



ESPAÑA

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

19 ES

11

21

22

NUMERO

483.310

10 AT

FECHA DE PRESENTACION

10-8-79

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
78-23947	11-8-78	Francia
COPY 5/18, COPY 1/00, 23/25		
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
64 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE OBJETOS CONFORMES A PARTIR DE COMPOSICIONES FOLIOLEFINICAS".		
71 SOLICITANTE (S)		(S.78/19)
ECLVAY & CIE		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
33, rue du Prince Albert, B-1050 Bruselas, Bélgica.		
72 INVENTOR (ES)		
Pierre GEORLETTE y René BOUTILLIE		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON ALBERTO DE ELIZABURU MARQUEZ		(P.- 72.518)

1fg

POOR QUALITY

1 La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de objetos conformados de cualesquiera formas, a partir de composiciones poliolefínicas que comprenden poliolefinas modificadas por medio de monómeros polares y fibras celulósicas en contenidos elevados.

5 Se conocía ya, por la patente belga 860.469 presentada el 4 de noviembre de 1977 a nombre de la misma solicitante que la presente, un procedimiento para fabricar, a partir de las composiciones poliolefínicas antedichas, objetos conformados particulares, por ejemplo paneles mixtos que comprendían hojas metálicas asociadas, por prensado en caliente, a láminas poliolefínicas constituidas por las composiciones poliolefínicas antedichas.

10 Según este procedimiento conocido, las composiciones poliolefínicas pueden prepararse y transformarse en láminas cuando se encuentran a temperaturas inmediatamente superiores a las temperaturas de fusión de las poliolefinas empleadas. Tras ello, las láminas poliolefínicas se ponen en contacto con las hojas metálicas y se someten a un prensado que se efectúa a temperaturas netamente superiores a las temperaturas de fusión de las poliolefinas empleadas. Es en el curso de este prensado cuando se desarrolla la adherencia, extremadamente elevada, entre las láminas poliolefínicas y las hojas metálicas que caracteriza a los paneles en cuestión. Esta adherencia, muy fuerte, resulta del empleo conjunto de poliolefinas modificadas por monómeros polares y por fibras celulósicas. Naturalmente, este procedimiento conocido está limitado, en sus aplicaciones, a la fabricación de objetos que presentan ciertas formas particulares y poseen una constitución particular.

1                    Por otro lado, es conocido, por la patente britá-  
nica 1.479.335, presentada el 20 de noviembre de 1974 a nom-  
bre de MITSUBISHI PETROCHEMICAL Co. LIMITED, el formar com-  
posiciones poliolefínicas que comprenden poliolefinas modi-  
5                    ficadas por medio de monómeros polares y fibras celulósicas  
en pequeños contenidos, por malaxado a temperaturas netamen-  
te superiores a las temperaturas de fusión de las poliolefi-  
nas empleadas. Los objetos conformados obtenidos a partir  
de tales composiciones poliolefínicas presentan propiedades  
10                    mecánicas insuficientes para numerosas aplicaciones.

                  Finalmente, los objetos conformados obtenidos a par-  
tir de composiciones poliolefínicas que comprenden, con al-  
tos contenidos, poliolefinas modificadas por monómeros pola-  
res y fibras celulósicas, formadas por malaxado a temperatu-  
15                    ras inmediatamente superiores a las temperaturas de fusión  
de las poliolefinas empleadas, presentan igualmente propie-  
dades insuficientes para numerosas aplicaciones.

                  La presente invención resuelve por lo tanto el  
problema que consiste en proporcionar un procedimiento de  
20                    fabricación de objetos conformados de cualquier forma cons-  
tituidos exclusivamente por composiciones poliolefínicas  
que comprenden, con contenidos elevados, poliolefinas modi-  
ficadas por monómeros polares y fibras celulósicas, que pre-  
sentan propiedades mecánicas excepcionalmente elevadas.

