

377574



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE 329
SUBCLASE f

377574

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

UNA PATENTE DE INVENCION

a favor de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, Sociedad de nacionalidad norteamericana, residente en BARTLESVILLE, Oklahoma, U.S.A.,

por

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA COMPOSICION ADECUADA PARA EL MOLDEO ROTATORIO". Con prioridad de la Patente norteamericana núm. 808.000 de fecha 17 de Marzo de 1.969.

=====

El moldeo por rotación se realiza suministrando a un molde una cantidad medida de material termoplástico en polvo moldeable y haciendo girar el molde calentándolo al propio tiempo para fundir el polvo termoplástico, y enfriando luego el molde para provocar la solidificación del artículo moldeado. Corrientemente, el molde es cerrado y es hecho girar sobre más de un solo eje, por ejemplo dos ejes que forman un ángulo recto, para distribuir el material en polvo en



todo el molde y producir un artículo completamente cerrado.

10

Es altamente deseable producir por moldeo rotatorio artículos adecuados para satisfacer requisitos de servicio pesado. Por ejemplo, es deseable producir artículos que tengan una elevada resistencia a los impactos y una elevada resistencia al agrietamiento por esfuerzos en algunos ambientes. Los polímeros de etileno, incluidos los homopolímeros y copolímeros de etileno y de buteno y sus mezclas, poseen muchas propiedades que los hacen adecuados para la producción de artículos moldeados por rotación si pueden conseguirse una elevada resistencia a los impactos y al agrietamiento por esfuerzos en algunos ambientes al propio tiempo que un buen moldeo del artículo.

15

20

25

30

35

Para obtener buenas características de moldeo y producir artículos bien conformados moldeados por rotación, es necesario usar polímeros de etileno que tengan elevados valores de índice de fusión, por ejemplo polímeros de un índice de fusión superior a cuando menos 10. Ha sido hasta aquí deseable usar polímeros de etileno de gran densidad para obtener los valores más altos posibles de resistencia química, de rigidez y de temperatura de ablandamiento. Uno de los mejores polímeros de etileno para moldeo rotatorio que hayamos conocido antes de la presente invención es un polímero de una densidad de 0,962, un índice de fusión de 6,5 y una resistencia al agrietamiento por esfuerzos ambientales (ESCR) < 1 . Aunque se conocen polímeros de más altos valores de índice de fusión, los artículos hechos con ellos por moldeo rotatorio han resultado, sin embargo, completamente inadecuados porque tenían valores extremadamente bajos de resistencia a los impactos. No se sabe de ningún polímero de etileno, de ningún tipo, que pueda ser moldeado satisfactoriamente por moldeo rotatorio para producir artículos provistos de excelen



40 tes valores de resistencia al agrietamiento por tensiones ambientales (ESCR).

Tales como se indican en la presente solicitud, las propiedades siguientes son medidas según el ensayo descrito por la "American Society of Testing Materials" (ASTM) siendo sus unidades las que se mencionan:

- 45 Índice de fusión (M.I.) ASTM D-1238-62T, gramos/10 min., Condición E.
- Índice de fusión de Alta Carga (HIMI) ASTM D-1238-62T, Condición F, gramos/10 min.
- 50 Densidad ASTM D-1505-63T, gramos/cm³.
- Resistencia al Agrietamiento por Tensiones Ambientales (ESCR) ASTM D-1693-66, horas.
- Rotura a la tracción ASTM D-1004-66, kg/mm. de espesor.
- Impacto de Tracción ASTM D-1822-61 T, kg - m.
- 55 Tracción ASTM D-638-64 T, matriz "C" de ASTM D-412-66, kg/cm².
- Alargamiento ASTM D-638-64 T, matriz "C" de ASTM D-412-66, %.

La distribución del peso molecular es indicada por la relación entre el peso molecular medio ponderal, M_w , y el peso molecular medio numérico, M_n (M_w/M_n).

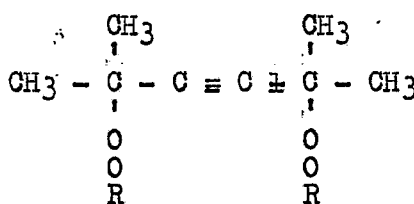
60 Un valor elevado de esta relación indica una amplia distribución de peso molecular. Tanto el peso molecular medio ponderal como el peso molecular medio numérico fueron determinados por cromatografía de permeación de gel (GPC), como describe J.C. Moore, J. Polymer Science, parte A, tomo 2, págs. 835-843 (1964). El calibrage del procedimiento de GPC fue por osmometría con membrana (M_n) y dispersión de la luz (M_w).

