

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 683 727**

51 Int. Cl.:

**C08K 3/00** (2008.01)

**B29C 55/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.05.2008 PCT/US2008/062133**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.11.2008 WO08144183**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.05.2008 E 08747275 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.07.2018 EP 2148900**

54 Título: **Composición de polímero orientado de baja densidad con relleno inorgánico inerte**

30 Prioridad:

**14.05.2007 US 930145 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**27.09.2018**

73 Titular/es:

**EOVATIONS, LLC (100.0%)  
2801 E. Beltline Ave., NE  
Grand Rapids, MI 49525, US**

72 Inventor/es:

**NICHOLS, KEVIN, L.;  
BIRCHMEIER, BRETT, M.;  
WARD, IAN, M.;  
COATES, PHILIP, D.;  
CATON-ROSE, PHIL;  
THOMPSON, GLEN, P.;  
WANI, VIJAY y  
PATEL, RAJEN, M.**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

ES 2 683 727 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Composición de polímero orientado de baja densidad con relleno inorgánico inerte

## 5 Antecedentes de la Invención

Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a procesos de estiramiento en estado sólido y composiciones de polímero orientado producidas mediante procesos de estiramiento en estado sólido.

Descripción de la Técnica Relacionada

15 Las composiciones de polímero orientado son convenientes por tener mayor resistencia y rigidez que las composiciones de polímero no orientado. Históricamente, las películas y fibras poliméricas han disfrutado de los beneficios de la orientación a través de procesos de estiramiento. Sin embargo, cuando una sección transversal de polímero se hace más grande que la de una película o fibra, estirar hasta una forma controlada y consistente se vuelve más complejo y se necesitan nuevos procesos de estiramiento.

20 La patente de Gran Bretaña (GB) núm. 1311885 describe un proceso de estiramiento por troquel en estado sólido para abordar los desafíos de orientar composiciones de polímero de sección transversal más grandes, que la patente identifica como composiciones que tienen un área de sección transversal de 0,01 pulgadas cuadradas (6,45 milímetros cuadrados) o más o con todas las dimensiones de la sección transversal mayores de 0,05 pulgadas (1,27 milímetros). El proceso de estiramiento por troquel en estado sólido requiere estirar una barra de composición de polímero a través de un troquel de estiramiento lubricado en la fase sólida de la composición de polímero a una temperatura más abajo de la temperatura de fusión de la composición de polímero ( $T_m$ ). El troquel de estiramiento fuerza a la composición de polímero a converger hacia una forma específica, lo que provoca la alineación de las cadenas de polímero. De acuerdo con la patente de Gran Bretaña (GB) núm. 1311885, uno de los desafíos con barras de sección transversal grandes es llevar la totalidad de la sección transversal a una temperatura uniforme antes del estiramiento para permitir el control de la velocidad de extrusión de la barra hacia el troquel de estiramiento. Los artículos pequeños de sección transversal, tales como películas y fibras, no presentan tal desafío.

35 La orientación de composiciones de polímero relleno es de particular interés. El relleno ofrece numerosos beneficios, tal vez el más reconocido es la reducción en el costo de la materia prima para la composición de polímero. El uso de rellenos de fibra de madera en composiciones de polímero orientado ha sido de particular interés para la fabricación de composiciones de polímero orientado que sirven como una alternativa a los materiales de cubiertas de madera (*es decir*, cubiertas de compuestos). Los rellenos orgánicos, sin embargo, sufren de algunas desventajas, lo que incluye el blanqueamiento del color cuando se exponen al sol, y a la descomposición, moho y hongos cuando se exponen a la humedad aún dentro de una composición de polímero. Los rellenos inorgánicos son atractivos porque no sufren de estas desventajas. Sin embargo, los rellenos inorgánicos tienden a tener una densidad más alta que los rellenos orgánicos. Adicionalmente, los rellenos inorgánicos reactivos tales como el cemento Portland y el yeso son reactivos con el agua (*ver, por ejemplo*, la publicación PCT WO 2004/009334), lo que puede resultar en una densidad de composición de polímero inestable en ambientes húmedos.

