad de 0,905 y un índice de fluidez a 230°C/2,16 kg de 6,0 dg/min.

5 El homopolímero de propileno, indicado PP II es un homopolímero de propileno con una densidad de 0,905 g/cm³ y un índice de fluidez de 5,2 dg/min (230°C, 2,16 kg). El polietileno, denominado PE I, tiene una densidad de 0,963 g/dm³ y un índice de fluidez de 8 dg/min (130°C, 2,16 kg).

10 Antes de efectuar los ensayos indicados en la Tabla 2, el polímero cauchoide de etileno-propileno se puso en una amasadora, y al cabo de un amasado de 1 minuto se añadieron el polipropileno y el polietileno. Al cabo de un amasado de 4 minutos (tiempo total 5 minutos), se continuó el amasado durante unos 30 minutos sin presión de apisonado, tras lo cual el amasado se continuó hasta que se alcanzó una temperatura de 170°C.

20 Las mezclas se moldearon en láminas que se sometieron a ensayo para determinar las propiedades de la Tabla 2. La Tabla indica también las propiedades de dos productos disponibles en el comercio.

En la Tabla 2, los ensayos 4 y 5 eran según la invención.

25

30

03068

Tabla 2

Ensayo n°	Producto Comercial		Producto Comercial							
	A	B	1	2	3	4	5	6	7	
EPDM I			40	40	40	40	40	40	35	35
PP I			60	-	-	-	-	-	65	55
PP II			-	60	57 $\frac{1}{2}$	55	50	50	-	-
PE I			-	-	2 $\frac{1}{2}$	5	10	10	-	10
Indice de fluidez (dg/min)	9,1	5,2	10,5	8,5	7,8	7,2	5,9	12,5	7,6	
Dureza (shore D)	53	48	50	55	54	54	53	53	54	
Temperatura Vicat 1 kg (°C)	97	100	105	127	122	118	107	119	103	
Ensayo de alabeo térmico (mm)	34,5	34,0	28,5	-	-	25,5	25,5	-	30	

1

5

10

15

20

25

30

03068

Tabla 2 (Continuación)

Ensayo n.º	Producto Comercial		1	2	3	4	5	6	7
	A	B							
Ensayo de caída de peso -40 °C									
Sobre línea de soldadura									
Energía de rotura (Nm)	3,16	3,62	3,50	2,70	2,94	3,37	3,74	3,20	3,72
fuerza (N)	1329	1442	1404	1485	1468	1511	1474	1439	1438
Tipo de rotura	tenaz	tenaz	frágil	frágil	frágil	tenaz	tenaz	frágil	frágil
Resistencia al rasgado (N/mm)	71	61	69	77	73	76	75	70	73

tenaz

frágil frágil frágil frágil frágil frágil frágil frágil frágil frágil

1 Las diversas propiedades se midieron por medio de las normas siguientes:

Indice de fluidez: ASTM D-1238 (230°C-5 kg)

Dureza: ASTM D-2240 (lectura al cabo de 3 seg)

5 Ensayo de tracción: NEN 5602, barra de ensayo 2, velocidad de alargamiento, 15 cm/min.

Temperatura Vicat: ASTM D-1525, carga 1 kg

10 Ensayo de alabeo térmico: muestra de ensayo de 10 x 1 x 0,16 cm, carga térmica 1 minuto a 120°C.

15 Ensayo de caída de peso: después de un acondicionamiento de 48 minutos, peso de 5 kg, altura de caída 1 m., velocidad de impacto 4,2 m/seg. El peso que cae tiene una cara plana de impacto de 1 cm de diámetro. La muestra de ensayo de 1,6 mm de espesor está soportada por un anillo de 2 cm de diámetro.

20

Resistencia al rasgado: DIN 53515

Contracción térmica: DIN 53497, carga térmica 24 horas a 90°C.

25 La Tabla 2 muestra que las mezclas con homopolímero de polipropileno (Ensayos 2, 3, 4 y 5) tiene una resistencia considerablemente mejor a altas temperaturas que el copolímero de polipropileno en el ensayo comparativo 1. La resistencia a altas temperaturas es también considerablemente mejor que la de los dos productos comerciales compa-

30

1 Tablas. La favorable combinación de tenacidad a bajas tem-
peraturas (alta energía de rotura, rotura tenaz) y una bue-
na resistencia a las altas temperaturas depende básicamen-
te de la adición de polietileno.