25                    La presente invención se refiere, a este respec-  
to, a un procedimiento para la fabricación de objetos con-  
formados a partir de composiciones poliolefínicas que com-  
prende al menos 10% en peso de poliolefina modificada por  
medio de monómeros polares y al menos 10% en peso de fibras  
30                    celulósicas, según el cual las composiciones poliolefínicas

1 se someten a un malaxado efectuado a una temperatura superior en al menos 20°C a la temperatura de fusión de la poliolefina antes de darle forma.

5 El hecho de que sea posible efectuar el malaxado a temperaturas tan elevadas es sorprendente, pues podía esperarse, por las razones citadas anteriormente, que estas composiciones se adhirieran fuertemente a las superficies metálicas de los aparatos de malaxado, haciendo imposible cualquier operación de malaxado a estas temperaturas.

10 Las composiciones poliolefínicas empleadas según la invención comprenden preferiblemente entre 20 y 80% en peso de poliolefinas modificadas, y entre 20 y 80% en peso de fibras celulósicas. Las composiciones que conducen a los objetos conformados que muestran las propiedades mecánicas  
15 más ventajosas comprenden entre 30 y 70% en peso de poliolefinas modificadas y entre 30 y 70% en peso de fibras celulósicas. Además de poliolefinas modificadas y fibras celulósicas, estas composiciones pueden contener otros materiales compatibles con ellas, tales como poliolefinas no modifica-  
20 das o fibras no celulósicas. Se prefiere que las composiciones contengan al menos 80% en peso de poliolefinas modificadas y fibras celulósicas, obteniéndose los mejores resultados cuando contienen al menos 90% en peso.

25 Por poliolefinas modificadas por medio de monómeros polares, se pretende indicar cualquier poliolefina que comprende, además de unidades monómeras derivadas de olefinas no sustituidas, unidades derivadas de monómeros polares.

Las poliolefinas modificadas empleadas según la invención pueden ser cualquier polímero que contenga en general al menos 50%, y preferiblemente al menos 80%, de uni-

1 unidades monómeras derivadas de olefinas no sustituidas que poseen de 2 a 6 átomos de carbono en su molécula, así como unidades derivadas de monómeros polares. Como ejemplo, se puede  
5 citar el polietileno de alta densidad, polipropileno, polibuteno-1, poli-4-metilpenteno-1, los copolímeros de etileno y propileno, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, y los copolímeros de etileno-cloruro de vinilo modificados por unidades derivadas de monómeros polares. Los mejores resultados se obtienen con las poliolefinas constituidas, con excepción  
10 de las unidades derivadas de monómeros polares, exclusivamente de unidades derivadas de olefinas no sustituidas.

Ventajosamente, se emplean poliolefinas modificadas que contienen al menos 80% de unidades derivadas de etileno o propileno en su molécula. Se obtienen resultados ventajosos con los polietilenos modificados de alta densidad, y  
15 más particularmente con aquellos cuyos índices de fusión, medidos según la norma ASTM-D-1238-65 T, están comprendidos entre 0,05 y 20, y preferiblemente entre 0,5 y 10 g/10 min.

Los monómeros polares empleados para modificar las poliolefinas pueden ser cualquier compuesto orgánico que comprenda al menos un enlace no saturado, preferiblemente de tipo olefínico, y al menos un grupo carboxílico eventualmente  
20 en forma de anhídrido.

Preferiblemente, se emplean monómeros que comprenden de 3 a 12 átomos de carbono en su molécula. Estos monómeros polares pueden ser particularmente ácidos monocarboxílicos insaturados, tales como los ácidos acrílico, metacrílico o cloroacrílico, o ácidos policarboxílicos insaturados tales como ácido maleico, fumárico e itacónico, o incluso anhídridos derivados de estos ácidos, tales como el anhídrido ma-  
25

1 leico. Los monómeros polares preferidos son los ácidos acrí-  
lico y metacrílico y el anhídrido maleico. Los mejores resul-  
tados se obtienen con el anhídrido maleico.