45 La incorporación de volumen vacío en una composición de polímero orientado relleno reduce la densidad de la composición. La patente de Estados Unidos núm. 5.474.722 ('722) describe el uso de agentes de soplado con rellenos orgánicos y de mica (*ver ejemplos 3 y 9 en '722*) para reducir la densidad de una composición de polímero orientado. Los agentes de soplado se expanden para espumar la composición de polímero para establecer volumen vacío. Las composiciones de espuma contienen agente de soplado. La formación de espuma requiere una etapa de formación de espuma y el control del agente espumante en el proceso.

55 La cavitación es una alternativa conveniente para reducir la densidad de una composición de polímero orientado sin el uso de un agente de soplado. La cavitación induce un volumen vacío cerca de las partículas de relleno a la vez que estira una composición de polímero que contiene las partículas de relleno. Por ejemplo, la patente europea núm. 1242220B1 proporciona un ejemplo de una composición de polipropileno relleno con relleno de madera (densidad de composición de aproximadamente un gramo por centímetro cúbico ( $\text{g/cm}^3$ )) que se estira a una velocidad de estiramiento de 48 pulgadas (122 centímetros) por minuto para obtener una composición de polímero orientado que tiene una densidad de  $0,59 \text{ g/cm}^3$ . Las composiciones estiradas que contienen hasta un 22 por ciento en peso de relleno de mica en polipropileno revelan, además, volúmenes vacíos de cavitación de hasta 28,5 % y densidades hasta  $0,76 \text{ g/cm}^3$ . (W.R. Newson y F.R. Maine, ORIENTED POLYPROPYLENE COMPOSITIONS MADE WITH MICA, folleto de la 8va Conferencia Internacional sobre Compuestos de Fibra de madera-Plástico, Madison, Wisconsin, 23-25 de mayo, 2005).

60 La publicación PCT WO 2004/009334 ('334) describe la cavitación durante la orientación de polímero relleno con rellenos inorgánicos reactivos tales como cemento Portland. '334 describe tanto procesos de estiramiento por troquel como de estiramiento libre. La densidad más baja que revela '334 para una composición de polímero orientado por estiramiento por troquel es  $0,82 \text{ g/cm}^3$ . Se informan densidades más bajas para las composiciones por estiramiento libre

mediante el uso de una relación de estiramiento lineal mayor que once. Sin embargo, las composiciones orientadas por estiramiento libre que tienen una relación de estiramiento lineal grande (mayor que once) tienden a sufrir de una fuerza de deslaminación baja. Es decir, se deslaminan o fibrilan más fácilmente a lo largo de la dirección de estiramiento que las composiciones por estiramiento libre que tienen una relación de estiramiento lineal menor, así como también las composiciones de estiramiento por troquel. Además, un proceso de estiramiento libre ofrece poco control sobre la dimensión de un artículo de estiramiento final en comparación con los procesos de estiramiento por troquel.

El uso de relleno en una composición de polímero orientado es conveniente para reducir el costo de una composición de polímero y, además, para promover la cavitación. Ambas características son atractivas para preparar composiciones de polímero orientado que pueden servir como alternativas a la madera en aplicaciones estructurales tales como las cubiertas compuestas donde el costo y el peso son ambos importantes. Convenientemente, las composiciones de polímero orientado en dichas aplicaciones estructurales están libres de las desventajas asociadas con los rellenos orgánicos, inestabilidad de la densidad y la composición en presencia de humedad de las que sufren los rellenos inorgánicos reactivos, densidades altas asociadas con rellenos inorgánicos y una fuerza de deslaminación baja con relaciones de estiramiento lineal altas.

Es conveniente una composición de polímero orientado que contiene una gran cantidad (treinta por ciento en peso o más basado en el peso de la composición de polímero) de relleno inorgánico inerte que tiene una densidad comparable a o menor que la madera (*es decir*, menos que  $0,8 \text{ g/cm}^3$ ) y una resistencia y rigidez suficientes para cumplir con los códigos de construcción para su uso en aplicaciones estructurales. Además, resulta de interés tener tal composición de polímero orientado que esté libre esencialmente o libre completamente de agente de soplado. Es aún más conveniente que dicha composición de polímero orientado tenga una fuerza de deslaminación de al menos 44,5 Newtons (diez libras-fuerza) para resistir la deslaminación y la fibrilación durante el uso.

Mida la densidad de una composición de polímero de acuerdo con el método D-792-00 de la American Society for Testing and Materials (ASTM).

