



ESPAÑA

10	ES	11	456476	16	AI
21		22	3-3-77		

PATENTE DE INVENCION

P. - 64.764

HA Patente
OZ 76 017

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	P 26 08 898.2		4-3-76		Rep. Fed. Al.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08K, C08L		

54	TITULO DE LA INVENCION
	"PROCEDIMIENTO PARA EL REFUERZO DE MASAS QUE CONTIENEN POLI (FLUORURO DE VINILIDENO) CON AYUDA DE FIBRAS DE VIDRIO"

71	SOLICITANTE (S)
	DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Troisdorf, Bez. Köln, República Federal Alemana

72	INVENTOR (ES)
	Dr. Ernst-Joachim Stark, Peter Vanhaiden y Dr. Herbert Klin- kenberg

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

1 Es objeto de la presente invención, un procedi-
miento para el refuerzo de masas de moldeo reforzadas, que
contienen poli(fluoruro de vinilideno), las cuales pueden
ser transformadas por configuración o moldeo termoplástico.

5 Es sabido que el poli(fluoruro de vinilideno)
(PVDF), debido a su resistencia a los productos químicos
y a su estabilidad térmica, se utiliza en creciente medi-
da en instalaciones químicas y en la construcción de apa-
ratos químicos. Asimismo, los buenos valores mecánicos
10 del PVDF sin reforzar proporcionan a este material las -
condiciones previas para la mencionada finalidad de em-
pleo.

 A pesar de estas condiciones previas de parti-
da, muy favorables, existen sectores de empleo para el -
15 PVDF, en los que debe mejorarse aún más la resistencia -
mecánica, especialmente en el caso de solicitaciones de
temperatura. Una mejora de estas propiedades, por ejem-
plo del módulo de elasticidad (módulo E) o de la estabili-
dad dimensional frente al calor, hace posible además tam-
20 bién el empleo de menores cantidades de este material en
los mismos sectores de utilización, sin menoscabo de re-
sistencia.

 La capacidad del PVDF de admitir solicitacio-
nes mecánicas a temperaturas por encima de 100°C no es
25 suficiente para muchos casos de utilización, de manera tal
que es deseable mejorar también estas propiedades a este
respecto.

 También es sabido ya mejorar las propiedades
mecánicas de materiales termoplásticos incorporando en és-
30 vos materiales fibrosos, especialmente fibras de vidrio.

1 La incorporación de estos aditivos reforzantes y la trans-
formación ulterior de las masas de moldeo reforzadas con
ellos, tiene lugar sin problemas en los materiales termo-
plásticos conocidos. Así, por ejemplo, las masas de mol-
5 deo que contienen PCV, poliésteres, poliamidas y también
copolímeros de etileno y tetrafluoroetileno (PTFE), son
compatibles con fibras de vidrio, y pueden ser extruidas
o moldeadas por inyección, junto con fibras de vidrio de
cualquier composición, en las máquinas transformadoras co-
10 nocidas.

En contraposición con esto, el PVDF es incompati-
ble con las fibras de vidrio usuales empleadas en el re-
fuerzo de materiales sintéticos, en las condiciones térmi-
cas y mecánicas de la incorporación y de la conformación
15 termoplásticas. Esto se manifiesta en que al incorporar
fibras de vidrio usuales en el comercio en los extrusores
conocidos para ello, tienen lugar, según la composición
de los vidrios, descomposiciones más o menos considerables
del PVDF, en las que se libera fluoruro de hidrógeno gaseo-
20 so, que puede provocar correspondientes consecuencias no-
civas para la salud; o las descomposiciones conducen, en
el caso más extremo, a la destrucción del extrusor.

Estas desventajas de la incorporación termo-
plástica de fibras de vidrio aparecen también cuando se
25 emplean filamentos de vidrio aprestados o ensimados, de
manera tal que hasta ahora no se había podido explicar la
causa de estas descomposiciones.

Por ello ya se propuso no incorporar fibras
de vidrio por extrusión de masas que contienen PVDF, sino
30 unir las masas de PVDF con tejidos o velos de fibra de -

1 vidrio, por debajo del margen peligroso de temperaturas.

