

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO 461042	(10) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 27 JUL 1977	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO P 26 34 537-9			(32) FECHA 31-julio-1.976	(33) PAIS Alemania
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL B29C	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA		
(64) TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE CUERPOS MOLDEADOS A PARTIR DE POLIOLEFINAS DE UNOS PESOS MOLECULARES HASTA 1 MILLON".-				
(71) SOLICITANTE (S) la firma: RUHRCHEMIE, AKTIENGESELLSCHAFT.				
DOMICILIO DEL SOLICITANTE OBERHAUSEN (Rep.Fed.Alemana).-				
(72) INVENTOR (ES) D.Josef Berzen y Johannes Theyssen.				
(73) TITULAR (ES) la firma: RUHRCHEMIE, AKTIENGESELLSCHAFT.-				
(74) REPRESENTANTE M.V.DE LA TORRE.-				

Memoria Descriptiva-

El presente invento se refiere a un procedimiento - para la fabricación de cuerpos perfilados, a partir de polime-
rizados pulverulentos de etileno o de copolimerizados de eti-
5 leno y de α -olefinas con 3 á 10 átomos de carbono y con -
unos pesos moleculares de 1 millón como mínimo.

Las poliolefinas, especialmente el polietileno, con pesos moleculares superiores a 1 millón y densidades entre 0,92 y 0,96 gr./ c.c., son conocidas, en forma de homopolimeri-
10 zados y copolimerizados, desde hace algún tiempo. Sobre la ba-
se de sus propiedades específicas, tales como buen comporta-
miento deslizando, escaso desgaste, tenacidad extrema y excelente estabilidad a los disolventes y productos químicos co-
rrrosivos, las piezas perfiladas producidas a partir de tales-
15 polimerizados, se han acreditado perfectamente en diversos -
sectores de la técnica. Como consecuencia de su notable tole-
rabilidad epidérmica y de su indiferencia fisiológica, las po-
liolefinas de elevado número de moléculas están indicadas pa-
ra la fabricación de prótesis y aparatos de apoyo, así como -
20 materiales para implantaciones en cirugía ósea.

A las excelentes propiedades químicas y físicas a los polimerizados de olefinas, con pesos moleculares superiores a 1 millón, se oponen considerables dificultades para su-
elaboración. En contraposición a lo que sucede con las poliole-
25 finas de escaso número de moléculas, los productos de eleva-
do número de moléculas, como consecuencia de su viscosidad a-
la fusión extraordinariamente elevada, únicamente pueden elab-
orarse en prensas y en extrusoras de husillo o de piston-
es. La elaboración en prensa y por extrusión, suministra úni-
30 camente semiproductos, a partir de los cuales pueden fabricar

se las piezas perfiladas deseadas, con arranque de virutas.

Un procedimiento para fabricar objetos macizos, a partir del polvo de polietileno, con un número ultraelevado de moléculas, se describe en la patente DT-OS 2.425.396. En este caso, se parte de un material pulverulento que presenta partículas de menos de 100 μ de tamaño medio, con una función de distribución de menos de 0,80. El polvo se comprime con una presión de, por lo menos, 140 kg/cm^2 , a una temperatura por debajo del punto de fusión cristalina, para formar un tocho sólido. Después de suprimir la presión, se aglutina dicho tocho a una temperatura superior a la del punto de fusión cristalina. Como quiera que el polietileno de número de moléculas ultra-alto contiene generalmente partículas de más de 100 μ luego del proceso de polimerización, en este caso, es necesario que el material de partida alcance el tamaño necesario de las partículas, mediante la adopción de las medidas correspondientes, como por ejemplo, por multuración. Otro inconveniente del mismo sistema de trabajo conocido, es el que las piezas perfiladas no se plastifican de manera homogénea y durante el proceso de aglutinación experimentan una dilatación que depende de la temperatura. Este fenómeno se atribuye al hecho de que el tocho o pieza preconformada se aglutina fuera del molde y, como consecuencia, las propiedades físicas no son reproducibles y difieren considerablemente. Además, no se garantiza una rigurosa estabilidad dimensional de las piezas preconformadas. Por consiguiente, era necesario evitar los inconvenientes señalados alcanzados por la técnica y poner a punto un procedimiento que permitiera, especialmente, fabricar piezas perfiladas, a partir de polimerizados pulverulentos y de elevado número de moléculas, de olefinas, de una manera-

sencilla, y teniendo en cuenta que debían cumplir también elevados requisitos en cuanto a calidad.