#### Breve resumen de la invención

La experimentación que condujo a la presente invención reveló sorprendentemente que el estiramiento en estado sólido de una composición de polímero que contiene treinta por ciento en peso o más (basado en el peso de la composición de polímero) de relleno inorgánico inerte puede resultar en una cavitación dentro de la composición de polímero suficiente para alcanzar una composición de polímero orientado que tiene una densidad comparable o menor que la madera (*es decir*, menor que 0,8 gramos por centímetro cúbico) y un módulo suficiente para cumplir los códigos de construcción sin requerir un agente de soplado o una relación de estiramiento lineal de once. Como resultado, los artículos de la presente invención disfrutan sorprendentemente los beneficios combinados de concentraciones altas de relleno (30 % en peso o más por peso de polímero), baja densidad (menor que  $0,8 \text{ g/cm}^3$ ), módulo de flexión alto (1,4 gigapascales o más) y valores altos de fuerza de deslaminación (44,5 Newtons (N) o más; 10 libras-fuerza o más) ausente típicamente de las composiciones que tienen una relación de estiramiento lineal mayor que once a la vez que están virtualmente, incluso libres completamente de agente de soplado.

En un primer aspecto, la presente invención es una composición de polímero orientado que comprende treinta por ciento en peso o más y 95 por ciento en peso o menos de relleno inorgánico inerte basado en el peso de composición de polímero orientado y una fase continua de al menos un polímero orientable, en donde la composición de polímero orientado tiene: (a) una densidad de menos de 0,8 gramos por centímetro cúbico de acuerdo con el método 792-00 de la American Society for Testing and Materials (ASTM); (b) un módulo de flexión de 1,4 gigapascales (200.000 libras por pulgada cuadrada) o más de acuerdo con el método ASTM D-790-03; (c) dimensiones de sección transversal todas mayores de 1,5 milímetros; (d) un valor de fuerza de deslaminación mayor que 44,5 Newtons (diez libras-fuerza); y en donde la composición de polímero orientado contiene menos del tres por ciento en peso de agente de soplado basado en el peso de la composición de polímero orientado, y en donde el relleno inorgánico inerte se selecciona de talco, arcilla (por ejemplo, caolín), hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio, dolomita, perlas de vidrio, sílice, mica, rellenos metálicos, feldespato, wollastonita, fibras de vidrio, fibras de metal, fibras de boro, negro de carbón, nano-rellenos, carbonato de calcio, cenizas volantes y sus combinaciones. Las modalidades preferidas del primer aspecto incluyen cualquiera o la combinación de más de una de las características siguientes: el relleno se selecciona de un grupo que consiste de talco (lo que incluye cualquier material individual o combinación de materiales y grados de materiales conocidos comúnmente como "talco" o disponibles como talco), carbonato de calcio, arcilla y cenizas volantes; el polímero orientable es una poliolefina; y el polímero orientable se selecciona entre polímeros a base de polipropileno, polímeros a base de polietileno y cloruro de polivinilo; la composición de polímero orientado está libre de agente de soplado.

En un segundo aspecto, la presente invención es un proceso para el estiramiento en estado sólido de una composición de polímero que comprende:

(a) proporcionar una composición de polímero que comprende treinta por ciento en peso o más y 95 por ciento en peso o menos de un relleno inorgánico inerte basado en el peso de la composición de polímero y una fase continua de al menos un polímero orientable, y la composición de polímero tiene una temperatura de reblandecimiento; (b) acondicionar la temperatura de la composición de polímero a una temperatura de estiramiento que es de diez grados Celsius o más por debajo de la temperatura de reblandecimiento de la composición de polímero; (c) estirar la composición de polímero a

través de un troquel de estiramiento a una velocidad de estiramiento de al menos 0,25 metros por minuto para alcanzar una relación de estiramiento lineal de diez o menos; y (d) enfriar opcionalmente la composición de polímero después de salir del troquel de estiramiento; en donde la composición de polímero comprende menos del tres por ciento de agente de soplado basado en el peso de la composición de polímero, y en donde el relleno inorgánico inerte se selecciona de talco, arcilla (por ejemplo, caolín), hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio, dolomita, perlas de vidrio, sílice, mica, rellenos metálicos, feldespato, wollastonita, fibras de vidrio, fibras de metal, fibras de boro, negro de carbón, nano-rellenos, carbonato de calcio, cenizas volantes y sus combinaciones.