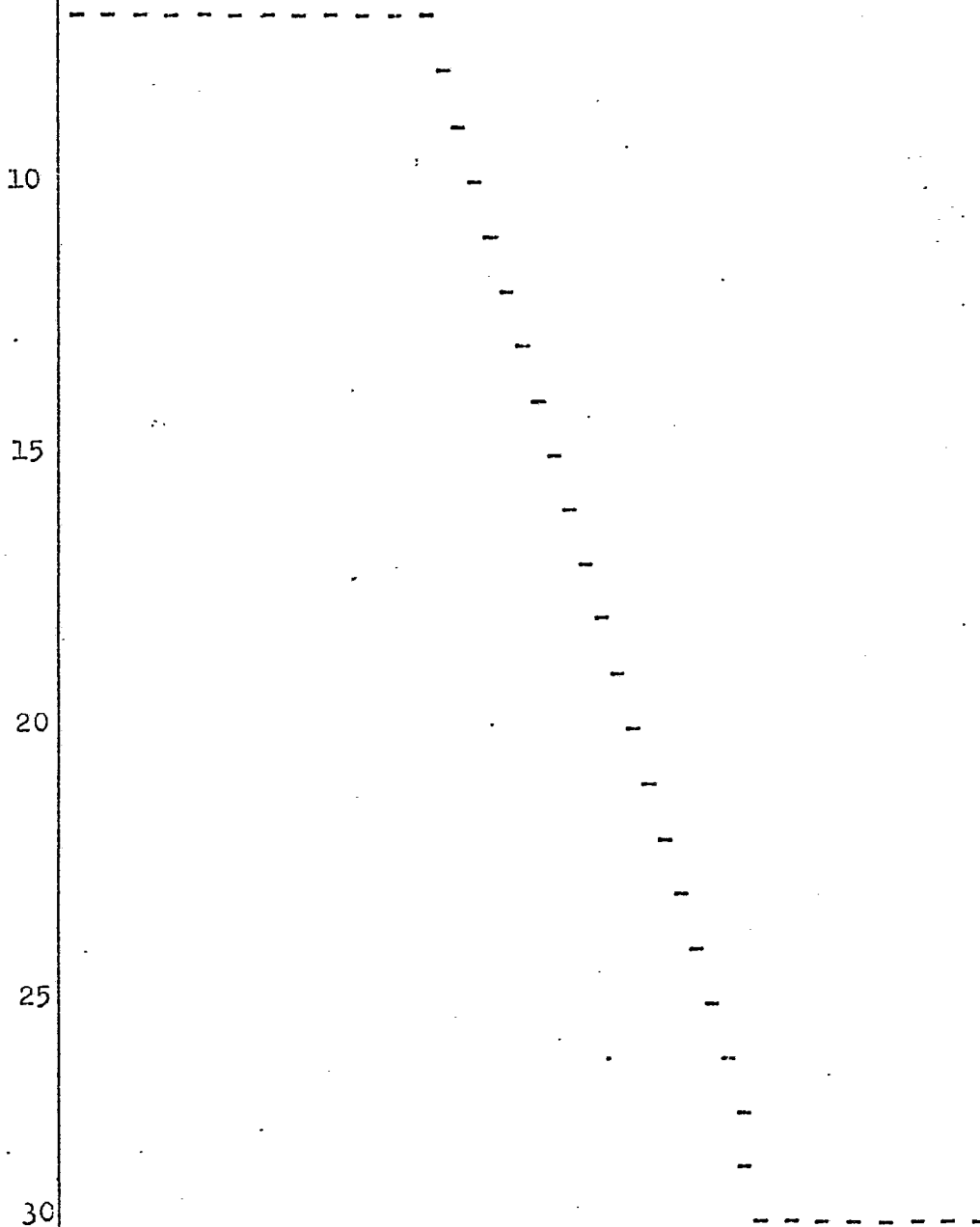
5 Los ensayos 2, 3, 4 y 5 indican que para obtener
suficiente tenacidad a bajas temperaturas el contenido de
polietileno tiene que ser al menos la mitad del valor numé-
rico del índice de fluidez del homopolímero de polipropile-
no (Ensayos 4 y 5).

10 Aunque puede conseguirse también una excelente re-
sistencia a las altas temperaturas con un contenido relati-
vamente alto de copolímero de polipropileno (Ensayo 6), la
tenacidad a baja temperatura es insuficiente. Aunque la te-
nacidad a altas temperaturas puede elevarse a un nivel acep-
table por adición de polietileno, el efecto negativo en la
15 resistencia a las altas temperaturas es tal que, en conjun-
to, las mezclas no son mejores que los productos comercia-
les (Ensayo 7).

