

400306

P. - 50.168

Monsanto Case 08-19-
0536 ASP

Int. Cl. ² : C 08 F

9 MAR 1972



Memoria descriptiva

SECCION TECNICA	_____
CLASIFICACION I. P. C.	_____
CLASE C 08	_____
CLASE P	_____

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de MONSANTO COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis,
Missouri, Estados Unidos de América.

por: "UN METODO DE MEJORAR LA RESISTENCIA AL AGRIETAMIENTO
POR TENSIONES DEBIDO AL MEDIO AMBIENTE"

(Clase Internacional C08f)

1.3.72.

400306



La presente invención se refiere a composiciones mejoradas de polímeros etilénicos. Más particularmente, se refiere a polímeros etilénicos de alta densidad que tienen resistencia mejorada al agrietamiento por tensiones debido al medio ambiente,

5

Ha sido bien conocido de algún tiempo a esta parte que el etileno y otras olefinas pueden polimerizarse solas para producir homopolímeros o en combinación para producir interpolímeros o copolímeros, a presiones y temperaturas relativamente bajas utilizando los denominados catalizadores de Ziegler. Con estos catalizadores se han producido con rendimientos altos, polímeros de etileno sólidos de buena calidad y peso molecular elevado, que tienen densidades de 0,93 y superiores, a los que se denomina, en general, como polietileno de alta densidad. Estos polímeros tienen muchas propiedades físicas deseables que les hacen particularmente valiosos en numerosas aplicaciones comerciales. A pesar de sus muchas propiedades deseables tales como tenacidad, flexibilidad, alta resistencia al impacto, resistencia a la corrosión y a elementos naturales, los productos polímeros disponibles no poseen todavía todas las características solicitadas en los mercados especiales de los plásticos de hoy en día. Por ejemplo, los polímeros se emplean en estados sometidos a tensiones en aplicaciones tales como recubrimiento y envoltura de alambres y cables y para moldeo por soplado para obtener frascos y semejantes. En estado sometido a tensiones los polímeros son considerablemente menos satisfactorios que en estado sin someter a tensiones, en especial cuando se emplean en contacto con agentes ten

10

15

20

25

30
1.3.72.

400306

9 MAR 1972



sioactivos tales como jabones, detergentes, alcoholes, poli(éteres de glicol), siliconas y diversos otros hidrocarburos alifáticos y aromáticos, ya que exhiben fallos mecánicos por agrietamiento a niveles de tensión inferiores a los que podrían ocasionar agrietamiento en ausencia de tales sustancias. Los frascos de polietileno empleados como recipientes de detergentes enérgicos, por ejemplo, están particularmente sometidas a este fenómeno, al que se denomina en general en la técnica como agrietamiento por tensiones debido al medio ambiente, y éste es un problema real con otros productos moldeados y soplados también, que impide la explotación comercial de estos materiales, por otra parte sumamente adecuados.

Los polímeros etilénicos que pueden mejorarse por medio de la presente invención se obtienen por polimerización de una olefina que tiene la fórmula general $CH_2 = CHR$ donde R puede ser hidrógeno o un radical hidrocarbonado de naturaleza alifática, cicloalifática o aromática, teniendo el monómero, en general, menos de 20 átomos de carbono aproximadamente, en la molécula. Los polímeros son productos de peso molecular elevado de densidad superior a 0,93 preparados por polimerización de tales monómeros utilizando los denominados catalizadores de Ziegler. Los catalizadores de Ziegler pueden describirse ampliamente como constituidos por diversas combinaciones de agentes reductores enérgicos tales como compuestos organometálicos de un metal alcalino, metal alcalinotérreo, zinc, metal térreo o un metal de las tierras raras en combinación con diversos compuestos de metales pesados reducibles, tales como los haluros, alcóxidos, acetyl-acetona

30
1.3.72.



tos, etc., de los metales de los Grupos IV-B, V-B, VI-B
y VIII del sistema periódico. Entre los tipos más activos
de catalizadores para esta reacción se encuentran los cons-
tituidos por haluro de titanio reducido en presencia de
5 compuestos orgánicos de aluminio tales como alcohol-alumi-
nio, hidruros de alcohol-aluminio, haluros de alcohol alu-
minio y semejantes, como activador. Se prefieren en par-
ticular los catalizadores que contienen tetracloruro de
titanio ($TiCl_4$) con un compuesto de alcohol-aluminio tal
10 como un trialcohol-aluminio, un haluro de dialcohol-alumi-
nio o un hidruro de dialcohol-aluminio, por ejemplo.