Sorprendentemente este problema se ha resuelto por un procedimiento de fabricación de piezas moldeadas, a partir de poliolefinas con unos pesos moleculares de 1 millón, como
5 mínimo, cargando un polimerizado pulverulento de etileno o copolimerizado de etileno o copolimerizado de etileno y alfa olefinas con 3 a 10 átomos de carbono, en un molde cerrado por un punzón, en atmósfera de gas inerte a 150-250°C, preferentemente a 190-210°C, convirtiéndole al estado gumi-elástico, comprimiendo inmediatamente después en el molde a unas presiones de 2,5 a 25 N/mm², en una primera fase de dos minutos, por lo menos, y después, a presiones de 40 a 100 N/mm², en una segunda fase, por lo menos durante un minuto y acto
10 seguido, dejando enfriar a la pieza conformada en el molde y sin presión.

El nuevo procedimiento permite fabricar las piezas más diferentes, tales como varillas, cilindros, perfiles de forma discrecional y perfiles huecos, así como otros cuerpos moldeados, tales como ruedas dentadas.
20

El procedimiento objeto de la invención está especialmente indicado para la elaboración de polietileno pulverulento de elevado número de moléculas; pero con el mismo excelente resultado pueden emplearse también copolimerizados de etileno de elevado número de moléculas con C₃ a C₁₀ olefinas. Generalmente, estos copolimerizados contienen, además de etileno, hasta un 5% de una α -olefina elevada, de cuya importancia hay que mencionar especialmente, propeno, hepteno (1), penteno (1), hexeno (1), 3-metilbuteno (1) y 4-metil
25 penteno (1). El peso molecular del homopolimerizado y del co
30

polimerizado asciende, como mínimo a 1 millón y, especialmente, a más de 3,5 millones.

La obtención del homopolimerizado o del copolimerizado del etileno con un peso mínimo molecular de 1 millón, se efectúa, por los procedimientos conocidos, a baja presión. En 5
tán indicados, por ejemplo, el proceso Ziegler, en el que se utilizan como catalizadores compuestos de los metales de transición de los grupos 4 a 6 del sistema periódico de elementos en baja fase de oxidación junto con compuestos metalorgánicos de los elementos de los grupos 1 a 3 del sistema periódico. Según otro procedimiento (véase la patente norteamericana 3.051.993) se obtiene polietileno de elevado número de moléculas, a partir de etileno exento de agua y de oxígeno en la fase gaseosa en presencia de catalizadores portadores que contienen óxido de cromo y alquilo metálico. 15

El peso molecular característico del material de carga, se determina por medición viscosimétrica. Una descripción de este método la encontramos, por ejemplo, en el trabajo de Elliot, Horowitz y Hoodock, aparecido en el Journal of Applied Polymer Science, vol. 14 2947-2963, 1970. Tiene una 20
importancia especial el hecho de que, de acuerdo con el procedimiento del invento, las poliolefinas pueden elaborarse en la forma en que se presentan en la síntesis. Tales poliolefinas, tienen, generalmente, un tamaño de grano de 60 a 500 μ aproximadamente, con una proporción principal de partículas de aproximadamente 100 μ . Los pesos de carga de las poliolefinas pulverulentas oscilan entre 200 y 500 gr./l. 25