5 La cantidad de monómeros polares que modifican a  
las poliolefinas está comprendida en general entre 0,002 y  
20% en peso con respecto a la poliolefina empleada. Habitual-  
mente, se prefiere que esta cantidad esté comprendida entre  
0,01 y 10%, obteniéndose los mejores resultados entre 0,05  
y 5%.

10 Según un modo de realización particular de la in-  
vención, las composiciones poliolefínicas se preparan mez-  
clando las fibras celulósicas y las poliolefinas modifica-  
das previamente y que se encuentran en una forma sólida sufi-  
cientemente dividida para permitir el mezclado.

15 Las poliolefinas modificadas previamente, emplea-  
das según el modo de realización, pueden ser ventajosamente  
copolímeros estadísticos, injertados o secuenciales. Se pre-  
fieren sin embargo los copolímeros de injerto en los que la  
cadena principal (o esqueleto) es de estructura poliolefíni-  
ca, y las cadenas laterales (o injertos) se derivan de monó-  
meros polares.

20 Los copolímeros de injerto pueden fabricarse por  
cualquier técnica conocida de injerto, tales como el injer-  
to en disolución, por irradiación o en presencia de inicia-  
dores, y el injerto por malaxado en estado fundido. La reac-  
ción de injerto se efectúa ventajosamente en presencia de  
25 radicales libres, que pueden ser generados por todas las  
técnicas conocidas a este respecto, tales como la irradia-  
ción o la ozonización. Habitualmente se trabaja a temperatu-  
ra elevada, y preferiblemente en presencia de compuestos

1 que desprenden radicales libres bajo la acción del calor. Muy particularmente, se prefiere trabajar en presencia de compuestos peroxidados orgánicos, con adición o no de agentes polifuncionales, que tienen una temperatura de descomposición superior a 130°C. Son ejemplos de compuestos peroxidicos utilizables el 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano, el 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butil-peroxi)hexino, el peróxido de ditercbutilo, el hidroperóxido de terc-butilo, el alfa,alfa'-di(terc-butilperoxi)diisopropilbenceno, así como el peróxido de dicumilo. Los peróxidos antedichos se emplean generalmente en proporción de 0,01 g a 20 g por kg de poliolefina empleada. Habitualmente, se emplean cantidades comprendidas entre 0,05 y 10 g/kg, y preferiblemente comprendidas entre 0,1 y 5 g/kg.

15 Las poliolefinas modificadas empleadas según este modo de realización pueden contener diversos aditivos de los añadidos habitualmente a las poliolefinas tales como cargas, en particular minerales, estabilizantes, lubricantes, agentes antiácidos, agentes reforzantes de la resistencia a los choques, colorantes, etc. Estos aditivos están presentes preferiblemente en proporción de menos de 10% en peso con respecto a la poliolefina modificada.

25 Las poliolefinas modificadas previamente pueden emplearse en cualquier forma, y preferiblemente en una forma sólida deseada que permita el mezclado en seco con las fibras celulósicas, por ejemplo en forma de polvos, de escamas, partículas, gránulos, fibrillas, fibras, o de residuos de fibras.

30 Las fibras celulósicas empleadas según la invención pueden ser cualesquiera y presentarse en cualquier for

1 ma suficientemente dividida. Así, pueden emplearse, partículas o fibras de maderas frondosas o resinosas, de serrín de madera, residuos de paja, pasta de papel y recortes o residuos de papel picados, para preparar las mezclas.

5 Se emplean preferiblemente fibras celulósicas que se presentan en forma de partículas que tienen una dimensión media comprendida entre 0,1 y 3 mm y que tienen un contenido de agua que no excede de 15% en peso, y preferiblemente de 10% en peso. Las fibras celulósicas preferidas son las  
10 materias lignocelulósicas producidas a partir de maderas resinosas o frondosas.

Según un modo que se prefiere de realización de la invención, las composiciones poliolefínicas no se preparan a partir de poliolefinas modificadas previamente, sino,  
15 por el contrario, a partir de poliolefinas no modificadas. Según este modo de realización, las composiciones poliolefínicas se preparan mezclando directamente las fibras celulósicas con las poliolefinas no modificadas y monómeros polares, y sometiendo las composiciones a un malaxado a temperatura elevada según la invención. Preferiblemente, la mezcla  
20 contiene igualmente compuestos capaces de desprender radicales libres bajo la acción del calor.