Ejemplo 2

20 Las mezclas que se indican en la Tabla 3 se hicie-
ron en una amasadora de laboratorio a una temperatura de
amasado de 180°C y un tiempo de amasado de 10 minutos. To-
dos los componentes de la mezcla se pusieron en la cámara
de amasado simultáneamente, y las mezclas se transformaron
25 después en láminas por mezcla en cilindros y moldeo a 200°C.
Los componentes de la mezcla ya se han descrito en el Ejem-
plo 1, con excepción del PP III, que es un homopolímero de
polipropileno con un índice de fluidez de 1,3 dg/min y una
30 densidad de 0,905 g/cm³. La Tabla 3 muestra que los Ensa-

Los ensayos 1 a 5 se distinguen de los Ensayos 6 y 7 por una mayor dureza, mayor rigidez a temperatura ambiente, más alta resistencia al rasgado y mayor resistencia a la tracción. De esto puede deducirse que las mezclas con un homopolímero de polipropileno tienen mejores propiedades mecánicas que las mezclas con un copolímero de polipropileno. En la Tabla 3, los ensayos 2, 3, 4 y 5 eran según la invención.



30 25 20 15 10 5 1

Tabla 3

Ensayo N.º	1	2	3	4	5	6	7
EPDM I	47 $\frac{1}{2}$	45	40	47 $\frac{1}{2}$	45	47 $\frac{1}{2}$	45
PP I	-	-	-	-	-	50	50
PP II	50	50	50	-	-	-	-
PP III	-	-	-	50	50	-	-
PE I	2 $\frac{1}{2}$	5	10	2 $\frac{1}{2}$	5	2 $\frac{1}{2}$	5
Indice de fluidez (190 °C-10 kg) g/min.	1,0	1,2	1,3	0,46	0,49	1,3	1,6
Dureza (shore D)	51	52	53	51	53	46	47
G' x 10 ⁻⁹ (dinas/cm ²)	2,30	2,43	2,59	2,13	2,39	1,39	1,45
Resistencia al rasgado (K/mm)	73	83	84	83	83	57	61
Resistencia a la tracción (MPa)	9,9	10,0	10,6	9,8	10,9	7,4	6,1
Alargamiento a la rotura (%)	160	150	100	270	290	300	280

1 Las propiedades se midieron por medio de las siguientes normas de métodos:

Indice de fluidez: ASTM D-1228, 190°C y 10 kg

Dureza: ASTM D-2240, lectura al cabo de 3 seg.

5 Rigidez (G'): amortiguamiento torsional $f = 0,2 \frac{H}{2}$
22°C

Resistencia al rasgado: DIN 53515.

Resistencia a la tracción: NEN 5602, barra de ensayo 2, velocidad de alargamiento 30 cm/min.

10

Ejemplo 3

Este ejemplo muestra que la viscosidad Mooney del copolímero de etileno-propileno tiene un valor máximo que depende del índice de fluidez del homopolímero de poli-
15 propileno, al que es posible un tratamiento sin problemas por técnicas de moldeo por inyección.

En la amasadora de laboratorio, 40 partes en peso de terpolímero de etileno-propileno (EPDM), 55 partes en peso de homopolímero de polipropileno, y 5 partes en
20 peso de polietileno de alta densidad, se mezclaron como se ha descrito en el Ejemplo 2. En las 9 mezclas, se variaron la viscosidad Mooney del EPDM, así como el índice de fluidez del homopolímero de polipropileno.

Tres terpolímeros de etileno-propileno con una
25 viscosidad Mooney (ML (1 + 4)_W 125°C) de 39, 52 y 62, respectivamente, se mezclaron individualmente con tres tipos de homopolímero de PP que tenían índices de fluidez de 1,3, 5,2 y 9,5 dg/min (230°C- 5 kg) respectivamente. Los
30 índices de fluidez de las mezclas se indican en la Tabla 5.

1 Para las mezclas ensayadas, el valor máximo preferible de la viscosidad Mooney del EPDM, en función del índice de fluidez del homopolímero de polipropileno se indica en la Tabla 4.