Las modalidades preferidas del segundo aspecto incluyen cualquiera o una combinación de más de una de las características siguientes: el polímero orientable es una poliolefina; el polímero orientable se selecciona entre polímeros a base de polipropileno, polímeros a base de polietileno y cloruro de polivinilo; la velocidad de estiramiento es de 0,5 metros por minuto o más rápida; la velocidad de estiramiento es de un metro por minuto o más rápida; la temperatura de estiramiento es al menos quince grados Celsius más abajo de la temperatura de reblandecimiento de la composición de polímero; la temperatura de estiramiento es al menos veinte grados Celsius más abajo de la temperatura de reblandecimiento de la composición de polímero; la temperatura de estiramiento es de cuarenta grados Celsius o menos más abajo de la temperatura de reblandecimiento de la composición del polímero; el relleno se selecciona de talco, carbonato de calcio y cenizas volantes; el relleno se presenta a una concentración de 40 por ciento en peso o más en relación con el peso de la composición de polímero antes del estiramiento; la composición de polímero experimenta una relación de estiramiento nominal de 1,25 o más y menos de cinco; el estiramiento se realiza a través de un troquel de estiramiento que induce un estiramiento proporcional de la composición de polímero; y la composición de polímero está libre de agente de soplado.

Descripción detallada de la invención

Términos

"Estado sólido" se refiere a un polímero (o composición de polímero) que está más abajo de la temperatura de reblandecimiento del polímero (o composición de polímero). Por lo tanto, el "estiramiento en estado sólido" se refiere a estirar un polímero o composición de polímero que está más abajo de la temperatura de reblandecimiento del polímero (o composición de polímero).

La "composición de polímero" comprende al menos un componente de polímero y puede contener componentes no poliméricos.

"Temperatura de reblandecimiento" ( $T_s$ ) para un polímero o composición de polímero que tiene como componentes poliméricos solo uno o más de un polímero semicristalino es la temperatura de fusión para la composición de polímero.

"Temperatura de fusión" ( $T_m$ ) para un polímero semicristalino es la temperatura a mitad de un cambio de fase de cristalino a fundido según se determina por calorimetría de barrido diferencial (DSC, por sus siglas en inglés) tras calentar un polímero cristalizado a una velocidad de calentamiento específica. Determine la  $T_m$  para un polímero semicristalino de acuerdo con el procedimiento DSC en el método ASTM E794-06. Determine la  $T_m$  para una combinación de polímeros y para una composición de polímero relleno también mediante el procedimiento DSC en las mismas condiciones de prueba en el método ASTM E794-06. Si la combinación de polímeros o composición de polímero relleno solo contiene polímeros miscibles y solo es evidente un cambio de fase de cristalino a fundido en la curva DSC, entonces la  $T_m$  para la combinación de polímeros o composición de polímero relleno es la temperatura a mitad del cambio de fase. Si son evidentes cambios múltiples de fase de cristalino a fundido en una curva de DSC debido a la presencia de polímeros inmiscibles, entonces la  $T_m$  para la combinación de polímeros o composición de polímero relleno es la  $T_m$  del polímero de fase continua. Si más de un polímero es continuo y estos no son miscibles, entonces la  $T_m$  para la combinación de polímeros o la composición de polímero relleno es la  $T_m$  más alta de los polímeros de fase continua.

"Temperatura de reblandecimiento" ( $T_s$ ) para un polímero o composición de polímero que tiene como componentes de polímero solo uno o más de un polímero amorfo es la temperatura de transición vítrea para la composición de polímero.

"Temperatura de transición vítrea" ( $T_g$ ) para un polímero o composición de polímero es la temperatura a mitad de un cambio de fase de transición vítrea determinada por DSC de acuerdo con el procedimiento en el método ASTM D3418-03. Determine la  $T_g$  para una combinación de polímeros y para una composición de polímero relleno también por DSC en las mismas condiciones de prueba en D3418-03. Si la combinación de polímeros o composición de polímero relleno solo contiene polímeros miscibles y solo es evidente un cambio de fase de transición vítrea en la curva DSC, entonces la  $T_g$  de la combinación de polímeros o composición de polímero relleno es la temperatura a mitad del cambio de fase. Si son evidentes cambios de fase de transición vítrea múltiples en una curva de DSC debido a la presencia de polímeros amorfos inmiscibles, entonces la  $T_g$  para la combinación de polímeros o composición de polímero relleno es la  $T_g$  del polímero de fase continua. Si más de un polímero amorfo es continuo y estos no son miscibles, entonces la  $T_g$  para la composición de polímeros o composición de polímero relleno es la  $T_g$  más alta de los polímeros de fase continua.

