



263 937

263 937

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 12 de Enero de 1961, con el núm. 263.937

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de STAMICARBON N.V., entidad holandesa, establecida en  
2 van der Maesenstraat, Heerlen, Holanda, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE MATERIALES  
POLIMEROS"

El presente invento se refiere a materiales poliméricos nuevos que tienen una buena resistencia al agrietamiento por tensiones ambientales, es decir a la formación de grietas en el material cuando éste está sometido a tensión mientras está sumergido en un líquido, tal como una grasa, o en particular en una disolución de un material tenso activo.

Los nuevos materiales según el invento están compuestos principalmente de polietileno.

En la preparación de polietileno con una densidad  $(d_4^{23})$

263937



de 0'9, - 0'93 por el procedimiento denominado de alta presión, que se lleva a cabo a presiones por encima de 500 atmósferas, los productos resultantes algunas veces combinan propiedades mecánicas por otra parte buenas con una resistencia indebidamente baja al agrietamiento por tensiones ambientes. Esta resistencia es en particular importante para materiales de los que van a ser hechos tubos y botellas, teniendo estos materiales en general un "índice de fusión" de 0,1 - 3. Sin embargo la baja resistencia al agrietamiento por tensiones ambientes de los materiales que tienen un "índice de fusión" de 3 - 20 es también a menudo indeseable.

El objeto del presente invento es proveer materiales que contienen polietileno con buena resistencia al agrietamiento por tensiones ambientes.

Un material polimérico según el invento comprende una mezcla de un polietileno de alta presión y un polipropileno atáctico y/o un copolímero atáctico de etileno con propileno o buteno-1 en una cantidad de 3 - 50% en peso basada en el peso del polietileno. Se añade preferiblemente una cantidad de 5 - 15% en peso del homo- o co-polímero atáctico con respecto al polietileno.

Por "polipropileno atáctico" y "un copolímero atáctico de etileno con propileno o buteno-1" se significa un polímero y un copolímero formados respectivamente a partir de propileno y de una mezcla de etileno con propileno buteno-1 bajo la influencia de un catalizador de Ziegler y que tienen una solubilidad en hexano hirviendo mayor de 20 gramos por litro. Por "catalizador de Ziegler" se significa un catalizador capaz de hacer al etileno polimerizarse a la presión atmosférica a un producto sólido a la temperatura ambiente y formado al juntar al menos



263937

5 un compuesto de un metal de los Grupos IV a VIII del sistema periódico, por ejemplo un cloruro de titanio, con un metal de los Grupos I a III o una aleación, un hidruro, o un órgano-compuesto de dicho metal, en presencia o no de otras sustancias tales como cloruro de aluminio.

10 El invento será explicado adicionalmente por medio de los siguientes ejemplos, en los que la resistencia al agrietamiento por tensiones ambientes es determinada por el denominado "Bell Telephone test" ("Ensayo del telefono de Bell"). Según este ensayo una tira de ensayo en la que se ha hecho una entalladura es doblada según un semicírculo y sujeta en posición en esta forma, y luego mantenida a 50° C en una disolución concentrada de un jabón no iónico (marca: "Lissapol"). Las dimensiones de la tira de ensayo fueron 38 x 12'7 x 3'2 mm. La profundidad de la entalladura era de 0'5 mm. Al preparar las tiras de ensayo se aplicó una velocidad de enfriamiento de aproximadamente 40° C por minuto. Se hicieron mediciones del índice de agrietamiento por tensiones ambientes, es decir el número de horas transcurridas antes que 5 de las 10 tiras de ensayo exhibieran una o más grietas. La mezcla de los constituyentes poliméricos fué hecha en un amasador o en un rodillo a temperaturas de 110 - 135° C durante aproximadamente 10 minutos.

Ejemplo 1

25 Una cantidad de polietileno preparada por el procedimiento de alta presión y que tenía un índice de 3, de agrietamiento por tensiones ambientes, fué mezclado con un polipropileno atáctico, en las cantidades mencionadas en la tabla 1, preparado por evaporación de la fase líquida obtenida por polimerización de propileno con la ayuda de tricloruro de titanio y trietil alumi-

30

nio en gasolina.