5 Tabla 4

10	Índice de fluidez del homopolímero de polipropileno (dg/min)	Viscosidad Mooney máxima del EPDM (ML MAX = $90 - \frac{50}{i.f.0,6}$)	Viscosidad Mooney máxima límite preferible del EPDM (ML MAX = $90 - \frac{100}{i.f.0,6}$)
	1,3	47	preferiblemente no ha de usarse
	5,2	71	53
	9,5	77	64

15 La Tabla 5 indica que la viscosidad Mooney del EPDM en las muestras 6 y 9 es más alta que el valor máximo preferible. Estas muestras tienen un índice de fluidez demasiado bajo para ser bien procesables. Las otras muestras tienen una viscosidad Mooney suficientemente baja y por tanto el índice de fluidez de la mezcla es tal que se asegura una buena procesabilidad. Se encuentra una procesabilidad óptima en las muestras 1, 2, 4 y 7. Las muestras 3 y 8 tienen una procesabilidad insuficiente para aplicaciones críticas.

20

25

Tabla 5

Ensayo N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Viscosidad Mooney del EPDM ML (1 ÷ 4) 125 °C	39	39	39	52	52	52	62	62	62
Índice de fluidez del homopolímero de PP 230 °C/2.16 kg (dg/min)	9,5	5,2	1,3	9,5	5,2	1,3	9,5	5,2	1,3
<u>COMPOSICION DE LA MEZCLA</u>									
EPDM II*	40	40	40	-	-	-	-	-	-
EPDM I	-	-	-	40	40	40	-	-	-
EPDM III*	-	-	-	-	-	-	40	40	40
PP IV*	55	-	-	55	-	-	55	-	-
PP II	-	55	-	-	55	-	-	55	-
PP III	-	-	55	-	-	55	-	-	55
PE I	5	5	5	5	5	5	5	5	5

Tabla 5 (Continuación)

Ensayo N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Indice de fluidez 230 °C/5 kg (dg/min)	14,5	9,9	4,5 ²	11,2	7,8 ³	3,5 ¹	8,2	5,9 ²	2,7 ¹

* EPDM II : 63% en peso de etileno, 5% en peso de etiliden-norborneno; resistencia a la tracción 49 kg/cm²; cristalinidad menor de 0,25%; temperatura de CED +7°C.

EPDM III : 62% en peso de etileno, 5% en peso de etiliden-norborneno, resistencia a la tracción 55 kg/cm², cristalinidad menor de 0,025%; temperatura de CED +8°C.

PP IV : Un homopolímero de polipropileno de índice de fluidez (230°/2,16 kg) 9,5 dg/min, densidad 0,905 g/cm³.

- 1 1. Procesabilidad deficiente para técnicas de moldeo por inyección.
- 2. no adecuada para aplicaciones críticas en las que es necesaria una buena procesabilidad.
- 5 3. Procesabilidad justamente suficiente para artículos complicados de moldeo por inyección.

Ejemplo 4

La serie de mezclas con un homopolímero de poli-
 propileno con un índice de fluidez de 9,5 dg/min (PP IV) ci-
 10 tadas en la Tabla 5 se prepararon como se ha descrito en el
 Ejemplo 1. Sin embargo, las muestras se moldearon en forma
 de láminas bajo diferentes condiciones, por ej. a superior
 temperatura y menor presión. Por ello, los resultados de
 los ensayos no son en conjunto comparables a los de los en-
 15 sayos anteriores. La Tabla 6 muestra que un homopolímero
 de propileno con un índice de fluidez de 9,5 dg/min (PP IV)
 puede usarse también para preparar mezclas que tienen una
 alta tenacidad a bajas temperaturas. Es necesario, sin em-
 bargo, que la cantidad de polietileno usada sea mayor de al-
 20 rededor de 5% en peso, es decir mayor que la mitad del va-
 lor numérico del índice de fluidez del homopolímero de poli-
 propileno.

25

30

1 Tabla 6

Ensayo nº		1	2	3	4
<u>Composición</u>					
5	EPDM I	40	40	40	40
	PP IV	60	57,5	55	50
	PE I	-	2,5	5	10
<u>Propiedades</u>					
10	Indice de fluidez 250°C-5 kg (dg/min)	14,3	12,4	10,0	7,8
	Dureza (Shore D)	56	56	56	54
	Resistencia al rasgado (DIN 53515 (N/mm))	83	82	80	80
15	Ensayo de caída de peso (-40°C) sobre la línea de soldadura				
	- energía de rotura (Nm)	3,2	3,7	3,9	4,1
	- fuerza máxima (N)	1622	1616	1616	1609
	- tipo de rotura	frágil	frágil	frágil/ tenaz	te- naz
20	Carga en el límite elástico (N/mm ²)	18,1	19,1	17,1	17,1
	Carga de alargamiento (N/mm ²)	15,6	16,6	15,7	15,2
	Resistencia a la tracción (N/mm ²)	20,2	19,6	19,6	19,6
	Alargamiento a la rotura (%)	470	450	470	440

25 Ejemplo 5

Este ejemplo muestra que la ventaja de añadir po-
lietileno como se describe en la invención se pierde a cau-
sa de una cantidad demasiado alta de polietileno. Las mez-
clas enumeradas en la Tabla 7 se hicieron en la amasadora
del modo descrito en el Ejemplo 1. En los ensayos 1 y 2,

1 todas tenían buena procesabilidad. La Mezcla 3 con 20% de PE en peso tiene un alto contenido de polietileno y tiene un índice de fluidez demasiado bajo. También la resistencia a la tracción es insatisfactoria.