Pueden emplearse diversos métodos para aña-
dir benzoato sódico al polímero para obtener la composi-
ción de la presente invención. Ordinariamente puede em-
15 plearse el mezclado en seco del aditivo y el polímero en
forma de polvo o en forma de gránulos configurados y se-
mejantes antes de refinar, en un aparato convencional tal
como un mezclador Banbury o un mezclador intensivo conti-
nuo, rodillos de calentamiento, extrusionadoras de mezcla-
20 do y semejantes. Sin embargo, este método no es preferido
debido a que los frascos sopladados a partir de resinas com-
puestas de esta manera muestran manchas que no son atra-
yentes.

Se obtienen mejores resultados cuando se
25 añade el benzoato sódico como solución acuosa. Esto puede
llevarse a cabo de diversas formas. Preferiblemente, se
añade durante la densificación del polímero. Los políme-
ros de etileno empleados en esta invención se obtienen
habitualmente, en forma de polvos esponjosos de densidad
aparente baja, término que hace referencia al peso por
30

1.3.72.

400306



9 MAR 1972

unidad de volumen total de un lecho del material en partículas, estando en general llenos de aire a presión atmosférica los huecos existentes en las partículas sólidas y entre ellas. Por ejemplo, la densidad aparente del polvo de polietileno obtenido mediante el denominado procedimiento de Ziegler, puede estar comprendida entre 32 y 320 kg/m³ según las condiciones de su preparación, mientras que la densidad real del polímero es del orden de 880 a 977 kg/m³. En polvos de esta clase de densidad aparente baja, de 60 a más del 95 por ciento del volumen aparente está constituido por huecos llenos de aire. Con objeto de utilizar polvo de densidad aparente baja o polietileno sólido granulado con el propósito de configurar por calor el polímero sólido en artículos útiles mediante moldeo por inyección, moldeo por soplado, extrusión o semejante, es necesario fundir las partículas sólidas de polímero para eliminar el aire de los huecos y fusionar las partículas de polímero en una masa homogénea plastificada por calor que está sustancialmente exenta de huecos con gas. Este proceso de fusión, conocido generalmente como densificación, se lleva a cabo habitualmente en un dispositivo de mezclado en el que el polímero pulverizado se amasa a una temperatura suficientemente elevada para ocasionar la fusión. Para evitar someter el polímero durante el proceso de densificación, que se lleva a cabo habitualmente en presencia de aire, a degradación oxidante, la densificación se efectúa en presencia de un líquido, vaporizable a la temperatura de fusión de la poliolefina particular. Es común el empleo de agua como tal líquido. Cuando se añade benzoato sódico, éste se introduce de pre

30
1.3.72.

400306

9 MAR 1972



5 ferencia en solución en el agua empleada en la densifica-
ción. Alternativamente, puede introducirse con cuales-
quiera otros aditivos incorporados durante la etapa de
densificación en recipientes destruibles tales como bol-
sas de polietileno fabricadas con películas delgadas. O,
si se desea, la solución acuosa de benzoato sódico puede
rociarse sobre el polvo de polietileno justamente antes
de su introducción en el mezclador Banbury u otro tipo
de mezclador intensivo empleado durante el proceso de
10 densificación.

Pueden incorporarse a las composiciones de
polímero otros aditivos incorporados convencionalmente a
composiciones de polímeros etilénicos de densidad alta
tales como estabilizantes o antioxidantes, plastifican-
tes, colorantes o pigmentos, agentes antiestáticos, agen-
tes antideslizantes, agentes antibloque y semejantes, an-
tes de, a la vez de o después de la incorporación del ben-
zoato sódico, con tal que los ingredientes adicionales no
sean de la clase y cantidad que pudiera alterar la efica-
cia del benzoato sódico como agente contra el agrietamien-
to por tensiones debido al medio ambiente. Antioxidantes
tales como fenoles con impedimento, entre los que se em-
plean en especial el 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol co-
nocado bajo la marca registrada "Ionol", y una composi-
ción similar conocida bajo la marca registrada "Voidox
20 100%", que se describe por el fabricante como "un fenol
sustituído modificado", así como β -tioéteres de un éster
de ácido propiónico tal como tiodipropionato de dilaurilo,
empleados habitualmente en cantidades comprendidas entre
25 0,005% aproximadamente y 1,0% en peso aproximadamente, del
30 1.3.72.

