

325312



325312

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

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

formulada el 7 de Abril de 1966, con el nº 325.312

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

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

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA POLIOLEFINA CARGADA"

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar poliolefinas que contienen cargas.

5 En la mayoría de los casos se añaden cargas a las composiciones termoplásticas, ya sea para reducir el precio de coste o para perfeccionar ciertas propiedades.

10 Si el material termoplástico es una poliolefina, se añade a la poliolefina una carga fibrosa o pulverulenta, o una mezcla de ellas, en cantidad de 50% en peso, o más, respecto al producto resultante. Entonces, la poliolefina sirve principalmente como agente aglutinante para la carga.

325312

25



También se ha propuesto el perfeccionamiento de propiedades de poliolefinas, tales como polietileno o polipropileno, por adición de cargas fibrosas, tales como cargas de amianto y fibra de vidrio. En términos muy generales se dice que, además de la carga fibrosa, se pueden usar otros aditivos tales como pigmentos, por ejemplo óxido de titanio, óxido de hierro, óxido de aluminio o carbono, y estabilizadores, antioxidantes, lubricantes, etc.

En los ejemplos solo se añade a la poliolefina, además de la carga fibrosa, los pigmentos grafito, óxido de titanio y sulfuro de cadmio y sulfuro de molibdeno.

Sorprendentemente, se ha descubierto ahora que añadiendo a una poliolefina al menos dos cargas, al menos una de las cuales es fibrosa y al menos una de las cuales sea pulverulenta, reforzante e inorgánica, se pueden perfeccionar mucho propiedades tales como el módulo de elasticidad y resistencia a la fluencia en frío, en mayor grado del que sería de esperar teniendo en cuenta los efectos de las cargas independientes. El efecto sinérgico obtenido por el uso combinado de dichas cargas no ha sido todavía descrito en la literatura, y es muy sorprendente. El efecto sinérgico obtenido según la invención se describe a continuación.

La invención se refiere también a las poliolefinas cargadas obtenidas según la invención, y que, por ejemplo, pueden ser granuladas o tener otra forma, y a los objetos con forma obtenidos con las poliolefinas cargadas.

El término "poliolefinas" se refiere a polímeros, copolímeros y copolímeros de bloque, termoplásticos, que tienen un peso molecular de al menos 10.000, de uno o más monómeros olefínicamente insaturados, por ejemplo etileno, propileno,



butileno, isobutileno, penteno, isopenteno, hexeno, 4-metil-
penteno-1 y estireno, y que se pueden obtener por un proce-
dimiento a alta, media o baja presión. Si se desea, los po-
límeros se pueden derivar también de comonomeros, tal como,
5 por ejemplo, ácido acrílico, ácidos alfaalcomilacrílicos y
otros ácidos olefínicamente insaturados, o sales o ésteres
de tales ácidos, en particular sales sódicas y ésteres alco-
hílicos. Preferiblemente se hace uso de poli-alfa-olefinas
tales como un polietileno, o copolímeros de etileno. La po-
10 li-alfa-olefina particularmente preferida es un polietileno
con peso específico mayor de 0,935 g/cm³. También se pueden
usar mezclas de los homopolímeros, copolímeros o copolímeros
de bloque antes descritos, si se desea químicamente modifi-
cados, por ejemplo por halogenación o injerto.

15 La carga fibrosa usada en las composiciones de la in-
vención puede ser un material inorgánico, preferiblemente un
compuesto que contenga silicio y oxígeno, tal como lana mine-
ral, fibras de vidrio, fibras de cuarzo, fibras de materia-
les cerámicos, y tipos de amianto. Entre los últimos son par-
20 ticularmente adecuados los tipos anfibólicos de amianto, por
ejemplo tremolita, actinolita, y más en particular antofilita,
ya que estos tipos de amiantos permiten la producción de unas
poliolefinas con muy alta resistencia a la fluencia en frío
y un módulo de elasticidad muy grande. Se pueden emplear
25 otros tipos de amiantos, incluyendo tipos serpentínicos tales
como crisolito.

Una ventaja del uso de compuestos fibrosos de carga que
contienen silicio y oxígeno, particularmente amianto, es que
la poliolefina cargada es menos combustible que la poliolefi-
na no cargada, y no propaga fuegos por quemado o por forma-
30

325312



ción de material fundido que gotea..

