



ESPAÑA

⑩ ES	⑪ NUMERO	⑬ A1
	⑫ 467.332	
	⑭ FECHA DE PRESENTACION	
	27-2-78	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

①⑥ PRIORIDADES:	①⑦ FECHA	①⑧ PAIS
①⑦ NUMERO		
77/06029	28-2-77	Francia

①④ FECHA DE PUBLICIDAD	①⑤ CLASIFICACION INTERNACIONAL	①② PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08L; B29J//B65D	

①③ TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA LA TERMOCONFORMACION DE HOJAS O PLACAS A BASE DE POLIMERO TERMOPLASTICO Y MATERIAS FIBROSAS VEGETALES"

①① SOLICITANTE (S)
SOLVAY & CIE
S. 77/1

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
rue du Prince Albert, 33, B-1050 Bruselas, Bélgica

①② INVENTOR (ES)
Michel Dereppe y Jean Leva

①③ TITULAR (ES)

①④ REPRESENTANTE
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ
(P.- 67.913)

1 La presente invención se refiere a un procedimiento para la termocoformación de hojas o placas a partir de composiciones moldeables a base de polímero termoplástico y de materias fibrosas vegetales.

5 Se conocen ya composiciones moldeables a base de polímeros termoplásticos y de materias fibrosas vegetales tales como el polvo de madera.

10 Se sabe también que los artículos moldeados a partir de estas composiciones presentan propiedades ventajosas, por ejemplo una resistencia satisfactoria al choque y una rigidez satisfactoria en el caso de las composiciones a base de homopolímeros del propileno y de madera (F.L. SOULE y H.E. HENDRICKSON, FOREST PRODUCTS JOURNAL, vol. 16, págs. 15 17-22, 1966; solicitud de patente alemana 1769178 a nombre de B.A.S.F.) o una buena resistencia al choque y a la humedad en el caso de las composiciones a base de polietileno y de madera (patente alemana 1241981, a nombre de RUHRCHEMIE).

20 Sin embargo, estas composiciones presentan en sí mismas el grave inconveniente de ser difíciles de utilizar y de conformar por las técnicas tradicionales.

25 Así, se ha constatado, en el curso de la utilización por las técnicas de inyección, que la inyectabilidad de estas composiciones era mediocre y que las temperaturas elevadas necesarias implicaban a menudo su degradación.

Por otra parte, una salida importante de estas composiciones es la fabricación de objeto conformados a partir de hojas o de placas extruidas o calandradas. Ahora bien, cuando se procede al calandrado de estas composiciones, se

5 observa una tendencia al pegado de las hojas sobre los cilindros calientes. Además, se encuentran grandes dificultades en el curso de la conformación de estas hojas, en particular para plegarlas, engraparlas, etc; en fin, la mayor parte del tiempo, cuando se procede a un termoconformado a presión inferior a la atmosférica, este último debe ir asistido por un contramolde macho y el aspecto final de los artículos termoconformados deja mucho que desear, a pesar de ello.

10 La Sociedad Solicitante ha encontrado ahora composiciones moldeables a base de polímeros termoplásticos y de materias fibrosas vegetales que no presentan ya estos inconvenientes y que conducen a artículos moldeados de resistencia al choque todavía mejorada.

15 La presente invención se refiere, por tanto, a composiciones moldeables a base de polímero termoplástico y de materias fibrosas vegetales que contienen además un elastómero sintético.

20 La utilización de las composiciones según la invención para la transformación en hojas o en placas por calandrado y para el termoformado de objetos a partir de estas hojas o de estas placas constituye otros aspectos de la presente invención.

25 La Sociedad Solicitante ha constatado, en efecto, que la aptitud para el calandrado de estas composiciones es más elevada. Ha constatado también que el termoconformado de hojas obtenidas a partir de las composiciones moldeables de acuerdo con la invención conduce, con una tecnología simplificada, a objetos conformados homogéneos, de espesor uniforme, que tienen un aspecto final atractivo, una mejor resistencia al choque y una rigidez satisfactoria.

30

- Todos los polímeros termoplásticos cuya compatibilidad con fibras vegetales es suficiente son adecuados para la fabricación de composiciones de acuerdo con la presente invención.