400306

9 MAR 1972



5 peso de polietileno, no tienen efecto perjudicial. De ma
nera semejante, agentes antiestáticos tales como amidas
de ácidos grasos tales como la oleamida, N-hidroxi-alcohi-
lamidas tales como la dietanolamida del ácido láurico,
aminas etoxiladas y semejantes empleadas en cantidades
comprendidas aproximadamente entre 0,01 y 1,0% del peso,
no ejercen efecto perjudicial.

10 La presente invención se ilustra en los
ejemplos siguientes que muestran realizaciones y formas
de llevar a la práctica la invención preferidas, pero que
no han de interpretarse como limitaciones en ninguna ma-
nera.

Ejemplo 1

15 Se preparó un polímero de etileno polime-
rizando una corriente de etileno que contenía 0,6 por
ciento en peso aproximadamente, de buteno-1, en contacto
con un catalizador que comprendía $TiCl_4$ e hidruro de dii-
sobutilaluminio, a una temperatura de unos 70°C y una pre-
sión de unos 22 kg/cm² man. utilizando isobutanol como mo-
20 dificador del catalizador y acetileno (unas 400 ppm) como
modificador de polimerización para el control del peso
molecular. El polímero se recogió de la mezcla pastosa de
reacción enfriando, separando el catalizador con metanol,
filtrando, extrayendo el resto de los residuos de catali-
25 zador del polímero con solución metanol-agua, filtrando
con desorción por vapor obteniendo un polímero humedecido
con agua (aproximadamente 1,5 por ciento de agua) que se
secó proporcionando la resina de base en forma de polvo
fino. La resina de base (Muestra A) tenía una densidad de
30 0,956 y un índice de fusión de 0,25 y se mezcló con 0,05

30
1.3.72.

400306



5 por ciento en peso de tiodipropionato de dilaurilo como antioxidante, 0,10 por ciento de una amina grasa etoxilada conocida en el mercado con la marca registrada "Armostat 310" como agente antiestático, y 0,05 por ciento en peso de hidróxido cálcico empleado como colector del HCl residual existente en el polímero.

10 Al polvo de resina de base que contenía los aditivos indicados, se añadió el 0,2 por ciento en peso de benzoato sódico en forma de sólido finamente dividido o bien directamente mediante mezclado en seco (Muestra B) o mediante la técnica de la carga madre (Muestra C). En el último método se prepararon en primer lugar cargas madres mezclando 5 por ciento en peso de benzoato sódico con la resina de base en un mezclador intensivo. El polímero en masa procedente de la operación de mezclado se alimentó a un aparato triturador Cumberland y se redujo a partículas finas. Las composiciones finales se prepararon mezclando el concentrado de la carga madre con más cantidad de la resina de base de partida, para reducir la concentración de benzoato sódico al 0,2 por ciento en peso, se sometió a extrusión y se granuló la mezcla. La resina de base que contenía el benzoato sódico se moldeó después por soplado en frascos cilíndricos de medio litro aproximadamente, utilizando una máquina de moldeo por soplado de acumuladores con pisón "Producto" de una sola cabeza, alimentada por una extrusionadora de 63,5 mm.

25 Se midió la resistencia de estos frascos al agrietamiento por tensiones debido al medio ambiente mediante un ensayo que es una modificación de un ensayo industrial que se lleva a cabo principalmente para la eva
30
1.3.72.

400306



luación del control de calidad de la resistencia de frascos al agrietamiento por detergentes (compárese con el método provisional de ensayo para comprobar la resistencia al agrietamiento por tensiones debido al medio ambiente de recipientes de polietileno moldeados por soplado, ASTM D 2561-67T). Cada conjunto tipo de ensayo consta de 15 frascos por lo menos, seleccionados de manera que sean representativos de un lote de resina y que tengan parámetros tales como peso del frasco, espesor de pared, condiciones de la operación de moldeo, etc, tan idénticos como sea posible. Los frascos se llenan con detergente industrial de nueva aportación, en general un detergente conocido en el mercado con la marca registrada "Orvus K", a temperatura ambiente, hasta el 25 por ciento (más o menos 5 por ciento relativo) del volumen total del frasco. Los frascos se cierran herméticamente por calor con una lámina adecuada y se utilizan tapones a rosca. Después se colocan en posición derecha en estufas del tipo de convección mecánica reguladas a $65 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$, el mismo día en que se llenan, colocándose los frascos de manera que el aumento de volumen no les fuerce en modo alguno.