Otro grupo de cargas fibrosas que se pueden usar en las composiciones de la invención son las fibras metálicas, por ejemplo fibras de cobre o aluminio, que, si se desea, se pueden haber sometido a un tratamiento previo, químico o físico.

La carga fibrosa puede ser una sustancia orgánica por ejemplo poliésteres o polipropileno fibrosos, u otras fibras sintéticas, o fibras de origen natural total o parcialmente modificadas, o no modificadas, por ejemplo rayón. Según las propiedades requeridas para el producto final, se pueden mezclar conjuntamente varias cargas fibrosas distintas con las poliolefinas según la invención.

La longitud de las fibras de carga puede estar dentro de amplios límites, aunque en algunos casos se puede imponer un límite máximo, por la naturaleza de la carga usada. Por ejemplo, la longitud de las fibras de amianto no es generalmente mayor de 8 cm, mientras que las fibras de vidrio pueden tener cualquier longitud. Si se desea, se puede reducir la longitud de fibras indebidamente largas, por ejemplo por cortado o por la acción de mezclado cuando se mezcla la poliolefina con la carga. La longitud mínima de las fibras en las composiciones de la invención es de aproximadamente 0,1 mm, pero la longitud debe ser preferiblemente mayor de 1 mm. La sección transversal circular de las fibras es de 0,1 a 100 micras.

Entre la carga o cargas pulverulentas, reforzantes, inorgánicas, que se incorporan en las composiciones de la invención, se incluyen el sulfato cálcico, sulfato de bario, carbonato de magnesio, compuestos que contienen silicio y oxígeno,



por ejemplo silice y silicatos, por ejemplo silicato de magnesio, silicato de aluminio, cenizas volantes, granito molido, pizarra pulverizada, y preferiblemente carbonato cálcico o polvo de talco, que son cargas muy baratas y, cuando se usan en combinación con la carga fibrosa, producen poliolefinas cargadas que tienen buenas propiedades.

El término "carga de refuerzo" indica aquí una carga que, cuando se añade a una poliolefina en cantidad de 20% en peso, respecto a la poliolefina cargada, eleva el módulo de elasticidad a 20°C de la poliolefina cargada en más del 25%, en comparación con el de la poliolefina no cargada. Se ha observado que, por ejemplo, el óxido de titanio (marca registrada Kronos R 50), óxido de hierro y negro de humo (tipo de horno de superabrasión intermedia), no son reforzantes. En consecuencia, la adición de una o más de las últimas cargas mencionadas a una poliolefina, en combinación con una carga fibrosa, cae fuera del ámbito de la invención.

Si se desea, una, varias o todas las cargas fibrosas, y una, varias o todas las cargas pulverulentas inorgánicas de refuerzo pueden estar provistas de un revestimiento, que no necesita ser el mismo para todas las cargas.

Las poliolefinas cargadas según la invención contienen de 50 a 90% en peso de poliolefina. Un contenido menor de poliolefina produciría propiedades inferiores, debido a la preponderancia del material de carga, incluyendo, por ejemplo, baja resistencia al impacto y mala aptitud de tratamiento. Si la poliolefina cargada contiene más del 90% en peso de poliolefina, tendrá un módulo de elasticidad demasiado bajo y una resistencia demasiado baja a la fluencia en frío. Si como poliolefina se usan una poli-alfa-olefina, en particular un

325312

25



polietileno de baja presión, de peso específico mayor de
0,935 g/cm³, se hace que la composición cargada contenga pre-
feriblemente de 50 a 80% en peso, particularmente de 60 a
75% en peso de la poli-alfa-olefina, de forma que se obten-
gan productos que se puedan tratar, que no solo tienen alto
5 módulo de elasticidad y resistencia a la fluencia en frío,
sino que también son resistentes, y por tanto particularmen-
te adecuados para su uso como materiales de construcción.

La relación en peso de la carga fibrosa a la carga pul-
10 verulenta de refuerzo, inorgánica, en las composiciones de
la invención, está comprendida preferiblemente entre 5:1 y
1:5, particularmente entre 3:1 y 1:3, para proporcionar buena
combinación de propiedades mecánicas en las composiciones
finales.