5 Como ilustración de los polímeros termoplásticos que son adecuados para esta fabricación, se pueden citar por ejemplo las poliamidas, las poliolefinas, el poliacetal, los policarbonatos, el poliestireno, las resinas vinílicas y las resinas acrílicas. Se prefiere, sin embargo, seleccionar el polímero termoplástico entre las resinas vinílicas y las poliolefinas.

10 Las resinas vinílicas que tienen preferencia son las que resultan de la homopolimerización de monómeros vinílicos clorados, especialmente del cloruro de vinilo, y de la copolimerización de estos monómeros entre ellos o con otros monómeros copolimerizables con ellos. A título de ejemplos de estos copolímeros, se pueden citar los copolímeros de cloruro de vinilo con los ésteres acrílicos tales como el acrilato de metilo, los nitrilos insaturados tales como el acrilonitrilo, los derivados estirénicos y las alfa-olefinas tales como el etileno y el propileno. Son igualmente convenientes los homo- y copolímeros de los poli (acetales vinílicos).

15 Por poliolefinas, se entienden los polímeros termoplásticos resultantes de la homopolimerización de las olefinas con insaturación terminal cuya molécula contiene de 2 a 20 átomos de carbono, especialmente el etileno y el propileno, y de la copolimerización de estas olefinas entre ellas así como con otros monómeros copolimerizables con ellas. Estos otros monómeros copolimerizables pueden ser, por ejemplo, diolefinas tales como el butadieno, el isopreno y los hexadienos.

30 Los copolímeros resultantes pueden ser tanto copo-

límicos estadísticos como copolímeros denominados "de bloques". Estos copolímeros de bloques consisten en sucesiones de segmentos de cadena de longitudes variables. Cada segmento consiste en un homopolímero de una alfa-olefina o en un copolímero estadístico que comprende dos o varios comonomeros tales como se han definido arriba.

Polímeros termoplásticos particularmente preferidos para la realización de las composiciones de acuerdo con la invención son los polietilenos y, más particularmente, los polipropilenos. Estos pueden ser homopolímeros del etileno y del propileno y copolímeros que contienen en total al menos 90% en moles de uno de estos monómeros. Cuando se hace uso de polímeros del etileno, se prefieren los polímeros de densidad elevada, es decir de al menos aproximadamente 0,955. Cuando se hace uso de polímeros del propileno, se seleccionan éstos ventajosamente entre los homopolímeros cuyo índice de fluidez (índice de fluidez por fusión medido según la norma ASTM D 1238 bajo una carga de 2,16 kg a 230°C y expresado en dg/min) está comprendido entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 4, con preferencia entre aproximadamente 1,5 y 3. Polímeros semejantes son ventajosos sobre todo cuando las composiciones de acuerdo con la invención están destinadas a ser calandradas y a continuación termoconformadas. En efecto, en este caso, si el índice de fluidez es demasiado bajo, la composición se desprende de los cilindros de calandrado. Si el índice de fluidez del polímero es demasiado elevado, la aptitud para el termoconformado de la hoja calandrada disminuye. El polímero termoplástico puede utilizarse en una forma cualquiera que permita el mezclado con las fibras vegetales. Con preferencia, aquél está exento de partí-

culas grandes. Puede presentarse en forma de polvo, de partículas, de gránulos, de escamas, de fibras, de desechos triturados, etc.

5 Bajo la denominación de materias fibrosas vegetales, se entienden principalmente las materias lignocelulósicas producidas a partir de madera o de otros vegetales. Se prefiere utilizar materias que proceden de madera de árboles resinosos o de árboles frondosos. Como ilustración de productos procedentes de madera que pueden ser adecuados, se
10 pueden citar, por ejemplo, los productos de pino, de eucalipto, de haya, de roble, de álamo, etc; los resultados más ventajosos, en particular en el plano económico, se obtienen con los productos procedentes de pino.