Se lleva a cabo una inspección cada 12 a 24 horas y se mantiene un registro de la fecha y hora de inspección, identificación de todos los frascos que han fallado incluyendo el tipo y situación de los fallos y las temperaturas de la estufa. Se considera que el frasco ha fallado cuando (a) ha perdido presión a través de cualquier abertura en otro lugar diferente a la zona de cierre hermético o (b) hay evidencia visual de rotura en la pared o el fondo del frasco. Cuando hay pérdida de

30
1.3.72.



presión a través del tapón debido a un cierre inadecuado, éste recibe el nombre de "fallo del tapón" y se considera que estos frascos no han sufrido el ensayo. Al anotar los datos de análisis, el tamaño efectivo de la muestra se considera que es el número primitivo de frascos menos los frascos con "fallo de tapón".

Se determina gráficamente el tiempo promedio de fallo (F_{50}), utilizando papel de probabilidad logarítmico. El eje de las X, seleccionado sobre la base del tamaño de muestra, corresponde a los fallos por ciento acumulativos; el eje de las Y corresponde al tiempo a que tuvieron lugar los fallos. Se dibuja la mejor línea recta a través de los puntos así representados y el F_{50} es el tiempo en horas que corresponde a la intersección de esta línea con la línea de fallo acumulativo de 50 por ciento. Puede obtenerse una estimación del intervalo de tiempos de fallo anotando los tiempos que corresponden a los puntos de fallo acumulativo de 16 y 84 por ciento. Estos son valores de "una sigma" o la desviación típica de los tiempos de fallo de frascos individuales, del tiempo promedio de fallo. Los datos se anotan como $F_{50} \pm$ desviación típica. El Intervalo de Confianza de 95 por ciento (CI) del valor promedio F_{50} se calcula de la ecuación siguiente:

$$CI_{\text{promedio de 95\%}} = \left[\pm M (\text{desviación típica}) \right]$$
 en la que M es un factor que depende del número de frascos (N) que sufren el ensayo de agrietamiento debido al medio ambiente. Como se ha indicado anteriormente, las muestras con "fallo de tapón" no se incluyen en N. Cuando se termina un ensayo antes de que todos los frascos hayan

30
1.3.72.

400306



fallado, los frascos que todavía están en ensayo en el momento de la terminación se incluyen en N.

Los resultados de estos ensayos que están presentados en la Tabla I muestran que el benzoato sódico mejora la resistencia al agrietamiento por detergentes y que la técnica de adición de carga madre ha de preferirse al método de mezcla en polvo.

TABLA I

Muestra	$F_{50} \pm CI \text{ de } 95\%$ <u>1er ensayo</u>	$F_{50} \pm CI \text{ de } 95\%$ <u>Ensayo repetido</u>
A (Control)	117 \pm 29	82 \pm 29
B (Mezcla en polvo)	210 \pm 49	150 \pm 39
C (Mezcla madre)	620 \pm 290	398 \pm 210

Ejemplo 2

Se llevó a cabo otra serie de ensayos de agrietamiento debido al medio ambiente de la manera descrita en el Ejemplo 1, sobre frascos preparados partiendo de tres resinas adicionales, fabricados en general como se ha descrito en el Ejemplo 1, excepto que al preparar la Resina N^o 2 de la Tabla II no se empleó en la alimentación de etileno modificador de buteno-1, se empleó hidrógeno para controlar el peso molecular en lugar de acetileno y no hubo isobutanol presente como modificador para el catalizador. Las propiedades de las resinas y los aditivos incorporados a ellas se indican en la Tabla II que figura seguidamente, en la que se presentan los resultados obtenidos y se confirman los del Ejemplo 1 y la Tabla I anterior.

1.3.72.

1.3.72.