Todas las indicaciones dadas anteriormente en relación con el modo de realización en el que se emplean poliolefinas modificadas previamente son válidas, mutatis mutandis, para el modo preferido de realización. Este es el caso particularmente para las indicaciones relativas a la elección de las poliolefinas, los monómeros polares, de la cantidad de monómeros polares, de los compuestos capaces de desprender radicales libres, de su cantidad, de la forma de  
25  
30

1 las poliolefinas, de las fibras celulósicas, y de su forma.

Sea cual fuera el modo de realización empleado, las composiciones poliolefínicas pueden prepararse por cualquier técnica conocida mezclando los ingredientes, bien cuando las poliolefinas se encuentran en estado sólido, o bien cuando se encuentran en estado fundido. En cualquier caso, las composiciones poliolefínicas se someten a un malaxado a una temperatura superior, en al menos 20°C, a la temperatura de fusión de la poliolefina.

10 El malaxado puede efectuarse por cualquier medio conocido para hacerlo. Así, se puede trabajar indistintamente en malaxadoras de tipo externo o de tipo interno. Por razones técnicas, ecológicas y económicas, se prefiere trabajar sin embargo en malaxadoras de tipo interno, y más particularmente en extrusoras, que constituyen una clase particular de malaxadoras internas.

El malaxado puede efectuarse en las condiciones habituales de formación de los objetos de poliolefinas, bien conocidas por los expertos en la técnica. Preferiblemente, el malaxado se hace a temperaturas superiores, en al menos 30°C, a esta temperatura de fusión. Los mejores resultados se obtienen cuando se trabaja a temperaturas superiores en al menos 40°C a esta temperatura de fusión.

25 Por temperatura de fusión de las poliolefinas se entiende la temperatura a la que todas las partes cristalinas presentes en la poliolefina están fundidas (H. V. BOENIG POLYOLEFINS: Structure and Properties, Elsevier Publishing Amsterdam-Londres-Nueva York, 1966, pgs. 217 y siguientes).

30 La temperatura máxima aplicable en el curso del  
04099

1 malaxado no es crítica por sí misma, y está limitada en la  
práctica por la naturaleza y las temperaturas de descomposi  
ción de los constituyentes de la composición poliolefínica.  
En general, se trabaja a temperaturas que no exceden de  
5 250°C. Preferiblemente se trabaja a temperaturas inferiores  
a 220°C cuando la poliolefina es polietileno de alta densi-  
dad.

La duración del malaxado a temperatura elevada se  
selecciona teniendo en cuenta la naturaleza de la poliolefi  
10 na modificada y de las fibras celulósicas, y la temperatura  
aplicada. Esta duración está comprendida generalmente entre  
5 segundos y 30 minutos, y lo más frecuentemente entre 10  
segundos y 15 minutos. Se prefiere trabajar con duraciones  
comprendidas entre 30 segundos y 10 minutos.

15 Después de su malaxado, las composiciones poliole-  
fínicas se encuentran en una forma pastosa y son moldeables  
según las técnicas tradicionales de moldeo de materias plás-  
ticas, tales como extrusión, inyección, prensado o calandra-  
do. Por lo tanto, ventajosamente, se les da forma directa-  
20 mente, ya sea su forma definitiva, un perfil por ejemplo, o  
en forma semiacabada, por ejemplo una placa.

Los objetos conformados obtenidos según la inven-  
ción pueden emplearse en numerosas aplicaciones. Una aplica-  
ción particularmente ventajosa es la aplicación, por extru-  
25 sión por medio de una boquilla plana o por calandrado, de  
placas. Estas placas pueden ser termoformadas posteriormen-  
te, eventualmente después de haberse revestido de una hoja  
decorativa adecuada, para fabricar objetos tales como pane-  
les interiores de puertas de vehículos automóviles.