15 Estas materias vegetales pueden utilizarse en una forma cualquiera. Con preferencia, aquéllas se utilizan en forma de partículas que tienen una dimensión media comprendida entre 0,05 y 1 mm, más específicamente del orden de 0,2 mm, en particular cuando aquéllas se destinan a composiciones para calandrado. Estas partículas de madera se presentan
20 a menudo en forma de polvo de madera o de serrín, cuyo contenido en agua no sobrepasa el 15% en peso.

25 Aunque se prefieran las materias procedentes de madera para la fabricación de las composiciones de acuerdo con la invención, no se excluye en absoluto del marco de la invención la utilización de otras materias fibrosas vegetales tales como la paja, el corcho, el carozo de maíz, las fibras textiles, etc.

30 Las composiciones moldeables de acuerdo con la invención se caracterizan por el hecho de que las mismas contienen además un elastómero sintético. Pueden ser convenientes

tes todos los elastómeros sintéticos, cuya compatibilidad frente a los otros constituyentes de las composiciones según la invención es suficiente. A título de ejemplos de elastómeros utilizables, se pueden citar:

- 5 - los elastómeros que resultan de la homopolimerización de diolefinas conjugadas, tales como el butadieno, de sus derivados sustituidos tales como el isopreno, de sus derivados halogenados tales como el cloropreno y de la copolimerización de estas diolefinas con otros monómeros, tales como el
- 10 estireno, el acrilonitrilo y el isobuteno, por ejemplo;
- los copolímeros de etileno y de ésteres vinílicos, en particular los copolímeros que tienen un contenido de 15 a 35% en peso de acetato de vinilo;
- los copolímeros de etileno y de otra alfa-monoolefina copolimerizable y los terpolímeros del etileno con otra alfa-
- 15 monoolefina y con una diolefina no conjugada, que tienen una estructura esencialmente amorfa;
- las siliconas;
- los polisulfuros;
- 20 - los polietilenos clorado y clorosulfonado;
- los poliuretanos;
- el poliisobuteno; etc.

Los elastómeros sintéticos que tienen la preferen

25 cia para la fabricación de las composiciones de acuerdo con la invención, son los copolímeros, de estructura esencialmente amorfa, del etileno con otra alfa monoolefina copolimerizable y eventualmente con una diolefina no conjugada.

La alfa-monoolefina copolimerizable es con preferencia el propileno. En cuanto a las diolefinas no conjugadas, asociadas a los otros monómeros en los terpolímeros,

30

se seleccionan con preferencia entre:

- las diolefinas alifáticas no conjugadas tales como el pentadieno-1,4, el hexadieno-1,5 y el hexadieno-1,4;

5 - las diolefinas monocíclicas no conjugadas tales como el 4-vinilciclohexeno, el 1,3-divinilciclohexano, el cicloheptadieno-1,4, el ciclooctadieno-1,5;

- las diolefinas alicíclicas no conjugadas que poseen un puente endocíclico tales como el dicitlopentadieno, el norbornadieno, el metilen-norborneno y el etiliden-norborneno.

10 Copolímeros particularmente interesantes como elastómeros sintéticos son aquéllos que contienen entre 10 y 90% y con preferencia entre 20 y 60% en moles de propileno como alfa-olefina copolimerizable.

15 Los elastómeros sintéticos pueden utilizarse en cualquier forma que permita el mezclado con los otros constituyentes de la composición, por ejemplo en forma de polvo, de bolitas, etc.

20 Las cantidades de polímero termoplástico, de materias fibrosas vegetales y de elastómero sintético presentes en las composiciones de acuerdo con la invención no son críticas. Sin embargo, con objeto de asegurar un moldeo y una conformación correctos de estas composiciones, se prefiere incorporar los constituyentes de la composición en las proporciones que se especifican a continuación. El contenido

25 de materias fibrosas vegetales de las composiciones se determina con relación al peso de polímero termoplástico. En general, las composiciones según la invención contienen 30 a 250 partes en peso de materias fibrosas vegetales por cada 100 partes en peso de polímero termoplástico y con preferencia

30 70 a 150 partes por cada 100 partes. Los mejores re-

5 - resultados se obtienen cuando las composiciones contienen un peso aproximadamente igual de polímero termoplástico y de materias fibrosas vegetales. Un exceso de polímero termoplástico es perjudicial para la economía de las composiciones. Un defecto de polímero termoplástico perjudica a la cohesión de las composiciones y hace difícil su utilización por calandrado.