El nuevo procedimiento puede llevarse a cabo de una manera muy sencilla. El polimerizado pulverulento de olefina se carga en un molde de forma discrecional, que se cierra, sin 30

ajustar, con un punzón o cuño en forma no hermética. Este punzón ejerce sobre el polvo únicamente una escasa presión de menos de $0,01 \text{ N/mm}^2$. Acto seguido, se coloca el molde en un dispositivo adecuado, como por ejemplo, en un horno eléctrico y se calienta a una temperatura de 150 a 250°C, preferentemente de 190 a 210°C. Esta temperatura es superior a la del punto de fusión de los cristales e inferior a la temperatura de descomposición del polimerizado de olefina. El calentamiento del material de partida, debe llevarse a cabo con una estricta exclusión de oxígeno, para evitar una influencia perjudicial oxidante sobre el polimerizado. Por consiguiente, se trabaja en una atmósfera de gas inerte, por ejemplo, en presencia de nitrógeno. La duración del calentamiento varía con la magnitud de la carga pulverulenta de poliolefina, pero como mínimo, debe ser de dos horas. Con el calentamiento, la poliolefina de elevado número de moléculas, que no tiene punto de fusión alguno, se transforma en un producto en un estado elástico parecido al de la goma. Como consecuencia del peso del punzón suelto, se produce una pequeña compresión de la carga de polvo, así como una considerable desgasificación de la masa del molde.

Después de calentar, el material, elástico como la goma, que se encuentra en el molde, se comprime durante dos minutos, por lo menos a presiones de $2,5$ a 25 N/mm^2 , desprendiéndose los elementos gaseosos todavía contenidos en la poliolefina y produciéndose una aglomeración de las partículas de polvo aglutinadas. Hay que dedicar especial atención al hecho de que el polimerizado se comprime inmediatamente después del proceso de aglutinación, de forma que no tiene lugar ninguna refrigeración esencial y, en consecuencia, el estado elástico

tico puede mantenerse por el calor del molde. Por lo general, el molde acumula tanto calor que no es necesario un calentamiento suplementario.

En relación con el primer escalón de presión, en una segunda etapa se comprime el cuerpo premoldeado, a presiones de 40 a 100 N/mm², por lo menos durante otro minuto. Después, se deja enfriar el cuerpo moldeado a la temperatura ambiente o por debajo de la misma. La duración de la refrigeración se ajustará a las dimensiones del objeto a perfilar y será, como mínimo, de una hora. El cuerpo o pieza, una vez enfriado, queda completamente plastificado y desprovisto de porosidades y puede desmoldearse sin esfuerzo.

El procedimiento inventado permite fabricar, mediante prensado, piezas estables, partiendo directamente de poliolefinas de elevado número de moléculas; es decir, sin mecanizado posterior, con arranque de virutas, con lo que se consigue un considerable ahorro de material. Como la compresión de las piezas preformadas sólo requiere escaso tiempo, se consigue un aprovechamiento considerablemente mejor de la capacidad de prensado. A esto, añádese el hecho de que la compresión de las piezas plastificadas puede llevarse a cabo a la temperatura ambiente. Además del ahorro de energía, resulta especialmente ventajosa la posibilidad de utilizar prensas sencillas es decir, no calentables. También tiene importancia el hecho de que los procesos de calentamiento y refrigeración se efectúan sin presión en contra de lo que sucede con el sistema de prensado usual. El nuevo procedimiento garantiza una elevada proporción de expulsión, merced al empleo de moldes múltiples o a la utilización de procesos de elaboración automáticos. Además, la aglutinación puede llevarse a cabo en

cualquier calentador discrecional que permita mantener unas -
temperaturas entre 150 y 250 °C.

El invento se explica más detalladamente en los ejem-
plos siguientes. La determinación de las propiedades físicas-
5 características de los cuerpos a fabricar, tales como resis-
tencia a la tracción y al desgarramiento y dilatación de des-
garramiento, se efectúa a 23°C, según la norma DIN 53.455 y a
120°C, según Kåding, Brennstoffchemie 49 (1968), pag. 337-
341.

10 Ejemplo 1

Polietileno pulverulento, de elevado número de moléculas, con
un peso molecular viscosimétricamente determinado, de 3,5 mi-
llones, de un peso de descarga de aproximadamente 400 gr/l.,-
una densidad de 0,94 grⁿ c.c., y una proporción principal de-
15 partículas de un tamaño de aproximadamente 100 micras.