Si la composición de polímero contiene una combinación de polímeros semicristalinos y amorfos, la temperatura de reblandecimiento de la composición de polímero es la temperatura de reblandecimiento del polímero o de la composición de polímero de fase continua.

5 El "eje de estiramiento" para un troquel es una línea recta que se extiende en la dirección en que se mueve el centro de masa (centroide) de una composición de polímero a medida que se estira la composición de polímero.

10 Las "secciones transversales" en la presente descripción son perpendiculares al eje de estiramiento a menos que la referencia a la sección transversal lo indique de cualquier otra manera. Una sección transversal tiene un centroide y tiene un perímetro que define una forma para la sección transversal.

15 Una "dimensión de sección transversal" es la longitud de una línea recta que conecta dos puntos en el perímetro de una sección transversal y que se extiende a través del centroide de la sección transversal. Por ejemplo, una dimensión de sección transversal de una composición de polímero de cuatro lados rectilíneos podría ser la altura o el ancho de la composición de polímero.

20 Un artesano entiende que una composición de polímeros típicamente tiene una variación en la temperatura a través de su sección transversal (*es decir*, a lo largo de una dimensión de sección transversal de la composición) durante el procesamiento. Por lo tanto, la referencia a la temperatura de una composición de polímeros se refiere a un promedio de la temperatura más alta y más baja a lo largo de una dimensión de sección transversal de la composición de polímero. La temperatura en dos puntos diferentes a lo largo de la dimensión de sección transversal del polímero difiere convenientemente en 10 % o menos, preferentemente 5 % o menos, con mayor preferencia 1 % o menos, con la máxima preferencia en 0 % de la temperatura promedio de la temperatura más alta y más baja a lo largo de la dimensión de la sección transversal. Mida la temperatura en grados Celsius (°C) a lo largo de una dimensión de sección transversal mediante la inserción de termopares en diferentes puntos a lo largo de la dimensión de la sección transversal.

25 La "temperatura de estiramiento" se refiere a la temperatura de la composición de polímero cuando comienza a experimentar estiramiento en un troquel de estiramiento en estado sólido.

30 "Relación de estiramiento lineal" es una medida de cuánto se alarga una composición de polímero en una dirección de estiramiento (dirección a la que se estira la composición) durante un proceso de estiramiento. Determine la relación de estiramiento lineal durante el procesamiento mediante el marcaje de dos puntos en una composición de polímero separada por un espaciado de composición preorientada. Mida qué tan separados están esos dos puntos después del estiramiento para obtener un espaciado de composición orientada. La relación de la separación final con respecto a la separación inicial identifica la relación de estiramiento lineal.

35 La "relación nominal de estiramiento" es el área superficial de sección transversal de una composición de polímero previa cuando entra en un troquel de estiramiento dividido por el área de la sección transversal del polímero a medida que sale del troquel de estiramiento.

40 "Fuerza de deslaminación" es una medida de la fuerza necesaria para deslaminar una porción de una composición de polímero a lo largo de la dirección de extrusión de la composición. Mida la fuerza de deslaminación para una composición de polímero por medio de una prueba de deslaminación aplicada a una "muestra de prueba" tomada de la composición de polímero.

45 Una "muestra de prueba" es una porción de composición de polímero tomada del centro de una composición de polímero (es decir, el centroide de cualquier sección transversal de la muestra de prueba corresponde a un centroide de una sección transversal de la composición de polímero que contiene la sección transversal de la muestra de prueba). La muestra de prueba tiene una longitud (orientación de la dimensión de estiramiento) de 2 centímetros (cm) a 10 cm, ancho (dimensión perpendicular a la longitud) en un intervalo de 8 mm a 12 mm, y grosor uniforme (dimensión perpendicular mutuamente a la longitud y ancho) en un rango de 1,25 mm a 4 mm. Use una cuchilla afilada para cortar una muesca lo más angosta posible en un plano que contiene las dimensiones de longitud y grosor, centrado en la dimensión de anchura y que se extiende a una longitud de muesca de 5 a 12 mm en la dimensión de longitud de la muestra. Las dos lengüetas a cada lado de la muesca que se extiende en la dimensión de longitud y que tienen anchuras iguales de la composición de polímero orientado a cada lado de la muesca.