5 Tabla 7

Ensayo nº	1	2	3
EPDM I	35	35	35
PP II	50	55	45
PE I	5	10	20
Índice de fluidez (dg/min)	2,0	7,2	2,5
Dureza (Shore D)	57	56	56
Resistencia a la tracción (N/mm ²)	12,5	11,4	9,8
Alargamiento en la rotura (%)	255	250	250
Temperatura Vicat	123	119	110

20 Ejemplo 6

Este Ejemplo muestra que la densidad del polietileno puede influir también en la eficacia del polietileno para mejorar las propiedades mecánicas. 40 partes de EPDM, I, 55 partes de PP I y 5 partes de polietileno se mezclaron mecánicamente en una amasadora, como se ha descrito en el Ejemplo 1.

Los tipos de polietileno usados en las 5 mezclas se describen en la Tabla 8.

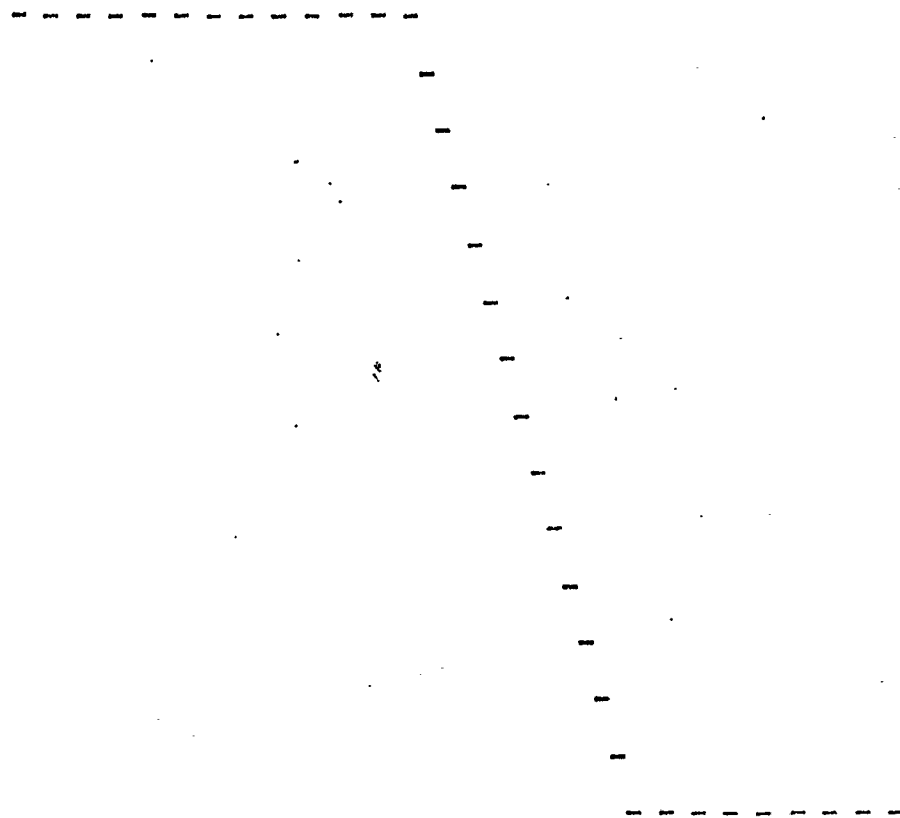
1 Tabla 8

	Densidad	Indice de fluidez (190°, 216 kg (dg/min)
5 PE I	0.963 g/cm ³	8
PE II	0.953	24
PE III	0.948	0,3
PE IV	0.953	1,4
PE V (PE baja densidad)	0.918	7,5

10

Para determinar las propiedades, las muestras se moldearon en láminas, como se ha descrito en el Ejemplo 4. Las propiedades se describen en la Tabla 9.