15 El efecto sinérgico originado por la adición combina-
da, a la poliolefina, de al menos una carga fibrosa y al me-
nos una pulverulenta, de refuerzo, inorgánica, se observa por
propiedades tales como la resistencia a la fluencia en frío
y el módulo de elasticidad. El valor de la última propiedad
20 de, por ejemplo, un polietileno de baja presión cargado con
amianto y talco, es aproximadamente igual al del polietile-
no que solo contiene talco, siendo igual en ambos casos la
cantidad total de carga. Análogamente, la resistencia a la
fluencia en frío del polietileno que contiene tanto amianto
25 como talco es aproximadamente igual a la del polietileno que
solo contiene amianto, siendo también igual en ambos casos
la cantidad total de carga. Es sabido corrientemente que el
módulo de elasticidad es elevado por el talco en mayor grado
que por el amianto. La resistencia a la fluencia en frío es
30 elevada más por el amianto que por el talco. Así, el uso com-



binado de una carga fibrosa y una pulverulenta, de refuerzo, inorgánica, produce un producto cargado que tiene las mejores propiedades de ambos tipos de cargas.

5 Además, se observa que no hay efecto sinérgico en propiedades tales como la viscosidad en estado fundido. La viscosidad en estado fundido del polietileno de baja presión, cargado con ambos tipos de cargas, es igual a la media de la viscosidad en estado fundido del polietileno cargado solo con una carga fibrosa y del polietileno cargado solo con una carga
10 pulverulenta, de refuerzo, inorgánica, siendo igual en todos los casos la cantidad total de carga.

Las composiciones de la invención pueden contener otros aditivos usuales, por ejemplo pigmentos, agentes formadores de masas afieltradas, lubricantes, agentes antiestáticos, estabilizadores tales como estabilizadores al ultravioleta,
15 estabilizadores térmicos, antioxidantes, o mezclas de uno o más de tales aditivos. Si se desea, dichos otros aditivos se pueden añadir primero a una o más de las cargas, antes de mezclarlas con la poliolefina. Para obtener el efecto sinérgico
20 debido a la presencia en la poliolefina de tanto una carga fibrosa como una pulverulenta, de refuerzo, inorgánica, no es esencial que dichos otros aditivos estén contenidos en la poliolefina.

Las cargas se pueden mezclar con la poliolefina de cualquier forma usual, por ejemplo en rodillos calentados a una
25 temperatura mayor que la temperatura de plastificación de la poliolefina. Sin embargo, se pueden usar otros tipos de equipo de mezclado, por ejemplo mezcladores tipo recipientes, o extrusoras.

30 Las composiciones cargadas según la invención se pueden

325312 25 MAY 1964



convertir en espumas, si se desea, usando agentes de expansión químicos o físicos, de forma conocida.

5 Si se desea, la poliolefina cargada se puede reticular, por calentamiento con las fuentes usuales de radicales libres. Si se usa polietileno, y la fuente de radicales libres es ozono, la ozonización se efectúa a temperaturas menores de 75°C, tras lo cual se lleva el producto ozonizado a una temperatura al menos 15°C por encima de aquella a la que se efectuó la ozonización, si se desea con exclusión de 10 oxígeno, o en presencia de un agente reductor. Durante el procedimiento de reticulación, se puede irradiar el material reaccionante, si se desea, con luz ultravioleta, rayos X y/o mediante productos radiactivos.

15 El polietileno de baja presión cargado con amianto y un carbonato cálcico pulverulento, o un compuesto de silicio, pulverulento y de refuerzo, preferiblemente talco, es un material particularmente útil, debido a su bajo coste, excelente aptitud para tratamiento, y aspecto agradable.

20 Las composiciones cargadas según la invención son muy rígidas y resistentes a la deformación, por ejemplo bajo fuerzas de compresión o tracción, incluso a temperaturas relativamente altas, por ejemplo de 40 a 60°C o más, y, por tanto, son muy adecuadas como material de construcción, por ejemplo para cubiertas de puertas, paredes y suelos, y artículos 25 tales como, por ejemplo, interruptores, ruedas dentadas, tableros de instrumentos y cuerpos de bomba. Las composiciones cargadas se pueden tratar de cualquier forma adecuada para el tratamiento de materiales termoplásticos, por ejemplo por extrusión, moldeo por inyección o moldeo por compresión.