10 El contenido en elastómero sintético de las composiciones se determina con relación al peso total de polímero termoplástico y de materias fibrosas vegetales que están incorporadas en el mismo.

15 Este contenido está comprendido generalmente entre 2 y 15% de este peso total y, con preferencia, entre 3 y 8%. Contenidos elevados dentro de este intervalo mejoran la aptitud para el calandrado. Por el contrario, para el termoconformado de las composiciones, los mejores resultados se han registrado para composiciones que contienen aproximadamente 5% en peso de elastómero sintético con relación al peso total de polímero termoplástico y de materias fibrosas vegetales incorporadas. Las cantidades demasiado altas de elastómero sintético son perjudiciales para la rigidez de los objetos moldeados y conformados a partir de las composiciones de acuerdo con la invención.

25 Las composiciones moldeables muy particularmente preferidas según la invención, para la fabricación de objetos por termoconformado de hojas y de placas comprenden, por tanto, en pesos aproximadamente iguales, un homopolímero del propileno de índice de fluidez comprendido entre aproximadamente 1,5 y 3 y partículas de madera cuya dimensión de las
30 partículas es del orden de 0,2 mm, y aproximadamente 5% en

peso, con relación al peso total de homopolímero y de madera, de un copolímero a base de etileno y que contiene entre 20 y 60% en moles de propileno.

5. La incorporación de las materias fibrosas vegetales y del elastómero sintético al polímero termoplástico no presenta problema particular alguno, y se efectúa, de manera conocida per se, por ejemplo en un mezclador interno, de tornillo, etc.

10 Las composiciones de acuerdo con la invención pueden contener, bien entendido, los aditivos usuales de utilización de los polímeros termoplásticos tales como lubricantes, plastificantes, estabilizantes, pigmentos, etc. Cuando las composiciones según la invención contienen madera, aquellas pueden, bien entendido, contener agentes que neutralizan la acidez de esta última, tales como el silicato de sodio, por ejemplo.

15 Las composiciones de acuerdo con la invención pueden utilizarse según todas las técnicas de moldeo conocidas por extrusión, por calandrado, por inyección, etc. Aquéllas son muy particularmente adecuadas para la conformación de
20 objetos a partir de hojas o de placas. Estas hojas y placas pueden obtenerse de manera conocida per se, por ejemplo por extrusión de masas en forma de morcilla que se prensan en prensas enfriadas, por extrusión a través de hileras planas,
25 y, con preferencia, por calandrado en caliente de las composiciones de acuerdo con la invención.

30 En este último caso, la composición, llevada a una temperatura superior a la temperatura de fusión del polímero termoplástico (más de 165°C en el caso de homopolímeros del propileno) e inferior a la temperatura de combustión

de las materias fibrosas vegetales, en un mezclador interno del tipo Werner o Banbury, es recogida en un mezclador externo de cilindros que transforma las dosis sucesivas de mezcla proporcionadas por el mezclador interno en una banda continua que puede introducirse en la instalación de calandrado por la vía de un transportador de cinta. Las hojas o placas que salen del último cilindro de calandrado, recalentadas a la temperatura antes mencionada, se someten al conformado, directamente o después de su almacenamiento, bien sea bajo presión en moldes fríos o calientes, o bien por termoconformado a presión inferior a la atmosférica.

La Sociedad Solicitante ha constatado con sorpresa que la incorporación del elastómero sintético a las composiciones de acuerdo con la invención facilita notablemente el calandrado de hojas y de placas y el trabajo de conformación ulterior de estas hojas y placas, y en particular, las operaciones de plegado, de engrapado intensivo en línea y, sobre todo, de termoconformado. Es así como la Sociedad Solicitante ha constatado, de modo inesperado, que el termoconformado a presión inferior a la atmosférica de las hojas formadas a partir de las composiciones de acuerdo con la invención conducía a objetos de aspecto final irreprochable sin que sea necesario acudir a un contramolde macho.