15



20

25

30

Tabla 9

Ensayo n°	1	2	3	4	5
<u>Composición</u>					
EPDM I	40	40	40	40	40
PP II	55	55	55	55	55
PE I	5	-	-	-	-
PE II	-	5	-	-	-
PE III	-	-	5	-	-
PE IV	-	-	-	5	-
PE V (PE baja densidad)	-	-	-	-	5
<u>Propiedades</u>					
Indice de fluidez 230 °C-5 kg (dg/min)	5,2	5,9	5,5	5,3	5,7
Dureza (Shore D)	54	53	54	54	53
Resistencia a la tracción DIN 53515 (N/mm)	75	73	75	74	74
Ensayo de caída de peso (-40 °C) sobre la línea de soldadura					

Tabla 9 (Continuación)

Ensayo n°	1	2	3	4	5
- Energía de rotura (Nm)	4,0	4,2	4,0	4,2	3,9
- fuerza máxima (N)	1649	1623	1639	1631	1586
- tipo de rotura	tenaz	tenaz	tenaz	tenaz	tenaz
Carga en el límite elástico (N/mm ²)	18,4	17,8	18,5	18,3	17,6
Carga de alargamiento (N/mm ²)	17,0	16,0	17,0	16,6	16,5
Resistencia a la tracción (N/mm ²)	21,3	21,6	21,1	20,9	21,0
Alargamiento a la rotura (%)	430	420	430	420	420

1 La Tabla 9 muestra que los mejores resultados se obtienen con polietileno con una densidad de más de 0,94 g/cm³.

Ejemplo 7

5 Como se ha descrito en el Ejemplo 2, 40 partes en peso de terpolímero de etileno-propileno, 55 partes en peso de homopolímero de propileno, y 5 partes en peso de polietileno se mezclaron en la amasadora de laboratorio. A continuación las mezclas se trataron en cilindros y se
 10 moldearon en láminas a 200°C. Se hicieron 4 mezclas. En 3 de ellas se usaron tipos de EPDM de "resistencia en crudo". Las propiedades de las mezclas se dan en la Tabla 10. La Tabla muestra que la mezcla con EPDM de resistencia no en crudo (ensayo 1) difiere de las otras mezclas con EPDM de
 15 "resistencia en crudo" (ensayos 2, 3 y 4) por una dureza, resistencia al rasgado y resistencia a la tracción más bajas. Por ello, para aprovechar las ventajas descritas en la invención de modo completo, se requiere el uso de un
 20 EPDM de "resistencia en crudo" en las mezclas. Los altos contenidos de etileno causan un bajo alargamiento en la rotura (ensayo 3).