30 La invención se ilustra mediante los siguientes ejem-



plos y experimentos comparativos, en los que se determinó el módulo de elasticidad según ASTM D-638-61T, y la resistencia a la fluencia en frío se determinó a 60°C, usando una fuerza de tracción de 40 kg/cm², y se expresa como tanto por ciento de aumento de longitud en la dirección de la fuerza de tracción, en una escala logarítmica de tiempos. El índice de fusión de la poliolefina se determinó según ASTM D-1238-62T, y el peso específico de la poliolefina se determinó según ASTM D-1505-60T.

10

Experimento comparativo

A dos porciones independientes, consistentes cada una en 60 g de, un polietileno de baja presión, que tenía un índice de fluidez de 7 g/10 min, y un peso específico de 0,952 g/cm³, se añadió en unos rodillos, calentados a 160°C, 40 g de amianto blanco, usado corrientemente como material de aislamiento térmico, a una porción, y a la otra porción 40 g de silicato de magnesio molido (polvo de talco). Las cargas se distribuyeron homogéneamente por todo el polietileno, en ambos casos. El amianto y el talco usados se secaron antes de mezclar, aproximadamente a la misma temperatura a que se efectuó el mezclado.

20

El módulo de elasticidad y fluencia en frío de las muestras, a 60°C, fueron los siguientes:

25	Muestra	Módulo de elasticidad, kg/cm ²	Fluencia en frío, %
	Polietileno no cargado	2500	0,6
	Polietileno que contiene talco	10500	0,26
	Polietileno que contiene amianto	7500	0,18

3253 12 25 MA



Ejemplo 1

20 g de talco y 20 g de amianto blanco se afiatieron a
y se mezclaron con 60 g del polietileno usado en el experi-
mento comparativo, a una temperatura de aproximadamente 170°C.
5 El módulo de elasticidad del polietileno cargado, a 60°C, fué
de 10.400 kg/cm², en vez de los 9.000 kg/cm² esperados, y la
fluencia en frío fué de 0,17%, en vez del 0,22% esperado.

Ejemplo 2

Se repitio el método del Ejemplo 1, con la diferencia
10 de que la poliolefina usada fué un polietileno de baja pre-
sión que tenía un índice de fusión de 4,5 g/10 min, un peso
específico de 0,963 g/cm³, un módulo de elasticidad de 3.200
kg/cm² y una fluencia en frío del 0,44%. El módulo de elasti-
15 cidad de la poliolefina cargada obtenida según la invención
fué de 12.500 kg/cm², y la fluencia en frío fué de 0,13%.

Ejemplo 3

Se repitió el Ejemplo 2, con la diferencia de que el
amiante usado fué antofilita. El módulo de elasticidad de la
composición cargada así obtenida fué de 15.000 kg/cm², y la
20 fluencia en frío fué de 0,10%.

Ejemplo 4

Se mezclaron 30 g de antofilita y 20 g de talco con 50
g del polietileno usado en el Ejemplo 3. El módulo de elasti-
25 cidad de la composición cargada así obtenida fué de 20.000
kg/cm², en vez del valor esperado de 14.000 kg/cm², y la fluen-
cia en frío fué de 0,05%, en vez del valor esperado para la
fluencia en frío, que era 0,15%.

Ejemplo 5

5 Se mezclaron 20 g de antofilita y 20 g de un carbonato cálcico pulverizado con 60 g de polietileno de baja presión (Stamylan 9400: peso específico, $0,963 \text{ g/cm}^3$; índice de fusión, 5 g/10 min; módulo de elasticidad a 20°C , 13.000 kg/cm^2). El módulo de elasticidad a 20°C de la composición cargada fué de 25.800 kg/cm^2 .

10 Para poder comparar, se indica que el módulo de elasticidad de una mezcla de 80 g del polietileno y 20 g del carbonato cálcico, y el módulo de elasticidad de una mezcla de 80 g del polietileno y 20 g del amianto, fueron iguales a 17.800 y 18.000 kg/cm^2 , respectivamente. Por tanto, el módulo de elasticidad esperado para la mezcla de polietileno y ambas cargas era de 22.800 kg/cm^2 .

15 En consecuencia, el aumento del módulo de elasticidad de la composición cargada obtenida según la invención fué aproximadamente 30% mayor que el aumento esperado, gracias al efecto sinérgico ejercido por la presencia de ambas cargas en el polietileno.