70 La resistencia a los impactos es medida en kg-m y determinada mediante un ensayo de impacto de dardos. Una muestra plana de 13 cm³ y de un espesor de 3,18 mm. es colocada sobre un soporte plano provisto de una abertura circular



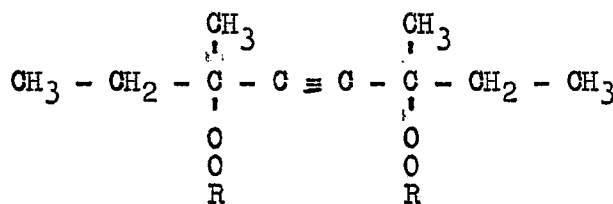
de un diámetro de 9 cm. Un dardo metálico, provisto de una
 punta de contacto hemisférica mecanizada de un radio de
 75 1'27 cm. (diámetro de 2'54 (1") cm) es dejado caer sobre el
 centro de la muestra desde varias alturas hasta llegar a una
 altura a la cual la muestra se rompe. El valor medido es de-
 terminado multiplicando el peso del dardo en kg por el valor
 más grande de la altura en metros desde la cual puede dejar-
 80 se caer el dardo sin rotura de la muestra. Para valores de
 resistencia a los impactos iguales o superiores a 5,5 kg - m,
 se emplea un dardo de 4,5 kg. Para valores inferiores, se usa
 un dardo de 2,3 kg.

Según la invención, se producen artículos huecos
 85 por moldeo rotatorio de un polímero de etileno, es decir un
 homopolímero de etileno, de un copolímero de etileno y de
 buteno o de una mezcla de los mismos, que lleva incorporados
 de 0,1 a 10 partes en peso de compuesto reticulador elegido
 cada 100 partes en peso de un tal polímero. Se citan adecua-
 90 dos compuestos reticulares en la Patente USA núm. 3.214.422
 (1965). Estos compuestos son compuestos diperoxi acetilénicos
 y comprenden las diperoxi hexinas de la fórmula



95

diperoxi octinas de la fórmula



100

y diperoxi octinas de la fórmula



140 lor, se prefiere incorporarle a la composición un antioxi-
dante antes del moldeo, pudiéndose emplear cualquier antio-
xidante estabilizador adecuado. Los estabilizadores que han
dado excelentes resultados en la práctica de la invención
comprenden la trimetildihidroquinolina polimerizada y la
145 1,2-dihidro-2,4-trimetilquinolina polimerizada. En general,
naturalmente, se empleará la cantidad de estabilizador nece-
saria para conseguir la estabilización deseada, evitándose
generalmente todo exceso de estabilizador, para evitar un
gasto innecesario y un posible efecto perjudicial en el pro-
ducto. Han resultado adecuadas cantidades comprendidas entre
150 0,001 a 5 partes en peso cada 100 partes en peso del polí-
mero. Con frecuencia, se obtiene una estabilización superior,
sin gasto excesivo, con 0,01 a 1 parte en peso cada 100 par-
tes en peso del polímero.

155 Pueden añadirse otros ingredientes que no afecten
de manera perjudicial ni el moldeo por rotación ni la forma-
ción de enlaces transversales y que no le comuniquen indesea-
bles características al artículo acabado. Ejemplos de tales
materiales que pueden ser añadidos en condiciones y en can-
tidades adecuadas son : los pigmentos, los estabilizadores
160 adicionales como los agentes complejantes metálicos, los
agentes antiestáticos, los absorbedores de luz ultravioleta
para la estabilización de la luz, las cargas, los materiales
de refuerzo, etc. Sin embargo, habría que cerciorarse de que
165 todo aditivo elegido es compatible con la composición espe-
cífica y que permite un buen moldeo y una buena formación de
enlaces transversales así como la obtención de artículos bien
moldeados provistos de las propiedades deseadas.

En la Tabla I siguiente, se indican algunas carac-



170 características físicas de tres polímeros usados en los Ejemplos siguientes. El polímero A es un ejemplo de los mejores polímeros de etileno para moldeo por rotación conocido hasta la presente invención.