TABLA II

No.	Formulación de resina			Benzoato só- dico (% en peso)	Medios de adición del benzoato só- dico.	DCR ¹ de los frás- cos (F 50 ± CI de 95%)		
	Densidad g/cc	MI ₂	Aditivos (% en peso) Ca(OH) ₂ Antioxi ² . Antiestát.					
1	0,955	0,20	0,05	0,05 ²	0,01 ³	Ninguno	-	105 ± 18
"	"	"	"	"	"	0,2	Mezcla seca-polvo con gránulos	165 ± 24
"	"	"	"	"	"	Ninguno	-	137 ± 37
"	"	"	"	"	"	0,2	Carga madre	160 ± 37
2	0,959	0,13	0,05	0,05 ²	0,1 ³	Ninguno	-	31 ± 4
"	"	"	"	"	"	0,2	Mezcla seca-polvo con gránulos	75 ± 6
3	0,957	0,20	0,05	0,06 ⁴	-	Ninguno	-	125 ± 29
"	"	"	"	"	-	0,5	Polvo	580 ± 332
"	"	"	0,05	0,05 ²	-	Ninguno	-	82 ± 16
"	"	"	"	"	-	0,5	Polvo	270 ± 78

400300

77 20 1972



¹ Resistencia al agrietamiento por detergentes

² Tiodipropionato de dilaurilo

³ "Armostat 310"

⁴ "Voidox 100%"

400306



Ejemplo 3

5 En algunos de los ensayos la adición de benzoato sódico a la resina en forma de polvo durante la etapa de densificación, dió como resultado problemas de manchas en las paredes de los frascos soplados partiendo de estas resinas. Para eliminar este problema se añadió el benzoato sódico en solución en el agua empleada como líquido vaporizable para evitar la degradación oxidante en los procesos de densificación descritos anteriormente en esta Memoria. Los resultados de ensayos llevados a ca-
10 bo utilizando este procedimiento comparados con los obtenidos con la adición de polvo se presentan en la Tabla III que figura a continuación. La resina de base empleada se preparó como se ha indicado en el Ejemplo 1, tenía una densidad de 0,956 un índice de fusión de 0,35 y contenía 0,05 por ciento en peso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y 0,06 por ciento del antioxidante "Voidox 100%". Los datos ponen claramente de manifiesto que se prefiere la adición en solución a la adición en polvo, debido probablemente a la mejor dispersión del aditivo en la resina, y que se obtienen gra-
15 dos variables de mejora en el agrietamiento por tensiones debidas a los detergentes con cantidades variables de benzoato sódico.
20

1.3.72.

400306



TABLA III

Formulación de resina	Medios de adición del benzoato sódico	DCR ¹ de los frascos. F ₅₀ ± CI de 95%
Resina de base	-	87 ± 13
Resina de base + 0,3% de Benzoato sódico	Polvo	86 ± 11
Resina de base + 0,5% de Benzoato sódico	Polvo	152 ± 25
Resina de base + 0,3% de Benzoato sódico	En solución durante la densificación	155 ± 27
Resina de base + 0,5% de Benzoato sódico	En solución durante la densificación	230 ± 73

¹ Resistencia al agrietamiento por detergentes.

1.3.72.

400306

- 9 MAR 1966



En general, es sabido que compuestos tales como el benzoato sódico y, en efecto, el propio benzoato sódico, pueden añadirse a polipropileno isotáctico o cristalino para modificar el proceso de cristalización y proporcionar con ello una mejora sustancial en las propiedades físicas del polipropileno sólido en virtud de una estructura cristalina mejorada. El empleo de benzoato sódico para este fin se describe y reivindica en la patente de EE.UU. 3.207.739 expedida el 21 de Septiembre de 1965. Específicamente, se indica que el módulo de elasticidad se incrementa, y que se mejora la resistencia a la tracción y otras propiedades de tracción. Otra ventaja indicada es que la resistencia al impacto es mayor en artículos producidos a partir del polímero de propileno que contiene benzoato sódico comparada con la de polímeros idénticos sin este aditivo. Todavía otra ventaja se dice que reside en el hecho de que el polipropileno que contiene este aditivo solidifica a una temperatura más alta que el polímero idéntico que no contiene el compuesto de benzoato. Las ventajas alegadas así como los datos de que se dispone para su demostración están dirigidos hacia el polipropileno pero se sugiere (Col. 6, líneas 59 - 64) que se obtienen resultados similares con polietileno. Sin embargo, este no es el caso.

