



4 3 4 1 2 1

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionalidad alemana, residente en 6230 Frankfurt/Main 80 (República Federal Alemana) por:
"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA MEZCLA DE POLIETILENOS PARA LA FABRICACION DE RECIPIENTES DESTINADOS A LIQUIDOS FACILMENTE COMBUSTIBLES".

- - - - -

Memoria descriptiva

Es sabido que a los recipientes destinados a líquidos fácilmente combustibles, por ejemplo, bidones para gasolina, se les exigen determinadas condiciones mínimas, que hasta ahora no podían ser satisfechas con materiales sintéticos, o bien tan solo parcialmente. Así, por ejemplo, la resistencia



10 superficial debe ascender a lo sumo a $10^9 \Omega$, para evitar con seguridad una carga estática. En la prueba de caída según la norma DIN 16.904 deben los recipientes aguantar por lo menos una altura de caída de 1,80 m, y la pérdida por difusión no debe ser superior a 5 g, conforme a la norma DIN 16.904. Además debe ser satisfactoria la moldeabilidad precisamente para recipientes mayores.

15 En los bidones para gasolina de 5 l de capacidad, autorizados hasta ahora por las autoridades, la resistencia superficial no tiene todavía importancia tan sustancial, puesto que dada la cantidad de carga relativamente pequeña, es menor el peligro de incendio. Ahora bien, tratándose de recipientes mayores, hay que reducir a por lo menos $10^9 \Omega$ la resistencia superficial de los polietilenos, que asciende a más de $10^{13} \Omega$.

20 Son conocidos numerosos procedimientos para el acabado antiestático de materiales sintéticos. Así, por ejemplo, se pueden aplicar o incorporar a las superficies compuestos de actividad superficial, o bien se puede modificar la superficie químicamente, por ejemplo, sulfonarse (compárese la solicitud de patente alemana publicada nº 1.953.371).

25 Todos estos procedimientos adolecen del inconveniente de que el efecto depende de la humedad del aire, perdiéndose por abrasión total o pasajera.

30 Es conocido también reducir la resistencia superfi-



cial de materiales sintéticos o del caucho mediante la adición de negro de humo. Ahora bien, para conseguir un valor de por debajo de $10^9 \Omega$, se necesitan en negro de humo comerciales, tales como [®]Corax A, [®]Corax L ó [®]Acetogenruss V 100, cantidades de aproximadamente 20 %. Cantidades tan altas de negro de humo empeoran considerablemente las propiedades mecánicas, sobre todo la resistencia al choque, de modo que tampoco se alcanza ni siquiera aproximadamente la altura de caída exigida. Para mejorar la resistencia a la caída no hay más remedio por lo tanto que agregar agentes que aumenten la elasticidad, por ejemplo caucho. Ahora bien, los cauchos elastificantes se hinchan fuertemente en la gasolina, elevando por consiguiente la pérdida por difusión. En todas las mezclas de hasta ahora se conseguía satisfacer a lo sumo dos de las condiciones mínimas. La tabla 1 siguiente muestra el problema de manera clara. La resistencia superficial fue medida conforme a la norma DIN 53.482, con disposición A de electrodos y una tensión de medida de 100 V. La pérdida por difusión en granos, se determinó conforme a la norma DIN 16.904, en un bidón de 10 l de capacidad y de 3 mm de grueso de pared, a 75^o C y durante 4 horas. La altura de caída se determinó conforme a la norma DIN 16.904, en bidones de 10 l de capacidad, llenos con una salmuera de refrigeración a -25^o C.