T A B L A I

175	Designación del polímero	A	B	C
	Densidad	0.962	0.955	0.965
	Índice de fusión	6.5	18	30
	ESCR	1	1	1
	Resistencia a los impactos, kg-m	4.8	4.5	1.4
180	Resistencia a la tracción, kg/cm ²			
	5 cm/min.	282	274	282
	50 cm/min.	310	-	-
	Alargamiento			
	5 cm/min.	280	275	8
185	50 cm/min.	15	-	-

E J E M P L O 1

Se hicieron tandas con el polímero B y el polímero C tanto con el agente de reticulación 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexina-3 como sin él. En todos los casos, el polímero fué molido de modo que pasaba por un tamiz de 35 mallas (Serie de Tamices Standard Estadounidense). En el caso de las composiciones que contenían el agente de reticulación, se incorporaba dicho agente por mezcla en una máquina mezcladora de extrusión del comercio. En cada tanda, el artículo moldeado era un recipiente de forma general rectangular, de 15 x 15 cm x 30 cm., de un espesor de pared de aproximadamente 3,18 mm. El moldeo se realizó en una máquina de moldeo rotatorio McNeil, Modelo 200-32RL. Los resultados de las tandas están indicados en la Tabla II que viene a continuación, en la cual todos los valores fueron obtenidos con muestras cortadas de los artículos moldeados. Se verá que los artículos hechos con las composiciones que comprendían el agente de re-



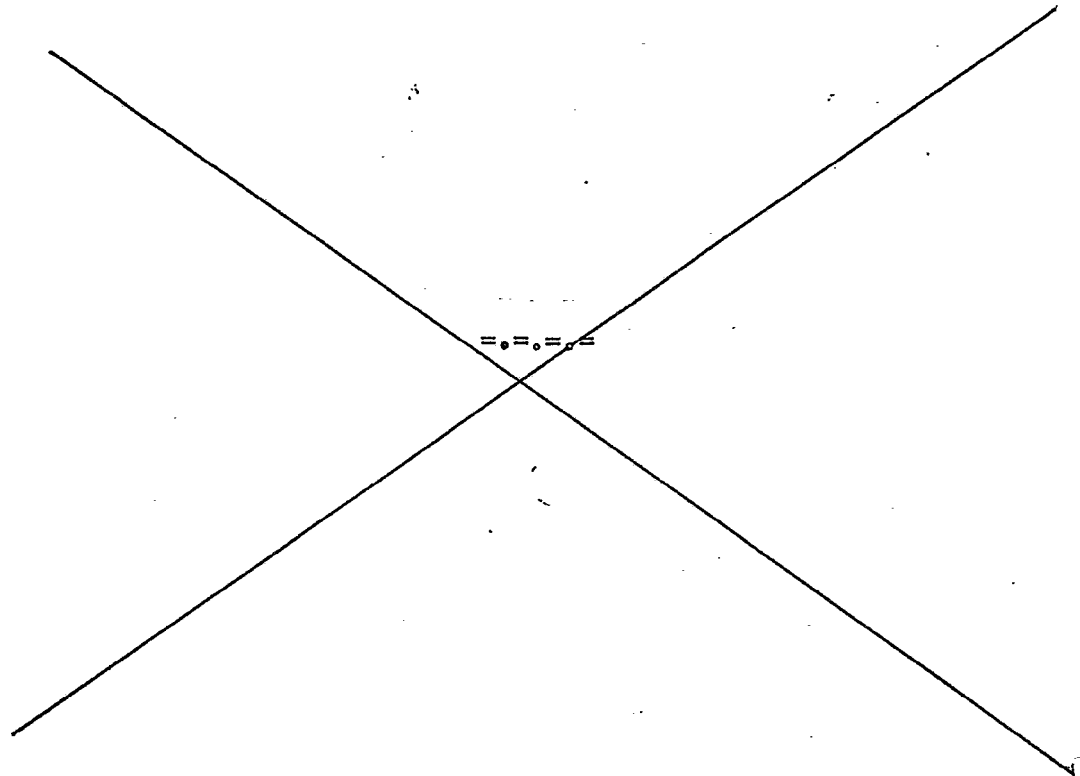
30:1+73

205 tículación eran excepcionales en su resistencia al agrietamiento por tensiones ambientales, resultando muy superiores a todo lo que se conocía con anterioridad en el moldeo por rotación. También las otras propiedades eran excelentes.

210 Los valores de resistencia al agrietamiento por tensiones ambientales eran, para los artículos moldeados con composiciones que contenían el agente de reticulación, muy superiores a los valores obtenidos de muestras tomadas en artículos moldeados con el polímero A, que revela valores inferiores a 1 hora.