30

La invención se explica por medio de los ejemplos

1 de realización cuya descripción sigue, y que se dan de modo  
ilustrativo.

Ejemplo 1 (de comparación)

5 Por medio de una malaxadora TROESTER cuyos cilindros se mantienen a 140°C, se trata durante 5 minutos, una composición que comprende 60 partes en peso de virutas de haya y 40 partes en peso de polietileno de alta densidad vendido con la marca ELTEX, clase A 1050, por la sociedad solicitante de la presente invención.

10 El crepé obtenido se prensa a continuación durante 5 minutos a 140°C y bajo una presión de 20 kg/cm<sup>2</sup>.

Las características principales de la lámina obtenida se dan en la tabla I más adelante.

Ejemplo 2 (de comparación)

15 Por medio de una malaxadora TROESTER cuyos cilindros se mantienen a 140°C, se trata durante 5 minutos una composición que comprende 60 partes en peso de virutas de haya y 40 partes en peso de polietileno de alta densidad (ELTEX A 1050) que contiene a razón de 5 partes en peso del polímero de anhídrido maleico y, a razón de 0,5 partes en peso del polímero de peróxido de dicumilo.

20 El crepé se prensa a continuación como en el ejemplo 1.

25 Las características principales de la hoja obtenida se dan en la tabla I que sigue.

Ejemplo 3 (de comparación)

30 Por medio de una malaxadora TROESTER cuyos cilindros están mantenidos a entre 150 y 155°C, se trata durante 20 minutos una composición que comprende 45 partes en peso de polietileno de alta densidad (ELTEX A 1050), 50 partes

1 en peso de virutas de haya, y 5 partes en peso de polietileno  
no injertado, obtenido por extrusión de polietileno (ELTEX  
A 1050) con 2,5 partes en peso del polímero de anhídrido ma  
leico y 0,2 partes en peso de polímero de peróxido de di-  
5 -terc-butilo.

El crepé obtenido se prensa en las condiciones  
descritas en el ejemplo 1. Las características principales  
de la lámina obtenida se dan en la tabla I más adelante.

#### Ejemplo 4

10 En un mezclador LOEDIGE, que funciona sin calenta  
miento, se mezclan durante 10 minutos 50 partes en peso de  
polietileno de alta densidad (ELTEX B 4020), alrededor de  
50 partes en peso de serrín de abeto, 0,625 partes en peso  
de anhídrido maleico y 0,0625 partes en peso de 2,5-dimetil  
15 -2,5(di-terc-butilperoxi)hexano. Esta composición se trata  
a continuación en un mezclador interno INTERMIX vendido por  
la Sociedad Repiquet, a 180°C durante 5 minutos, y se des-  
carga en un mezclador homogeneizador cuyos cilindros están  
calentados a 160°C, con el fin de homogeneizarse durante 2  
20 minutos.

La composición obtenida se prensa a continuación  
como en el ejemplo 1. Las características principales de la  
lámina obtenida se dan en la tabla I que sigue.

#### Ejemplo 5

25 Por medio de un mezclador DYOSNA, que funciona  
sin calentamiento, se mezclan durante 10 minutos 50 partes  
en peso de polietileno (ELTEX A 1050), 50 partes en peso de  
serrín de abeto, 2,5 partes en peso de anhídrido maleico, y  
0,25 partes en peso de 2,5-dimetil-2,5(di-terc-butilpero-  
xi)hexano.  
30

1 La mezcla se introduce después en la tolva de alimentación de una extrusora EICKHOFF PWE 120 PV, equipada con 8 satélites, en la que la temperatura del cuerpo es de 170°C y la temperatura de la boquilla es de 180°C.

5 La lámina sale de la extrusora a través de una boquilla plana y se aplanan a continuación entre los cilindros de una calandra aplanadora caliente sin que se observe ninguna adherencia. Las características principales de la lámina obtenida se resumen en la tabla I que sigue.