La eficacia de los aditivos descritos en la Patente de EE.UU. 3.207.739 se demuestra en los Ejemplos 2-9 (Col. 9) por medio de análisis térmico diferencial. En este método, se estudian los cambios de temperatura de una muestra del polímero cristalizabile midiendo la diferencia de temperatura existente entre la muestra y

30
1.3.72.



un material inerte cuando ambos se calientan o enfrían simultáneamente bajo condiciones de transmisión de calor idénticas. Cuando la muestra de polímero ha sido calentada sustancialmente por encima de su temperatura de cristalización y se enfría después a una velocidad controlada, se encuentra que se alcanza un punto en el que la cristalización del polímero sobre-enfriado tiene lugar rápidamente y de repente. La temperatura de la muestra de polímero después se eleva sustancialmente durante un corto período de tiempo debido al calor liberado por el proceso de cristalización. Según la Memoria Descriptiva de la patente, la temperatura a la cual se inicia esta elevación súbita de temperatura debida a cristalización rápida, se encuentra que es mucho más alta en presencia del benzoato sódico que modifica el compuesto. Por ejemplo, en el polipropileno la presencia de una cantidad eficaz de benzoato sódico, es decir de 0,3 por ciento en peso aproximadamente, ocasiona el que la cristalización rápida se inicie a una temperatura de unos 135°C; ésta es unos 20°C superior a la temperatura de cristalización del polipropileno sin modificar, idéntico por otra parte. Tal efecto no ocurre con el denominado polietileno cristalino. Se prepararon frascos partiendo de resina de polietileno como se describe en el Ejemplo 1 anterior. Una resina (control) se dejó sin modificar mientras que la otra (Muestra A) contenía 0,5 por ciento en peso de benzoato sódico. Se determinó el comportamiento de fusión y cristalización de las dos resinas de polietileno mediante análisis térmico diferencial utilizando el ciclo siguiente:

30
1.3.72.

400306



(1) Se fundió una muestra de los frascos a 20°C por minuto para determinar la temperatura de fusión (T_m No 1).

5 (2) La muestra fundida se enfrió después desde la masa fundida a 20°C por minuto y se anotó la temperatura a que cristalizó (T_c No 1).

(3) Se determinó el punto de fusión de la muestra cristalizada de esta manera por fusión a 20°C por minuto (T_m No 2).

10 (4) La muestra fundida se cristalizó de nuevo a 20°C por minuto (T_c No 2). Los resultados obtenidos figuran en la Tabla IV que figura a continuación.

TABLA IV

Muestra	Temperaturas de fusión y cristalización			
	No 1		No 2	
	T_m (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	T_c (°C)
Control	131,4	118,0	133,1	119,1
A	131,0	121,0	133,0	121,4

20 Puede apreciarse según la Tabla IV, que no hay cambio apreciable en la temperatura de cristalización, siendo las diferencias del orden del error experimental en las dos muestras de polietileno en comparación con los cambios en las correspondientes muestras de polipropileno que son del orden de 20°C, como se ha indicado anteriormente.

25 Basándose en los resultados anteriores, no sería de esperar cambio alguno importante en una propiedad física tal como la resistencia al agrietamiento por tensiones debido al medio ambiente y, en efecto, no tie-

30
1.3.72.