-4-

T a b l a 1

	Producto	Resistencia superficial	Pérdida por difusión	Altura de caída
55		Ω	g	m
	Polietileno	$>10^{13}$	1	$>1,80$
	85% de polietileno 15% de $\text{\textcircled{R}}$ Corax L	$>10^{11}$	3	$<0,50$
60	80% de polietileno 20% de $\text{\textcircled{R}}$ Corax L	10^4	4	$<0,50$
	82,5% de polietileno 10% de $\text{\textcircled{R}}$ Corax L 7,5% de $\text{\textcircled{R}}$ Cariflex TR 1101	$>10^{12}$	17	$>1,80$
65	65% de polietileno 20% de $\text{\textcircled{R}}$ Corax L 15% de $\text{\textcircled{R}}$ Cariflex TR 1101	10^4	32	$>1,80$
	73% de polietileno 15% de $\text{\textcircled{R}}$ Corax L 12% de $\text{\textcircled{R}}$ Perbunan 3807	10^{11}	3	0,50

70 El $\text{\textcircled{R}}$ Corax L citado en la Tabla 1 es un negro de hu
mo altamente conductivo de la casa Degussa, con una superficie
BET (determinada según Brunauer, Emmet y Teller, J. Amer. chem.
Soc. 60, (1938), pág. 309) de $133 \text{ m}^2/\text{g}$. una absorción de aceite
de aproximadamente $5,1 \text{ ml/g}$, un contenido de componentes voláti
75 les de 1%, un contenido de cenizas de 0,07%, y un valor pH de 8.

Sustituyendo el $\text{\textcircled{R}}$ Corax L por $\text{\textcircled{R}}$ Corax A, ó respectiva-
mente por $\text{\textcircled{R}}$ Acetogenruss V 100, se obtuvieron prácticamente los
mismos resultados.

El $\text{\textcircled{R}}$ Corax A es un negro de humo de la casa Degussa,



80

con una superficie BET de $42 \text{ m}^2/\text{g}$, una absorción de aceite de aproximadamente $2,75 \text{ ml/g}$, un contenido de componentes volátiles de 1%, un contenido de cenizas de 0,3%, y un valor pH de 7.

El [®] Acetogenruss V 100 procede de la casa Knapsack.

85

El [®] Cariflex TR 1101 citado en la tabla, es un polímero en bloque de la casa Shell, a base de estirolo y butadieno.

El [®] Perbunan 3807 citado en la tabla es un copolímero de la casa Bayer, a base de acrilonitrilo y butadieno.

90

Sustituyendo el [®] Cariflex TR 1101 por un caucho butílico, fue la altura de caída correspondientemente mayor, si bien más elevada todavía la pérdida por difusión.

La tabla demuestra que en las mezclas de hasta hoy en día siempre quedaba sin cumplir al menos una de las condiciones.

95

Se ha descubierto ahora que, empleando un negro de humo especial, se puede resolver el problema. Con este negro de humo se obtienen mezclas, que cumplen todas las condiciones y que son apropiadas excelentemente para la fabricación de recipientes destinados a líquidos inflamables, sobre todo de bidones de gasolina de más de 5 l de capacidad.

100

Objeto del invento es por lo tanto el procedimiento para la obtención de una mezcla de polietilenos para la fabricación de recipientes destinados a líquidos fácilmente combustibles, caracterizado por emplear 94 - 85% en peso de polietileno y 6 - 15% en peso de negro de humo, referidos en cada caso a la mezcla de polietileno-negro de humo, que está caracterizada por el hecho de que el negro de humo tiene una superficie BET de 300 - 1500, con

105



110 preferencia de 600 - 1000 m²/g, una absorción del aceite de 2,5 - 5,5, con preferencia de 3,0 - 4,0 ml/g, un contenido de componentes volátiles de 0,1 - 6,0, con preferencia de 1 - 4% en peso, un valor pH de 7 - 9, con preferencia de 8 - 8,5, y un contenido de cenizas de 0,5 - 10,0, con preferencia de 0,5 - 1,0% en peso, así como las adiciones usuales, tales como, por ejemplo, estabilizadores agentes auxiliares de la transformación o lubricantes.