 -
 -
 -
 -
 -

25

30

1 - Tabla 10

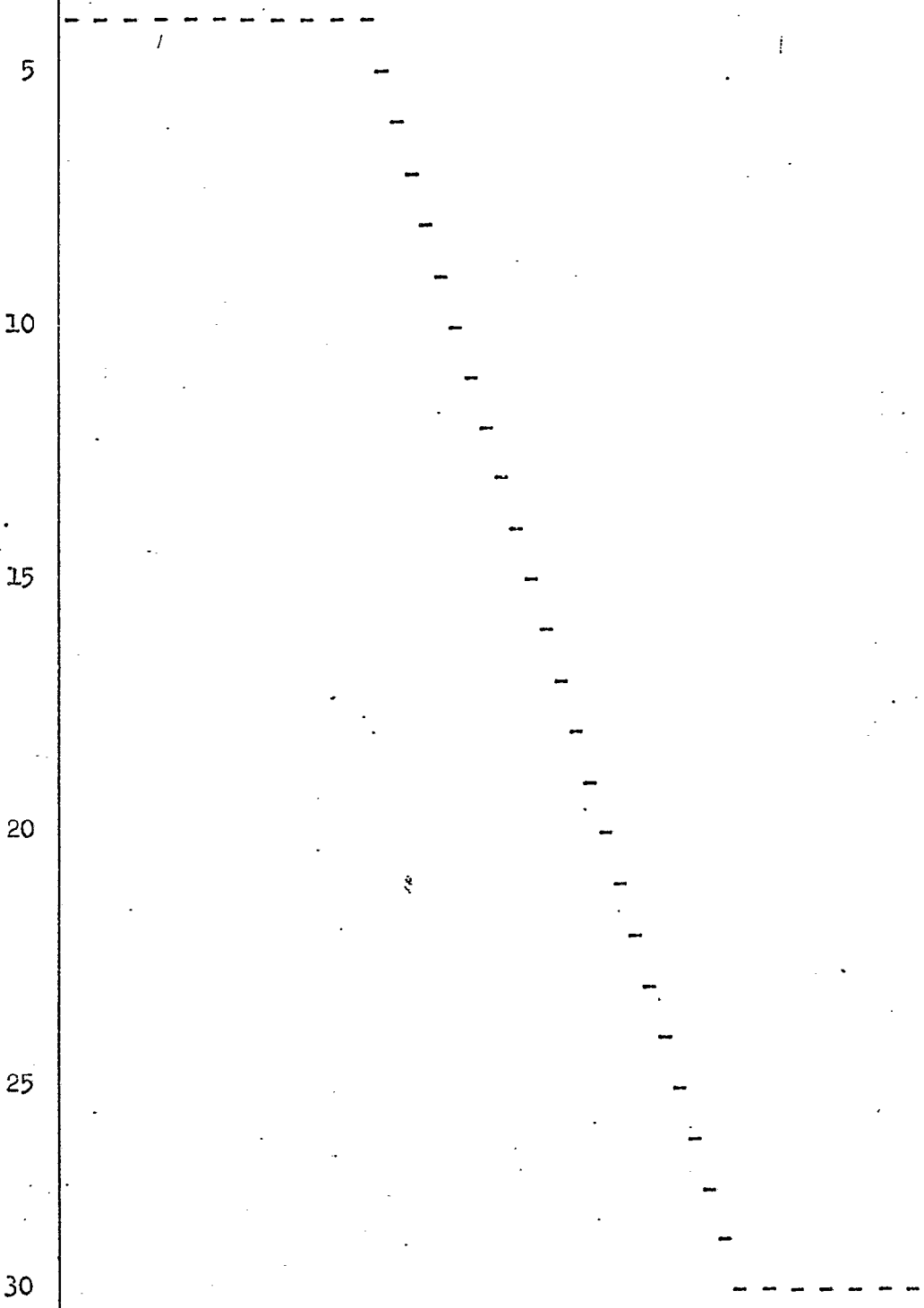
Ensayo N°	1	2	3	4
<u>Composición</u>				
5 EPDM IV ¹⁾	40	-	-	-
EPDM I	-	40	-	-
EPDM V ²⁾	-	-	40	-
EPDM VI ³⁾	-	-	-	40
PP II	55	55	55	55
10 PE I	5	5	5	5

<u>Propiedades²⁾</u>				
Índice de fluidez 230 °C-5 kg (dg/min)	7,3	7,8	6,5	6,5
Dureza (Shore D)	49	55	55	55
15 Resistencia de rasgado DIN 53515 (N/mm)	75	89	99	95
Resistencia a la tracción (N/mm ²)	10,4	11,9	12,6	12,4
Alargamiento a la rotura (%)	110	130	80	130

20 1) EPDM IV : contenido de etileno 55% en peso, etilideno-
norborneno 5% en peso, resistencia a la trac-
ción 2,4 kg/cm², cristalinidad menor de 0,25%,
Mooney ML (1 ÷ 4) 125°C: 54; temperatura de
CED -17°C.

25 2) EPDM V : contenido de etileno 75% en peso; hexadieno-
-1,4, 3% en peso; resistencia a la tracción
124 kg/cm²; cristalinidad 8%; Mooney ML
30 (1 ÷ 4) 125°C: 64; temperatura de CED +38°C.

1 3) EPDM VI: contenido de etileno 70% en peso; etiliden-norborneno 4,5% en peso; resistencia a la tracción 120 kg/cm²; cristalinidad 3%; Mooney ML (1 + 4) 125°C: 61; temperatura de CED +24°C.



REIVINDICACIONES

5 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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1.ª.- Un procedimiento para la preparación de un elastómero termoplástico, caracterizado porque se prepara en solución o suspensión un polímero cauchoide de etileno-
15 -propileno que tiene una cristalinidad a los rayos X de no más de 10% en peso, un contenido de etileno de más de 58% en peso, una viscosidad Mooney $\left[\text{ML} (1+4) 125^{\circ}\text{C} \right]$ de 30 a 90 y una resistencia a la tracción de más de 30 Kg/cm², por
20 medio de un catalizador de coordinación formado combinando al menos un compuesto de un metal de los subgrupos 4 a 5 u 8 de la Tabla Periódica de los Elementos de Mendelejew con un metal, aleación, hidruro de metal o compuesto de metal
25 o un metal de los grupos 1 a 3 o del cuarto grupo de dicha Tabla Periódica, en una relación comprendida entre 1:2 y 1:500 y a una temperatura comprendida entre -40 y 120°C; se prepara en un diluyente un homopolímero de propileno isotáctico cristalino que tiene un índice de fluidez comprendido entre 1 y 25 dg/min, con ayuda de un catalizador de tricloruro de titanio y un compuesto organometálico o un hidruro de metal por polimerización de propileno; se prepara en masa o en un diluyente un polietileno que tiene una densidad comprendida entre 0,91 y 0,98 g/cm³, por medio de un catalizador de coordinación o un catalizador formador de