215 Cuando se intenta hacer artículos moldeados usando agentes de reticulación distintos de los cubiertos por la presente invención, no se obtienen artículos moldeados debidamente por una deficiente distribución del compuesto de moldeo y por sus superficies interiores extremadamente ásperas.

220 El agente de reticulación tiene que ser incorporado a la resina de moldeo, más bien que mezclado en seco (mezcla de polvos). Cuando se usa mezcla en seco, los huecos de las paredes de los artículos moldeados crean un muy grave problema.



T A B L A II

Polimero (1)	C + 1,5 partes de agente de reticulación/ 100 partes		C + 1,5 partes de agente de reticulación/ 100 partes (2)		C + 1,5 partes de agente de reticulación/ 100 partes		C + 1,5 partes de agente de reticulación/ 100 partes	
	13 min.	11 min.	13 min.	11 min.	13 min.	11 min.	13 min.	11 min.
Tiempo de moldeo	288	343	288	343	288	343	288	343
Temperatura de moldeo								
HMI	Sin flujo	Sin flujo	Sin flujo	Sin flujo	Sin flujo	Sin flujo	Sin flujo	Sin flujo
Densidad moldeada	0,939	0,939	0,941	0,941	0,941	0,941	0,941	0,941
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	183	188	188	187	188	187	172	197
5 cm/min.	215	212	213	214	213	214	197	197
Alargamiento	45%	35%	45%	30%	45%	30%	61%	50%
5 cm/min.	34%	29%	36%	32%	36%	32%	50%	50%
Rotura a la tracción, kg/mm ²	1,31	1,29	1,29	0,82	1,29	0,82	1,32	1,32
Impacto a la tracción, kg/m.	9,15	8,40	9,30	8,55	9,30	8,55	10,47	10,47
ESCR	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Resistencia a los impactos, kg-m	5,5	6,2	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5
Superficies interiores	a	a	a	a	a	a	b	b

(1) Todas las composiciones contenían pequeñas cantidades de antioxidantes.
 (2) Contienen también 0,25 partes de negro de humo.

(a) Todas las superficies eran extremadamente lisas.
 (b) Las superficies útiles de los artículos estaban ligeramente onduladas.
 (c) Todas las superficies eran similares a las de la piel de una naranja.

377574



225

230

235

240

245



1970

T A B L A II (Continuación)

Polímero (1)	B + 1,5 partes de agente de reticulación/ 100 partes		C + 1,0 partes de agente de reticulación/ 100 partes		C + 1,0 partes de agente de reticulación/ 100 partes	
	11 Min.	13 Min.	11 Min.	12 Min.	12 Min.	12 Min.
Tiempo de moldeo	343	288	343	343	343	343
Temperatura de moldeo, °C.	Sin flujo	Sin flujo	Sin flujo	5.9	9.7	9.7
HMI	0.935	0.944	0.945			0.951
Densidad moldeada	171	211	185	265	230	230
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	195	244	240	342	254	254
5 cm/min	70%	27%	33%	60%	153%	153%
50 cm/min	45%	15%	11%	10%	31%	31%
Alargamiento	1.33	1.38	1.43	0.74	0.785	0.785
5 cm/min	11.8	8.15	7.64			
Rotura a la tracción, kg/mm	1000	1000	1000	BOB	3	3
Impacto a la tracción, kg-m	5.5	5.18	5.18	1.4	4.49	4.49
ESCR	b	a	a	c	c	c
Resistencia a los impactos, kg-m						
Superficies interiores						

(3) Se rompió al ser doblada.

- a - Todas las superficies eran extremadamente lisas.
- b - Las superficies útiles de los artículos estaban ligeramente onduladas.
- c - Todas las superficies eran similares a la de la piel de una naranja.

250

255

260

265

270



275 Los artículos fueron moldeados en condiciones comparables con las del Ejemplo 1 para el polímero A, más el agente de reticulación. Los artículos moldeados eran extremadamente ásperos en la superficie interior, y tenían el aspecto de material irregularmente celular, siendo completamente inaceptables los artículos por su porosidad.