20

Ejemplo 6

25 Se mezclaron 20 g de cada una de las dos cargas usadas en el Ejemplo 5 con 60 g de polipropileno isotáctico (módulo de elasticidad a 20°C , 13.600 kg/cm^2 ; peso específico, $0,9064 \text{ g/cm}^3$). El módulo de elasticidad del polipropileno cargado resultante fué de 30.700 kg/cm^2 .

El módulo de elasticidad a 20°C de una mezcla de 80 g del polipropileno y 20 g del amianto, y el módulo de elasticidad de una mezcla de 80 g del polipropileno y 20 g del car-

325312 25 MA



bonato cálcico, fueron iguales a 18.500 y 17.250 kg/cm², respectivamente. Por tanto, el módulo de elasticidad esperado para la mezcla de polipropileno y ambas cargas era de 22.150 kg/cm².

5 En consecuencia, el aumento del módulo de elasticidad de la composición cargada, obtenido según la invención, fué el doble del esperado, gracias al efecto sinérgico ejercido por la presencia de ambas cargas en el polipropileno.

10 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el 9 de Abril de 1965, bajo el número 65-04599, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

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 1ª.- Un procedimiento para la preparación de una poliolefin^a cargada, en el cual una poliolefin^a es cargada con al menos dos cargas al menos una de las cuales es fibrosa, y al menos una de las cuales es pulverulenta de refuerzo e inorgánica, en tal relación que la poliolefin^a cargada contiene 50-90% en peso de poliolefin^a.

 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la carga fibrosa es una sustancia fibrosa inorgánica.

25 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2, en el cual la carga fibrosa es un material fibroso que contiene sí-



licio y oxígeno.

4^a.- Un procedimiento según la reivindicación 3, en el cual la carga fibrosa es un amianto.

5 5^a.- Un procedimiento según la reivindicación 4, en el cual el amianto es un amianto anfibólico.

6^a.- Un procedimiento según la reivindicación 5, en el cual el amianto anfibólico es antofilita.

7^a.- Un procedimiento según la reivindicación 2, en el cual la carga fibrosa es una fibra de vidrio.

10 8^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la carga fibrosa es una sustancia fibrosa orgánica.

9^a.- Un procedimiento según la reivindicación 8, en el cual la carga fibrosa es una poliamida fibrosa.

15 10^a.- Un procedimiento según la reivindicación 8, en el cual la carga fibrosa es un poliéster fibroso.

11^a.- Un procedimiento según la reivindicación 8, en el cual la carga fibrosa es rayon.

20 12^a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el cual la carga inorgánica de refuerzo pulverulenta es un carbonato cálcico reducido a polvo.

13^a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el cual la carga inorgánica de refuerzo pulverulenta es un material reducido a polvo que contiene silicio y oxígeno.

25 14^a.- Un procedimiento según la reivindicación 13, en el cual la carga inorgánica de refuerzo pulverulenta es un silicato reducido a polvo.

30 15^a.- Un procedimiento según la reivindicación 14, en el cual la carga inorgánica de refuerzo pulverulenta es un talco reducido a polvo.

325312

25



16º.- Un procedimiento según la reivindicación 14, en el cual la carga inorgánica de refuerzo pulverulenta es amianto molido.

5 17º.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el cual la poliolefina cargada contiene 50-80% en peso, basado sobre la composición total, de una poliolefina.

10 18º.- Un procedimiento según la reivindicación 17, en el cual la poliolefina cargada contiene 60-75% en peso de la poliolefina.

19º.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en el cual la relación en peso de la carga fibrosa a la carga inorgánica de refuerzo pulverulenta está entre 5:1 y 1:5.

15 20º.- Un procedimiento según la reivindicación 19, en el cual la relación en peso de la carga fibrosa a la carga inorgánica de refuerzo pulverulenta está entre 3:1 y 1:3.

25 21.- Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque la poliolefina es una poli-alfa-olefina.

22º.- Un procedimiento según la reivindicación 21, en el cual la poli-alfa-olefina es polietileno o un copolímero de etileno.

25 23º.- Un procedimiento según la reivindicación 21, en el cual la poli-alfa-olefina es un polietileno con un peso específico de por encima de 0,935 g/cm³.

24º.- Un procedimiento para la preparación de una poliolefina cargada.

25 M



325312

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

Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 MAY. 1966

P.A.

Alberto de Eizaburu
Por Poder,

AVS. M O