30

15029

radicales; y se someten tanto el caucho de etileno-propileno como el homopolímero de propileno en cantidades de, respectivamente, 25 a 70% en peso y 30 a 75% en peso, basado en la composición total, a fuerzas de cizalladura a una temperatura elevada con el fin de mezclarlos junto con dicho polietileno, con lo que se reduce el contenido real de dicho homopolímero de polipropileno por la presencia de dicho polietileno en una cantidad no mayor que 15 partes y no menor que un número de partes correspondiente a la mitad del valor numérico de dicho índice de fluidez del homopolímero de polipropileno.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la viscosidad Mooney máxima del polímero cauchoi- de de etileno-propileno viene dada por la ecuación

$$ML_{MAX} = 90 - \frac{50}{i.f. \cdot 0,6}$$

donde i.f. indica el índice de fluidez de dicho homopolí- mero de polipropileno.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que la viscosidad Mooney máxima viene dada por la ecuación

$$ML_{MAX} = 90 - \frac{100}{i.f. \cdot 0,6}$$

4ª.- Un procedimiento según cualquiera de las rei- vindicaciones 1ª a 3ª, en el que se obtiene una mezcla basa- da en una composición de partida ideal de A) 50 a 70 par- tes de homopolímero de propileno, y B) 30 a 50 partes de po- límero de etileno-propileno.

5ª.- Un procedimiento según cualquiera de las rei- vindicaciones 1ª a 4ª, en el que dicho contenido real de di-

cho homopolímero de propileno se reduce en un número de partes correspondiente a no menos de tres cuartos del valor numérico del índice de fluidez de dicho homopolímero.

5 6ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que dicho polímero cauchoide de etileno-propileno tiene un contenido de etileno de al menos 61% en peso.

10 7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 6ª, en el que dicho polímero cauchoide de etileno-propileno contiene no más de 77% en peso de etileno.

8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 6ª, en el que dicho polímero cauchoide de etileno-propileno contiene no más de 70% en peso de etileno.

15 9ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 7ª, en el que dicho copolímero cauchoide de etileno-propileno tiene una cristalinidad de no más de 4% en peso.

20 10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 9ª, en el que dicho polímero cauchoide de etileno-propileno tiene una cristalinidad de no más de 1% en peso.

11ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, en el que dicho polímero cauchoide de etileno-propileno tiene una resistencia a la tracción de más de 50 kg/cm².

25 12ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 11ª, en el que dicho polímero de etileno-propileno contiene un monómero poliinsaturado en una cantidad de no más de 20% en peso.

30 13ª.- Un procedimiento según la reivindicación 12ª, en el que dicho polímero de etileno-propileno contiene

no más de 10% en peso de polímero poliinsaturado.

14ª.- Un procedimiento según la reivindicación 12ª o la reivindicación 13ª, en el que dicho monómero poliinsaturado es dicitlopentadieno, etilidennorborneno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno o norbornadieno.

15ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 14ª, en el que dicho homopolímero de propileno cristalino tiene un índice de fluidez de entre 1,5 y 20 dg/min.

16ª.- Un procedimiento según la reivindicación 15ª, en el que dicho índice de fluidez está entre 5 y 15 dg/min.

17ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, en el que dicho homopolímero de propileno tiene una densidad de entre 0,900 y 0,910 g/cm³.

18ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 17ª, en el que dicho polietileno tiene una densidad de más de 0,94 g/cm³.

19ª.- Un procedimiento según la reivindicación 18ª, en el que dicho polietileno tiene una densidad de más de 0,96 g/cm³.

20ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 19ª, en el que dicho polietileno tiene un índice de fluidez de entre 0,1 y 35 dg/min.

21ª.- Un procedimiento según la reivindicación 20ª, en el que dicho índice de fluidez está entre 1 y 25 dg/min.

22ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 21ª, en el que dicho polietileno contiene no más de 0,5% en peso de comonomeros.

23ª.- Un procedimiento para la preparación de un elastómero termoplástico.

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

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

Madrid, 16.FEB.1979

P.A.

10
Alberto de Elzaburu
Por Poder,