115 Un negro de humo así se obtiene como subproducto en los conocidos procedimientos de gasificación para la obtención de mezclas de gases de hidrocarburos con contenido de óxido de carbono e hidrógeno, tal como se describen, por ejemplo, en "Advances in
120 Petroleum Chemistry and Refining", volumen 10, capítulo 4, págs. 123 - 189 (Interscience Publishers, Nueva York, 1965). Este negro de humo ha sido en realidad empleado ya, junto con cargas no conductoras, para la obtención de vulcanizados conductores (solicitud de patente alemana publicada nº 2.047.333); ahora bien, en dicha solicitud se llama expresamente la atención sobre el hecho de que empleando exclusivamente este negro de humo, se presentan muchos inconvenientes, puesto que es difícil la transformabilidad
125 y son malas las propiedades mecánicas. De estos datos no podía deducirse que las mezclas de polietileno con este negro de humo, sin otras cargas, fueran muy en especial apropiadas para la fabricación de bidones de gasolina.

130 Como polietileno para las mezclas de acuerdo con el invento es apropiado en especial un polietileno lineal de una

135 densidad de 0,94 - 0,96 g/cm³ y un índice de fusión MFI 190/5 conforme a la norma DIN 53.735 de 0,2 - 5,0, con preferencia de 0,5 - 1,6 g/10 minutos. Son apropiados también copolimerizados a base de etileno con hasta 10 % en peso de propileno y/o buteno-(1).

140 Como estabilizadores son apropiadas sobre todo aminas aromáticas, por ejemplo, difenilamina octilada o derivados de la p-fenilendiamina, tales como la N-fenil-N'-isopropil-p-fenilendiamina o la N,N'-di-2-naftil-p-fenilendiamina, en cantidades de 0,05 - 2,0, con preferencia de 0,1 - 1,0 % en peso, con relación a la mezcla.

145 Como lubricantes o respectivamente agentes auxiliares para la transformación, se emplean preferentemente esteratos metálicos, por ejemplo, estearato de calcio o estearato de cinc, en cantidades de 0,1 - 1,0 % en peso, con relación a la mezcla.

150 Bastan ya cantidades pequeñas de este negro de humo, por ejemplo, 4 a 5 %, para reducir la resistencia superficial del polietileno. Los mejores resultados se obtienen con mezclas de 93 - 90 % en peso de polietileno y 7 - 10% en peso de negro de humo. En estas mezclas ha descendido la resistencia superficial al valor deseado, mientras que las propiedades mecánicas no han sido influenciadas apenas.

155 Las mezclas se pueden preparar por los procedimientos usuales. Especialmente ventajoso es mezclar previamente



los polvos en mezcladoras muy revolucionadas, procediéndose seguidamente a homogeneizar y granular en prensas de extrusión de doble husillo.

Ejemplo 1

160 92 partes de un polietileno de una densidad de 0,945 g/l y de un índice de fusión MFI 190/5, medido conforme a la norma DIN 53.735, de 0,5 g/10 minutos, en forma de polvo, se mezclaron en una mezcladora muy revolucionada con 8 partes de un negro de humo, que tenía una superficie BET de 950 m²/g,

165 una absorción de aceite de 3,2 ml/g, un contenido de componentes volátiles de 1,0 %, un valor pH de 8, y un contenido de cenizas de 0,7 %, así como con 0,2 partes de estearato de calcio y 0,3 partes de N-fenil-N'-isopropil-p-fenilendiamina. A continuación se homogeneizó y granuló la mezcla en una prensa de

170 extrusión de doble husillo, a temperaturas de entre 180 y 250°C. A partir del granulado fueron obtenidos por extrusión bidones de 10 l de capacidad. El resultado del examen de los bidones se muestra en tabla 2.