E J E M P L O 2

280 Se compararon recipientes fabricados como se describe en el Ejemplo 1 con recipientes similares hechos con el polímero A, el cual, como se ha dicho anteriormente, era uno de los mejores polímeros antes conocidos para el moldeo por rotación de tales recipientes. Los recipientes tenían forma general rectangular, de 18 x 30 x 23 cm., y tenían una
285 pared de un espesor de 2,54 mm. Se llenaron de agua y se dejaron caer desde distintas alturas, encontrándose tanto el agua como los recipientes a 42 C. Todos los recipientes ensayados fueron fabricados en condiciones idénticas de moldeo. Cuando se dejaron caer los recipientes sobre su fondo plano,
290 los recipientes moldeados con polímero A no fallaron cuando caían desde una altura de 3 m., pero fallaron por rotura cuando se dejaron caer desde alturas de 3,6 y 4,6 m. Los recipientes fabricados con polímero C, que contenía una cantidad del agente de reticulación del Ejemplo 1, no fallaron cuando se
295 dejaron caer desde alturas de 7,4 y 9,1 m. Entonces, se sometieron estos últimos recipientes a un ensayo más duro, dejándolos caer desde una altura de 9,1 m. sobre dos bordes distintos. No se produjeron fallos. Los recipientes que fueron dejados caer sobre dos bordes distintos eran recipientes
300 que habían sido ensayados con anterioridad mediante caída de



plano, indicando así la resistencia extremadamente elevada de estos recipientes.

305

Todo aquello que sea accesorio en la realización del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificaciones y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas utilizadas en la ejecución de la invención deberán tomarse como de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor convengan en tanto no alteren fundamentalmente las particularidades características.

310

La entidad solicitante se reserva el derecho de obtención de los oportunos Certificados de Adición complementarios por las mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pudiera aconsejar la práctica.

N O T A :

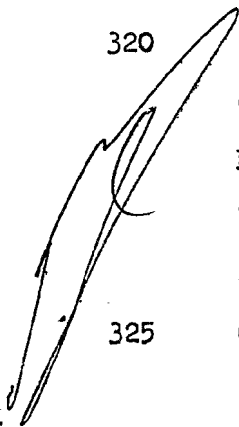
315

Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de la presente invención, así como la forma en que la misma puede ser llevada a la práctica, se reivindican a título privativo las siguientes particularidades características, sobre las cuales ha de reacer la concesión del privilegio de PATENTE DE INVENCION que se solicita.

320

1). Procedimiento de preparación de una composición adecuada para el moldeo rotatorio, que comprende un homopolímero de etileno y/o un copolímero de etileno y un buteno, teniendo dicho homopolímero o copolímero un índice de fusión superior a 10 y una densidad comprendida entre 0,940 y 0,965 g/cm³, caracterizado por llevar

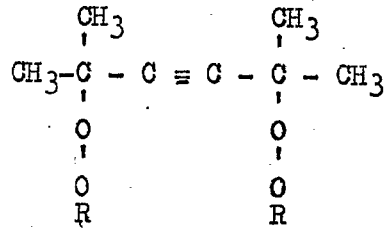
325



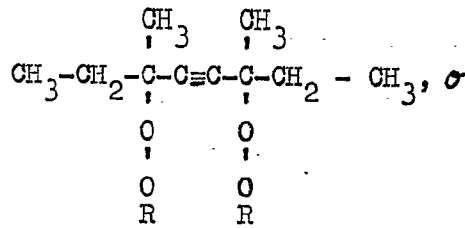


incorporadas, dicho homopolímero y/o copolímero, de 0,1 a 10 partes en peso de cuando menos un compuesto diperoxiacetilénico cada 100 partes en peso de dicho homopolímero y/o copolímero, teniendo dicho compuesto la fórmula

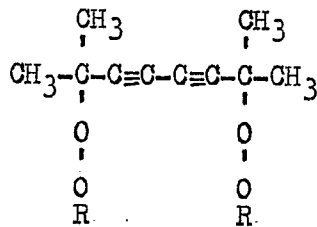
330



335



340



345

donde R representa un grupo alquilo terciario, un grupo alquilcarbonato o un grupo benzoato.

2). Procedimiento según la reivindicación 1) caracterizado por el hecho de que el índice de fusión del homopolímero o copolímero está comprendido entre 10 y 50.

350

3). Procedimiento según la reivindicación 1) o 2), caracterizado por el hecho de que el homopolímero y/o copolímero tiene una distribución de peso molecular no superior a 7.

4). Procedimiento según cualquiera de las anterior-



355 res reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que dicho compuesto es 2,5-dimetil-2,5-di-(t-butilperoxi)-3-hexina.

360 5). "PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE UNA COMPOSICIÓN ADECUADA PARA EL MOLDEO ROTATORIO". Con prioridad de la Patente norteamericana núm. 808.000 de fecha 17 de Marzo de 1.969.

Todo ello según queda expuesto en la presente Memoria, que consta de catorce hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

MADRID, 16 de Marzo de 1.970.

P. A.

Modelo P. A.
P. P.