5 Esto puede efectuarse por diversos procedimientos de forrado o revestimiento tales como, por ejemplo, revestimiento a la llama, o por compresión. El PVDF se puede también aplicar sobre los tejidos o velos en forma de una dispersión. La desventaja de estos procedimientos reside en que éstos requieren mucho trabajo, y en que los productos obtenidos no pueden ser transformados ulteriormente de manera termoplástica, para obtener cualesquiera piezas
10 moldeadas.

Existía pues la misión de encontrar un material fibroso con el que se pudiera reforzar el PVDF, sin que aparecieran las desventajas arriba mencionadas. Existía, además, la misión de encontrar masas reforzadas de PVDF, que
15 pudieran transformarse ulteriormente por configuración termoplástica.

Cumplimentando esta misión, se ha encontrado ahora un procedimiento para el refuerzo de masas que contienen PVDF con ayuda de fibras de vidrio que se caracteriza por el
20 hecho de que en una masa fundida que contiene PVDF se incorporan fibras de vidrio que consisten en un vidrio que contiene entre 10 y 28% en peso de óxidos básicos y hasta 6% de óxido de boro, pudiendo ser la cantidad del óxido de boro, como máximo, el doble de grande que la cantidad de óxidos
25 de metales alcalinos contenidos en los óxidos básicos.

Se ha puesto de manifiesto, sorprendentemente, que fibras de vidrio constituidas por un vidrio dentro de la composición reivindicada, son compatibles con PVDF. Estas masas pueden ser transformadas ulteriormente en máquinas
30 de moldeo por inyección o en extrusoras, para obtener piezas moldeadas de cualquier forma.

1 De acuerdo con la invención, han de entenderse
por la expresión "óxidos básicos" los óxidos de los ele-
mentos de los grupos principales primero y segundo del sis-
tema periódico. En tal caso los cationes de estos óxidos
5 no han de presentarse imprescindiblemente en forma de óxi-
dos, sino que pueden también estar combinados de otro mo-
do con los restantes componentes del vidrio. El contenido
indicado resulta como un contenido meramente de cálculo.

10 Entre los óxidos de metales alcalinos deben en-
tenderse, igualmente de manera meramente de cálculo, los
óxidos de los metales alcalinos, principalmente de sodio
y de potasio.

15 El contenido de los restantes cationes en los
vidrios, no desempeña prácticamente ningún papel desde
el punto de vista de la compatibilidad frente a PVDF. Los
vidrios pueden contener también, perfectamente, óxido de
plomo hasta en 36%, sin que sea afectada la compatibili-
dad frente a PVDF, si el contenido de óxidos básicos, óxi-
dos de metales alcalinos y óxido de boro se encuentra en
20 los límites indicados.

Puesto que por las razones arriba mencionadas
es demasiado peligroso ensayar directamente mezclas de
fibras de vidrio y PVDF de comportamiento desconocido, me-
diante transformación de acuerdo con la práctica real, en
25 instalaciones de plastificación de husillo o de pistón,
hubo que seguir un camino para determinar la compatibili-
dad relativa de los componentes entre sí, mediante un mi-
croensayo exento de peligro. Se ha comprobado que, para
esto, es adecuado el análisis termogravimétrico (TGA). En
30 este método de investigación, se determina, la pérdida de

1 peso de pequeñas probetas en función de la temperatura y
de la duración. Esta pérdida de peso sirve de medida pa-
ra la estabilidad térmica.

5 Se ha comprobado en tal caso que se puede
contar con una aptitud para la transformación termoplás-
tica exenta de peligros, cuando la pérdida de peso no so-
brepasa un determinado límite. Las condiciones para una
compatibilidad son las siguientes:

10 1. Para un ritmo de calentamiento constante
de 8°C por minuto, el material no debe tener ninguna pér-
dida de peso hasta 300°C.