Ejemplo 2

175 Una mezcla de 90 partes de un polietileno de una densidad de 0,946 g/l y un índice de fusión MFI 190/5 de 0,8 g/10 minutos, 10 partes de un negro de humo que tenía una superficie BET de 800 m²/g, una absorción de aceite de 320 ml/g, un contenido de componentes volátiles de 3,5 %, un valor pH de

180 8 y un contenido de cenizas de 0,7 %, 0,4 partes de estearato



185 de cinc y 0,6 partes de N,N'-di-2-naftil-p-fenilendiamina, fue mezclada, homogeneizada y granulada del mismo modo que ha sido descrito en el ejemplo 1, y se transformó en bidones de 10 l. de capacidad. El resultado del examen ha sido reseñado también en la tabla 2.

Ejemplo 3

190 Se repitió el ejemplo 1, con la modificación de mezclarse 94 partes de polietileno con 6 partes de negro de humo. Los componentes de la mezcla y la estabilización fueron los mismos que en el ejemplo 1. El resultado del examen se encuentra en la tabla 2.

T a b l a 2

Ejemplo	Resistencia superficial	Pérdida por difusión	Altura de caída
	Ω	g	m
195 1	10^5	4	>1,80
2	10^4	4	>1,80
3	10^8	3	>1,80

200 Tal como se aprecia en la tabla, pueden fabricarse a partir de las mezclas conforme al invento bidones de 10 l. de capacidad, que satisfacen todas las exigencias.

205 Esta Patente de Invención se corresponde a la depositada en Alemania (República Federal Alemana) con el número P 24 04 330.9 y tiene prioridad de fecha 30 de enero de 1974, por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 41 del Conve-



nio de la Unión de París.

REIVINDICACIONES

- 210 1). Procedimiento para la obtención de una mezcla de polietileno para la fabricación de recipientes destinados a líquidos fácilmente combustibles, caracterizado porque se emplean 94 - 85 % en peso de polietileno y 6 - 15 % en peso de negro de humo, referidos en cada caso a la mezcla de polietileno y negro de humo, mezclándolos preferiblemente en una mezcladora muy revolucionada, homogeneizándose y granulándose la mezcla en una prensa extrusora de doble husillo, a temperaturas de entre 180 y 250^o C.
- 215 2). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1), caracterizado porque el negro de humo tiene una superficie BET de 300 - 1500 m²/g, preferentemente de 600 - 1000 m²/g.
- 220 3). Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1) y 2), caracterizado porque el negro de humo tiene una absorción de aceite de 2,5 - 5,5 ml/g, preferentemente de 3,0 - 4,0 ml/g.
- 225 4). Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1) a 3), caracterizado porque el negro de humo tiene un contenido de componentes volátiles de 0,1 - 6,0 % en peso, preferentemente de 1 - 4% en peso.
- 5). Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1) a 4), caracterizado porque el negro de humo tiene un valor pH de 7 - 9, preferentemente de 8 - 8,5.
- 230 6). Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1) a 5),



- 235 caracterizado porque el negro de humo tiene un contenido de cenizas de 0,5 - 10% en peso, preferentemente de 0,5 - 1,0% en peso.
- 7). Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1) a 6), caracterizado porque se emplea un polietileno de una densidad de 0,94 - 0,96 g/cm³ y de un índice de fusión MFI 190/5 de 0,2 - 5 g/10 minutos, preferentemente de 0,5 - 1,6 g/10 minutos.
- 8). Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1) a 7), caracterizado porque la mezcla está estabilizada con 0,1 - 1% en peso de aminas aromáticas.
- 240 9). Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 8), caracterizado porque la mezcla de polietileno está estabilizada con un derivado de la p-fenilendiamina.
- 10). Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1) a 9), caracterizado porque contiene estearatos metálicos en calidad de agentes auxiliares de la transformación.
- 245 11). "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA MEZCLA DE POLIETILENOS PARA LA FABRICACION DE RECIPIENTES DESTINADOS A LIQUIDOS FACILMENTE COMBUSTIBLES".

250 Esta Memoria consta de once hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 24 de enero de 1975