Doscientos gr. de este polvo se echan en un molde -
redondo (de 150 mm. de diámetro), se apisonan con un punzón -
que se ajusta perfectamente al molde y se calientan durante -
dos horas en un horno eléctrico a 200°C en atmósfera de nitró-
20 geno. Directamente encima se apisonan los gránulos pulverulen-
tos aglutinados con una prensa hidráulica no calentada durante
2 minutos a 5 N/mm² y después durante otros 3 minutos, a 40 -
N/mm². Acto seguido, se deja enfriar sin presión durante una-
hora y se desmoldea la pieza terminada, de 10 mm. de grosor,-
25 a una temperatura de 70°C aproximadamente. La pieza perfilada
posee las siguientes propiedades físicas:

		<u>Procedimiento de medida:</u>
Densidad:	0,937 gr/c.c.	DIN 53.479
30 Prueba escleromé- trica	39 N/mm ²	DIN 53.456

	Resistencia a la tracción	22 N/mm ²	
	Resistencia al desgarre	a 23°C 38 N/mm ²	DIN 54.455-
	Dilatación de desgarre	450 %	
	Resistencia a la tracción	37 N/mm ²	
5	Resistencia al desgarre	a 120°C 15,0 N/mm ²	
	Dilatación de desgarre	625 %	

Un incremento de la presión durante la segunda fase hasta 100 N/mm² no trae consigo variación alguna de las propiedades antes enumeradas.

10 Ejemplo 2

Se transforma polietileno pulverulento de elevado número de moléculas con un peso molecular de 3,5 millones, un peso de descarga de 200 gr./l aproximadamente, una densidad de 0,94 gr/ c.c. y una distribución del grano que presenta un máximo con partículas de 100 u de diámetro, de acuerdo con las prescripciones del ejemplo 1.

			<u>Procedimiento de medida:</u>
	Densidad	0,936 gr/c.c.	DIN 53.479
	Prueba esclerométrica	40 N/mm ²	DIN 53.456
20	Resistencia a la tracción	25 N/mm ²	
	Resistencia al desgarre	a 23°C 38 N/mm ²	DIN 53.455
	Dilatación de desgarre	322 %	
	Resistencia a la tracción	3,7 N/mm ²	
	Resistencia al desgarre	a 120°C 16,0 N/mm ²	
25	Dilatación de desgarre	631	

Ejemplo 3

En la forma indicada en el ejemplo 1 se comprime un polietileno de elevado número de moléculas y especialmente fino, cuya parte principal del grano tiene menos de 100 μ.

30	Densidad	0,936 gr/c.c.	<u>Procedimiento de medida</u> DIN 53.479
----	----------	---------------	--

	Prueba esclerométrica	39	N/mm ²	DIN 53.456
	Resistencia a la tracción	}	21 N/mm ² a 23°C 49 N/mm ²	DIN 53.455
	Resistencia al desgarre			
	Dilatación de desgarre	686	%	
5	Resistencia a la tracción	}	3,6 N/mm ² a 120°C 15,0 N/mm ²	
	Resistencia al desgarre			
	Dilatación de desgarre	691	%	

Ejemplo 4

Se comprime copolimerizado de etileno-hexano con 0,2 % en peso del hexano por el procedimiento descrito en el ejemplo 1. La placa, de 14 mm. de grosor, presenta las siguientes propiedades:

				<u>Procedimiento de medida:</u>
	Densidad	0,934	gr/cm ²	DIN 53.479
15	Prueba esclerométrica	35	N/mm ²	DIN 53.456
	Resistencia a la tracción	}	21 N/mm ² a 23°C 46 N/mm ²	DIN 53.455
	Resistencia al desgarre			
	Dilatación de desgarre	705	%	
	Resistencia a la tracción	}	3,5 N/mm ² a 120°C 19,0 N/mm ²	
20	Resistencia al desgarre			
	Dilatación de desgarre	738	%	

Tenacidad a la persuasión sobre material entallado - 145 mJ/mm² (entalladura de 15°) DIN 53.453