2. Al continuar el calentamiento, ha de apa-
recer una pérdida de peso de 1% sólo a temperaturas supe-
riores a 350°C.

15 3. Al calentar con un ritmo de calentamiento
constante de 8°C por minuto hasta 350°C, la pérdida de pe-
so total permisible al cabo de 15 minutos a 350°C, ha de
ascender como máximo a 5%, para el caso de la pérdida de
20 peso incipiente en el margen de temperaturas entre 300 y
350°C.; para el caso de que aparezca descomposición sólo
en la fase isotérmica a 350°C, la pérdida de peso al cabo
de 15 minutos a 350°C, ha de ascender como máximo a 15%.

25 Los vidrios de acuerdo con la invención sa-
tisfacen por lo menos una de estas condiciones, como se
desprende de los ejemplos que se mencionan más abajo.

Los datos de análisis de los vidrios se ba-
san en el análisis espectral óptico (AEO) de muestras en
polvo, inflamadas en el arco eléctrico.

30 Las cantidades de los hilos de vidrio que
pueden incorporarse en las masas de PVDF se encuentran

1 entre 20 y 40% en peso. Evidentemente, pueden incorporarse
se también cantidades menores, pero entonces no es tan gran
de el refuerzo mecánico. La longitud de los hilos es la
misma que se emplea también para el refuerzo con fibras de
5 vidrio de otros materiales termoplásticos. En general, se
encuentra entre 0,5 y 6 mm.

Por masas que contienen PVDF han de entenderse,
de acuerdo con la invención, tanto PVDF como también copo-
límeros a base de fluoruro de vinilideno y de otros compues-
10 tos vinílicos (por ejemplo con acetato de vinilo) o compo-
siciones. Como ejemplo de una composición se puede mencio-
nar una mezcla de PVDF y poliacrilato, por ejemplo, poli(ma-
tacrilato de metilo).

La incorporación de las fibras de vidrio se efectúa
15 según el invento de modo que éstas se mezclan de ante-
mano con un polvo que contiene PVDF, a temperaturas inferior-
es a la temperatura de reblandecimiento del polvo, y a con-
tinuación se funde el polvo, en una máquina de moldeo por
inyección, en el mezclador de rodillos o, en un procedimien-
20 to de granulación, por ejemplo, en un extrusor. Las fibras
de vidrio deberán emplearse ensimadas o aprestadas con un
agente inductor de adherencia en sí conocido. Como tales
agentes inductores de adherencia son especialmente bien ade-
cuados en el caso presente, silanos con funciones orgánicas
25 (organofuncionales) tales como, por ejemplo, aminoalcohol-
trialcoxisilanos.

En la siguiente tabla 1 se indica la composición
de diversos vidrios, teniendo los vidrios 2 a 5 una compo-
sición de acuerdo con la invención, mientras que los vi-
30 drios 1 y 6 a 9 sirven para fines de comparación.

1 Mezclas de estos vidrios con PVDF (10 partes en
peso de fibras de vidrio y 90 partes en peso de PVDF) se
sometieron a un análisis termogravimétrico. Los resulta-
dos de estas investigaciones termogravimétricas se exponen
5 en la siguiente tabla 2. La cantidad ponderal de las mez-
clas estudiadas se encontraba entre 30 y 100 mg. El calen-
tamiento se efectuó siempre con un ritmo de calentamiento
de 8°C por minuto.

10 Los hilos de vidrio correspondientes a los nú-
meros 2 a 5 de la tabla 1 se cortaron en forma de fibras
de una longitud de 3 a 6 mm. De estos hilos se mezclaron
30 partes en peso de un PVDF en forma de polvo, y la mez-
cla obtenida se extruyó en forma de cordones. Los cordo-
nes obtenidos se cortaron en forma de granulados.

15 A partir de los granulados se produjeron piezas
moldeadas por inyección en forma de placas de ensayo de 4
mm de espesor. Estas placas de ensayo sirvieron como ma-
terial de partida para cuerpos de ensayo o probetas, con
las que se realizaron las mediciones físicas indicadas en
20 la tabla 3. En las probetas obtenidas, la longitud media
de las fibras de vidrio era como máximo de 0,4 mm.