Las hojas calandradas obtenidas a partir de las composiciones moldeables de acuerdo con la invención pueden utilizarse ventajosamente para fabricar por termoconformado cajas o banastas destinadas al almacenamiento y el transporte de productos perecederos tales como frutas y hortalizas.

El ejemplo siguiente ilustra la invención sin limitarla.

Ejemplo

En un mezclador interno, se introducen:

38 partes en peso de un homopolímero del propileno de índice de fluidez 1,5 dg/min (norma ASTM D 1238; carga de 2,16 kg; 230°C) que contiene una dosis normal de los estabilizantes habituales;

55 partes en peso de serrín de pino (dimensión media 0,2 mm); de contenido en agua inferior a 15%;

7 partes en peso de un terpolímero que contiene aproximadamente 69% en moles de etileno, 29,5% en moles de propileno y 1,5% en moles de etileno-norborneno.

Las dosis proporcionadas por el mezclador interno precalentado a 170°C son recibidas sobre los cilindros de un mezclador externo, llevadas a 125°C, y la banda extraída del mismo es transferida a una instalación de calandrado con 4 cilindros en L.

La hoja que sale del último cilindro de calandrado tiene un espesor uniforme de 1,4 mm. Esta hoja caliente se conduce a continuación hacia una instalación de termoconformado a presión inferior a la atmosférica SENDLER tipo 1061-ENS para la formación de banastas para frutas que contienen abultamientos longitudinales sobre sus paredes laterales. Se obtienen abultamientos perfectamente uniformes en toda su longitud, sin que sea necesario acudir a un contramolde macho de embutición. Además, durante el montaje definitivo de la banasta, no se observa fisuración alguna, ni en los puntos de engrapado en las cuatro esquinas de refuerzo de madera.

A título de comparación, se han fabricado banastas, según la técnica descrita arriba, pero con una composición que contiene 45 partes en peso del homopolímero de propileno

-y 55 partes en peso del serrín de madera de pino y exenta de terpolímero.

5 No ha sido posible obtener abultamientos longitudinales bien formados sin la ayuda de un contramolde macho de embutición. Además, se han observado en varias tomas fisuras en los puntos de plegado y de engrapado.

1

REIVINDICACIONES

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 perfeccionado para la termoconformación de hojas o placas a base de polímero termoplástico y materias fibrosas vegetales, caracterizado por que se termoconforma, bajo depresión hojas o placas obtenidas por calandrado de composiciones a base de polímero termoplástico y materias fibrosas vegetales, que contienen además un elastómero sintético, previamente llevadas a una temperatura superior a la temperatura de fusión del polímero termoplástico e inferior a la temperatura de combustión de las materias fibrosas vegetales.

15

20

2ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que el elastómero sintético es un copolímero con estructura esencialmente amorfa del etileno con otra alfa-monoolefina.

25

3ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2ª, caracterizado por el hecho de que la otra alfa-monoolefina es el propileno.

30

4ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2ª ó 3ª, caracterizado por el hecho de que el copolímero contiene además una diolefina no conjugada seleccionada entre las diolefinas alifáticas, las diolefinas mono-

1 cíclicas y las diolefinas alicíclicas que poseen un puente endocíclico.

5 5ª.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado por el hecho de que el polímero termoplástico se selecciona entre las resinas vinílicas y las poliolefinas.

10 6ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5ª, caracterizado por el hecho de que el polímero termoplástico se selecciona entre los homopolímeros del etileno y del propileno y los copolímeros que contienen en total al menos 90% en moles de uno de estos monómeros.

15 7ª.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado por el hecho de que las materias fibrosas vegetales son materias procedentes de la madera.

20 8ª.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado por el hecho de que las composiciones contienen entre 2 y 15% de elastómero sintético con relación al peso total de polímero termoplástico y de materias fibrosas vegetales.

25 9ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizado por el hecho de que las composiciones contienen 30 a 250 partes en peso de materias fibrosas vegetales por cada 100 partes en peso de polímero termoplástico.

10ª.- Procedimiento perfeccionado para la termoconformación de hojas o placas a base de polímero termoplástico y materias fibrosas vegetales.

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

1

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

MADRID, 28. DIC. 1978

P.A.

Alberto de Elzabury
Por Poder,