Ejemplo 5

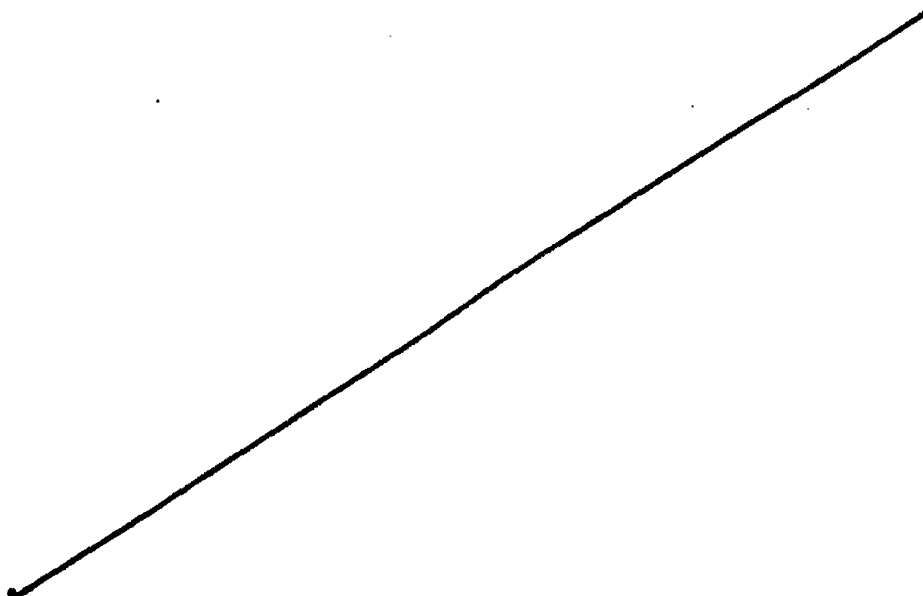
Se colocan 500 gr. de polietileno en polvo de elevado número de moléculas con las mismas propiedades que el utilizado en el ejemplo 1 en un molde redondo de 150 mm. de diámetro y se apisona con un punzón ajustado al molde. A un tiempo de aglutinación de 5 horas en una atmósfera de nitrógeno, sigue en la primera fase de compresión una compresión de 4 -

minutos a 5 N/mm^2 y en la segunda fase de presión, una nueva-compresión de 1 minuto a 40 N/mm^2 . Acto seguido, se enfría sin presión durante 1 hora.

La pieza perfilada, de 35 mm. de grosor, posee las siguientes propiedades físicas:

		<u>Procedimiento de medida.</u>
	Densidad	0,938 gr/c.c. DIN 53.479
	Prueba esclerométrica	41 N/mm^2 DIN 53.456
10	Resistencia a la tracción	21 N/mm^2
	Resistencia al desgarre	a 23°C 38 N/mm^2 DIN 53.455
	Dilatación de desgarre	507
	Resistencia a la tracción	3,8 N/mm^2
	Resistencia al desgarre	A 120°C 18,0 N/mm^2
15	Dilatación de desgarre	740

Tenacidad a la percusión sobre material entallado - 156 mJ/mm^2 (entalladura de 15°). DIN 53.453



-REIVINDICACIONES-

- 18.- Procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados a partir de poliolefinas de unos pesos moleculares hasta 1 millón, caracterizados porque el polimerizado pulverulento del etileno o el copolimerizado de etileno y α -olefinas con 3 a 10 átomos de carbono, se carga en un molde cerrado, pero no encajado con un punzón, se transforma en una atmósfera de gas inerte a 150-250°C, preferentemente a 190-210°C, en estado gummi-elástico, se somete inmediatamente después, en el molde, a presiones de 2,5 a 25 N/mm² en una primera fase durante 2 minutos por lo menos, después, se comprime, a presiones de 40 a 100 N/mm², en una segunda fase, durante 1 minuto, por lo menos y, acto seguido se deja enfriar sin presión, en el molde, la pieza moldeada.
- 15 29.- Procedimiento, según reivindicación 1, caracterizado por que en la primera fase de presión, se emplean presiones de 5- a 10 N/mm² y en la segunda fase, se utilizan presiones de 40- a 60 N/mm².
- 30.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la primera fase de presión, se emplean unos tiempos de 4 minutos y en la segunda fase. 1 minuto.
- 20 41.- "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE CUERPOS MOLDEADOS-A PARTIR DE POLIOLEFINAS DE UNOS PESOS MOLECULARES HASTA 1 MILLON".-

Consta la presente memoria descriptiva de doce hojas numeradas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, 27 Julio 1977

M. V. DE LA TORRE

Emilio García Arceaga