25 La resistencia a la rotura mencionada en la ta-
bla 3 se midió de acuerdo con la norma DIN 53.455. El mó-
dulo de elasticidad se determinó de acuerdo con la norma
DIN 53 457, y la dureza a la penetración de una bola se
determinó de acuerdo con la norma DIN 53 456, procedimien-
to Hc.

30 25 20 15 10 5 1

TABLA 1
Composición química de los vidrios

№ %	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	65	82	66	78	60	65	62	61	68
Al ₂ O ₃	13,5	4	21	15	4,8	12	12,5	13,5	12
CaO	14	8	5,6	Trazas	9,3	15,5	20	20,5	15,5
MgO	0,8	3	8	12	3,5	4,5	0,5	2,1	0,6
Na ₂ O	Trazas	3	Trazas	Trazas	15,0	0,7	0,3	-	0,3
K ₂ O	-	-	-	-	-	-	0,6	-	-
B ₂ O ₃	9	5,6	0	0	2,1	5,8	5,8	7	8,2

30 25 20 15 10 5 1

TABLA 2
Ensayos termogravimétricos

Vidrio Nº	% de pérdida de peso		1% de pérdida de peso aparecida después del calentamiento hasta (\pm C)	Compatibilidad con el PVDF
	Después de calenta- miento hasta 350 \pm C	Después de calenta- miento y mantenimien- to a 350 \pm C durante 15 minutos		
1	9,9 (desde 295°C)	21	341	incompatible
2	2,7 (desde 345°C)	30	355	compatible
3	0,3 (desde 330°C)	5	375	compatible
4	0,3 (desde 325°C)	5	367	compatible
5	0	27	353	compatible
6	30 (desde 323°C)	46	317	incompatible
7	8 (desde 326°C)	23	333	incompatible
8	27 (desde 320°C)	40	327	incompatible
9	24 (desde 323°C)	39	327	incompatible

30 25 20 15 10 5 1

TABLA 3

Propiedades mecánicas de PVDF sin reforzar (MFI 20) y de PVDF (MFI 20) reforzado con 30% de fibras de vidrio.

	Resistencia a la rotura (N/mm ²)	Módulo E (Ensayo de tracción) (N/mm ²)	Dureza a la penetración de una bola, al cabo de 30 segundos (N/mm ²)	Estabilidad dimensional en caliente ISOR 75 A (K)
Sin reforzar	40	1800	100	365
Reforzada con <u>2</u>	54	4500	128	392
Reforzada con <u>3</u>	56	4800	127	394
Reforzada con <u>4</u>	62	4900	129	394
Reforzada con <u>5</u>	50	3800	122	388
	DIN 53 455	DIN 53 457	DIN 53 456 Procedimiento Hc	

REIVINDICACIONES

1
5
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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10
1ª.- Procedimiento para el refuerzo de masas que contienen poli(fluoruro de vinilideno) con ayuda de fibras de vidrio, caracterizado porque en una masa fundida que contiene poli(fluoruro de vinilideno) se incorporan fibras de vidrio que consisten en un vidrio que contiene entre 10 y 28% en peso de óxidos básicos y hasta 6% en peso de óxido de boro, pudiendo constituir la cantidad del óxido de boro, como máximo, el doble de la cantidad de los óxidos de metal alcalino contenidos en los óxidos básicos.

15
20
2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque las fibras de vidrio se mezclan de antemano con un polvo que contiene poli(fluoruro de vinilideno), a temperaturas inferiores a la temperatura de reblandecimiento del polvo, y a continuación se funde el polvo.

25
3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizado porque la fusión se efectúa en un mezclador de rodillos.

30
4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizado porque la fusión se efectúa en un extrusor.

1
5
10
15
20
25
30

5ª.- Procedimiento para el refuerzo de masas que contienen poli(fluoruro de vinilideno) con ayuda de fibras de vidrio.

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

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

Madrid, 03.MAR.1977

P.A.

Alberto de Alzaburu
For Pedro 