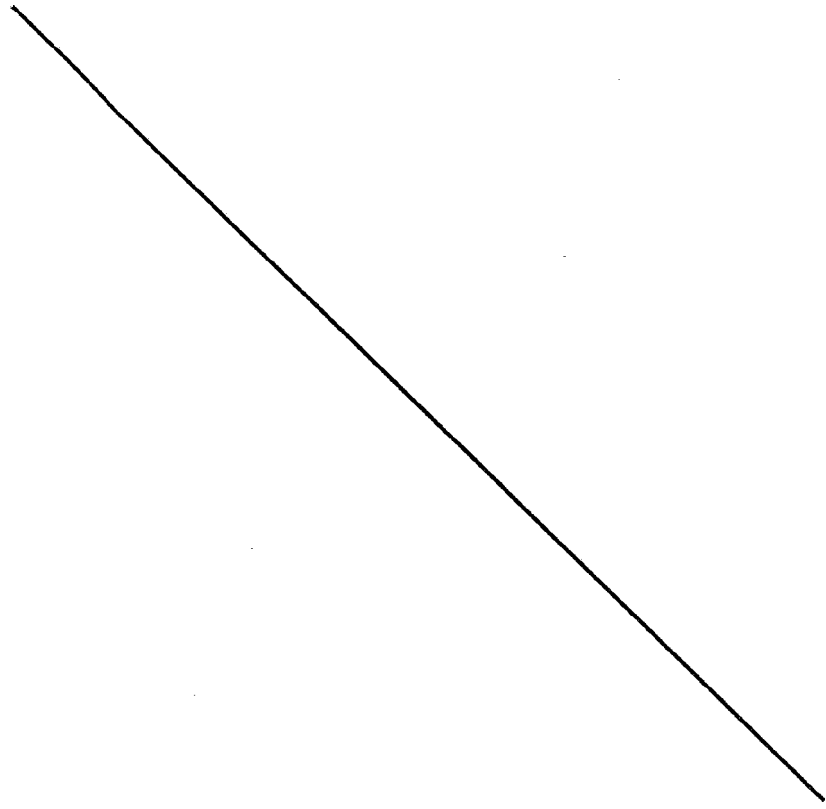
400306

9 MAR 1972



5 nen lugar otros cambios importantes en las propiedades físicas. La viscosidad a baja fuerza de cizalla de un polietileno sin modificar es idéntica a la del mismo polietileno que contiene 0,5 por ciento en peso de benzoato sódico. La viscosidad a elevada fuerza de cizalla y la memoria de elasticidad, medidas en un reómetro, aparecen también idénticas para las resinas de polietileno con y sin benzoato sódico. No se encuentra efecto significativo en el módulo de tracción secante de 1 por ciento, la tracción a deformación o el alargamiento a deformación de una resina de polietileno de alta densidad (HDPE) por la adición de benzoato sódico, como se indica en la Tabla V que figura seguidamente.

10



1.3.72.

1.3.72.

TABLA V

	Módulo de tracción secante de 1% (Kg/cm ²)	Tracción a defor- mación (Kg/cm ²)	% de alargamiento a deformación
HDPE ¹			
+ "Voidox 100%" ²	9843 ± 281	222 ± 1,5	11,5 ± 0,3
HDPE ¹			
+ "Voidox 100%" ²			
+ 0,5% de benzoato sódico	9562 ± 141	220 ± 2,2	11,3 ± 0,4
HDPE ¹			
+DLTDP ³	9562 ± 352	222 ± 2,4	11,3 ± 0,1
HDPE ¹			
+ DLTDP ³			
+ 0,5% de benzoato sódico	9984 ± 422	226 ± 2,6	11,2 ± 0,1

¹ Polietileno de alta densidad

² "Voidox 100%" - Antioxidante fenólico

³ DLTDP es tioldipropionato de dilaurilo

400306

9M



400306



5 En vista de la carencia notable de efecto alguno sobre ciertas propiedades críticas del polietileno cristalino o de alta densidad observado al añadir benzoato sódico, sin duda es sorprendente e inesperado el que este compuesto ejerce el efecto beneficioso significativo sobre la resistencia del polímero al agrietamiento por tensiones debido al medio ambiente antes demostrado cuando se encuentra presente en el polietileno.

10 La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 3 de Marzo de 1971, bajo el Nº 120.750, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

15 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 siguientes:

20 1.- Un método de mejorar la resistencia al agrietamiento por tensiones debido al medio ambiente, de polietileno cristalino que tiene una densidad superior a unos 0,93 g/cc caracterizado por densificar dicho polietileno alimentándole en forma de polvo a un mezclador continuo, y calentarlo en éste hasta fusión en presencia de 24 0,10 a 1,0 por ciento aproximadamente, del peso de dicho

1.3.72.

400306

9 MAR 1972



5 polvo de polietileno, de una solución acuosa de benzoato
sódico que tiene una concentración tal que por evapora-
ción del agua a la temperatura de fusión del polietileno,
se incorpora a dicho polietileno fundido descargando des-
de dicho mezclador una cantidad de benzoato sódico com-
prendida entre 0,1 aproximadamente y 1,0 por ciento apro-
ximadamente del peso del polietileno, y recuperar dicho
polietileno que contiene dicho benzoato sódico en forma
sólida, enfriando dicho polietileno fundido.

10 2.- Un método según la reivindicación 1,
caracterizado porque se incorpora opcionalmente a dicho
polietileno cristalino de 0,01 a 1,0 por ciento del peso
de dicho polietileno de un agente antiestático y una can-
tidad menor de hidróxido cálcico como fijador de HCl.

15 3.- Un método de mejorar la resistencia al
agrietamiento por tensiones debido al medio ambiente.

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

20 Esta Memoria consta de veintiuna hojas es-
critas a máquina por una sola cara.

Madrid,

9 MAR 1972

P. A. Alberto de Eizaburu
Por Poder

G.D.S.

1.3.72.