10 Ejemplo 6

Se trabaja en las mismas condiciones que en el ejemplo 5, pero partiendo de una mezcla que no contiene más que 0,625 partes en peso de anhídrido maleico y 0,0625 partes en peso de compuesto peroxídico.

15 La lámina obtenida por extrusión a través de una boquilla plana presenta las propiedades características dadas en la tabla I más adelante.

Ejemplo 7

20 Se trata durante 20 minutos, por medio de una malaxadora TROESTER cuyos cilindros están mantenidos a entre 205 y 210°C, una composición que comprende 50% en peso de virutas de haya y 50% en peso de polietileno (EITEX A 1050) injertado, obtenido por extrusión previa de dicho polietileno con 2,5% en peso de anhídrido maleico y 0,2% en peso de peróxido de di-terc-butilo.

25 El crepé se prensa como se ha descrito en el ejemplo 1 y las características principales de la lámina obtenida se dan en la tabla I que sigue.

TABLA I

	Ejemplos						
	1 (compa- rativo)	2 (compa- rativo)	3 (compa- rativo)	4	5	6	7
Espesor, mm	2,5	2,75	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Adherencia al aluminio, kg/cm	0	1,86	2,14	1,80	2,58	2,94	2,07
Contenido de anhídrido maleico (g/kg de poli- etileno)	0	0,7	1,4	1,4	10,3	1,6	14,0
Resistencia a la rotura, kg/cm <sup>2</sup>	170	145	222	324	390	410	309
- sentido longitudinal	115	51	181	260	350	330	204
- sentido transversal							
Módulo de elasticidad en flexión (sentido longitu- dinal), kg/cm <sup>2</sup>	30000	30000	31000	33000	34000	37000	33000
Módulo de rigidez en tor- sión a 23°C, kg/cm <sup>2</sup> (sen- tido longitudinal)	3000	3000	-	7026	5250	5870	-

1 La resistencia a la rotura se mide según la norma ASTM 412 D. La adherencia se mide por el ensayo de peladura según la norma ASTM-D 903 (ángulo de tracción 180°).

5 De la comparación de los ejemplos se puede deducir que las láminas obtenidas según la invención poseen propiedades mecánicas (particularmente resistencia a la rotura) netamente superiores a las de los productos obtenidos según la técnica anterior, preparados a partir de mezcla que no contiene todos los ingredientes de las mezclas según  
10 la invención, o malaxados a temperatura más baja, o que incluso contienen menos de 10% en peso de poliolefina modificada.

04099

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 para la fabricación de objetos conformados a partir de composiciones poliolefínicas, que comprenden al menos 10% en peso de poliolefina modificada por medio de monómeros polares y al menos 10% en peso de fibras celulósicas, caracterizado por someter las composiciones poliolefínicas a un malaxado efectuado a una temperatura superior, en al menos 20°C, a la temperatura de fusión de la poliolefina antes de darle forma.

15

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por emplear composiciones poliolefínicas que comprenden entre 30 y 70% en peso de poliolefina modificada, y entre 30 y 70% en peso de fibras celulósicas.

20

3ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado por emplear un polietileno de alta densidad modificado cuyo índice de fluidez está comprendido entre 0,5 y 10 g/min.

25

4ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado por emplear una poliolefina modificada por medio de anhídrido maleico.

5ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado por emplear una poliolefina modificada por injerto por medio de monómeros polares.

30

1

6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado por preparar las composiciones poliolefínicas mezclando directamente la poliolefina no modificada, los no números polares y las fibras celulósicas.

5

7ª.- Un procedimiento según cualquiera de las rei vindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado por dar forma directamente a las composiciones poliolefínicas después del malaxa do.

10

8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 7ª, caracterizado por dar forma de placas a las composiciones poliolefínicas por calandrado.

9ª.- Procedimiento para la fabricación de objetos conformados a partir de composiciones poliolefínicas.

15

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

Esta memoria consta de dieciséis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 11. SEI. 1979

P.A.

20

Alberto de Elizaburu  
Por Poder

25

04099

F C M