263937

Tabla 1

Adición % en peso	Indice de agrietamiento por tensiones ambientes
0	3
1	4
3	9
5	>360
10	>360
20	>360
30	>360

De la tabla 1 se ve que la adición de 1% en peso del material atáctico tiene escasamente influencia alguna sobre la resistencia al agrietamiento por tensiones ambientes. Al añadir, según el invento, 3% en peso, el índice de agrietamiento por tensiones ambientes era, sin embargo, ya triplicado. La adición de 5 - 30% en peso hace que ascienda por encima de 360. Si se añade más de 15% en peso las propiedades mecánicas del producto exhiben un declive bastante grande. El módulo de elasticidad (medido por un ensayo de flexión de tres puntos en una placa, moldeada por compresión, de 1'6 mm de espesor), que en el producto original era 1270 kg. por cm<sup>2</sup>, descendió por debajo de 1000 kg. por cm<sup>2</sup> cuando se añadió más de 15% en peso. Ha de preferirse por lo tanto añadir 5-15% en peso del material atáctico.



Ejemplo 2

263937

Una cantidad de polietileno de alta presión que tenía un índice de agrietamiento por tensiones ambientes de 0'8 fué mezclado con 10% en peso de un copolímero de etileno-propileno, denominado de Ziegler que contenía 35 mol % de propileno.

El índice de agrietamiento por tensiones ambientes fué de este modo elevado a 25.

Cuando se añadió al mismo polietileno la misma cantidad de butil-caucho, se obtuvo casi el mismo índice de agrietamiento por tensiones ambientes, es decir, 24, pero el producto así obtenido era menos blanco, y el descoloramiento aumentó con el transcurso de tiempo.

El copolímero había sido preparado polimerizando una mezcla de etileno y propileno bajo la influencia de tetracloruro de titanio y alcohilos de aluminio.

Ejemplo 3

Una cantidad de polietileno de alta presión que tenía un índice de 0,3 de agrietamiento por tensiones ambientes y un alargamiento en la rotura de 470 % (determinado por el método de ensayo, de A.S.T.M., D 638-56T, 2'54 Cm/min, rapidez de enfriamiento de la tira de ensayo aproximadamente 40° C/min) fué mezclado con 10% en peso del polipropileno atáctico mencionado en el ejemplo 1. El índice de agrietamiento por tensiones ambientes del producto fué 5, y el alargamiento a la rotura ascendía a 330 %.

Cuando desviándose del procedimiento según el invento, se añadió 10 % en peso de poliisobutileno en lugar de polipropileno atáctico, el índice de agrietamiento por tensiones ambientes ascendió a solamente 2.



263937

Cuando, desviándose del procedimiento según el invento, se añadió 10 % en peso de polipropileno isotáctico, el índice no cambió sino que permaneció en 0'3. Además, el alargamiento en la rotura bajó solamente a 75 %.

5. El polipropileno isotáctico había sido preparado separando las partículas sólidas de la suspensión formada en la polimerización de propileno con la ayuda de tricloruro de titanio y alchoilos de aluminio, gasolina, y quitando el material atáctico restante de estas partículas por extracción con hexano hirviente.

10. Es difícil dar una explicación de la acción favorable del material atáctico, que probablemente consistía casi completamente de moléculas de polímero lineales y en las que los sustituyentes para los átomos de carbono que llevan grupos metilo no tenían la misma configuración sobre partes grandes de la longitud de las moléculas del polímero.

15. La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda el día 15 de Enero de 1960, bajo el número 247.418, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre la Propiedad Industrial.

N O T A

25. Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

30. 1ª. - Mejoras introducidas en la fabricación de materiales polímeros, caracterizadas porque los mismos comprenden una mezcla de un polietileno de alta presión y polipropileno



263937

atáctico y/o copolímero atáctico de etileno con propileno o buteno-1 en una cantidad de 3 a 50 % en peso referida al peso del polietileno.

2º. - Mejoras según el punto 1º, según las cuales la cantidad de homo- o copolímero atáctico presente es de 5 a 15% en peso del polietileno.

3º. - Mejoras introducidas en la fabricación de materiales polímeros.

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

Esta Memoria consta de siete hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

R. A.  
*[Handwritten signature]*

AC=*[Handwritten signature]*