50 Realice la prueba de deslaminación después de acondicionar la muestra de prueba a 23 °C y 50 % de humedad relativa, al separar las pestañas a una velocidad de 0,2 pulgadas por minuto en la dimensión de anchura de la muestra de prueba (perpendicular al plano de la muesca). Agarre cada lengüeta cerca de un extremo de la muestra de prueba de manera que la distancia desde el centro del agarre hasta el extremo del interior de la muesca a la muestra de prueba defina una longitud de muesca. Mida la fuerza aplicada a las pestañas hasta que las pestañas se desconecten entre sí en piezas distintas. La fuerza máxima medida antes de desconectar las pestañas es la "fuerza pico". Determine la Fuerza de Deslaminación (DF, por sus siglas en inglés) para la muestra de prueba de acuerdo con la ecuación siguiente:

65  $DF = (\text{Fuerza pico}) (\text{longitud de la muesca}) / (\text{Prueba de grosor de la muestra})$

Cuanto más fuerza se requiere para deslaminar completamente las pestañas, mayor es el valor de la fuerza de deslaminación y la integridad estructural para la composición de polímero.

5 Mida la densidad de una composición de polímero de acuerdo con el método D-792-00 de la American Society for Testing and Materials (ASTM).

Composición de polímero orientado

10 La presente invención, en un aspecto, es una composición de polímero orientado. Una composición de polímero orientado comprende moléculas de polímero que tienen un mayor grado de orientación molecular que la de una composición de polímero extrudida a partir de un mezclador. Típicamente, una composición de polímero orientado requiere una etapa de procesamiento específica diseñada con el propósito de orientar la composición de polímero (*por ejemplo*, estiramiento en estado sólido o extrusión de pistón a través de un troquel convergente) para convertir una composición de polímero en una composición de polímero orientado.

15 La composición de polímero orientado de la presente invención comprende una fase continua de uno o más polímeros orientables. Típicamente, 90 por ciento en peso (% en peso) o más, más típicamente, 95 % en peso o más de los polímeros en la composición de polímero son polímeros orientables. Todo el polímero en la composición de polímero puede ser orientable. Mida el % en peso basado en el peso total del polímero en la composición de polímero orientado. Todos los polímeros en la composición de polímero orientado pueden ser polímeros orientables.

20 Un polímero orientable es un polímero que puede experimentar alineación de polímero. Los polímeros orientables pueden ser amorfos o semicristalinos. En la presente descripción, los polímeros "semicristalinos" y "cristalinos" se refieren indistintamente a polímeros que tienen una temperatura de fusión ( $T_m$ ). Los polímeros orientables convenientes son uno o más de un polímero semicristalino, particularmente polímeros de poliolefina (poliolefinas). Las poliolefinas tienden a experimentar fácilmente cavitación en combinación con partículas de relleno, debido presumiblemente a que las poliolefinas son no polares relativamente y, como tales, se adhieren menos fácilmente a las partículas de relleno. Los polímeros lineales (*es decir*, polímeros en los que la ramificación de la cadena se produce en menos de 1 de 1.000 unidades monoméricas tales como polietileno lineal de densidad baja) son incluso más convenientes.

25 Los polímeros orientables adecuados incluyen polímeros y copolímeros basados en poliestireno, policarbonato, polipropileno, polietileno (*por ejemplo*, densidad alta, densidad muy alta y polietileno de densidad ultra alta), cloruro de polivinilo, polimetilpentano, politetrafluoroetileno, poliamidas, poliésteres (*por ejemplo*, tereftalato de polietileno) y polímeros a base de poliéster, policarbonatos, óxido de polietileno, polioximetileno, fluoruro de polivinilidina y polímeros de cristal líquido y sus combinaciones. Un primer polímero está "basado en" un segundo polímero si el primer polímero comprende el segundo polímero. Por ejemplo, un copolímero de bloque se basa en los polímeros que comprenden los bloques. Los polímeros orientables convenientes particularmente incluyen polímeros basados en polietileno, polipropileno y poliésteres. Los polímeros orientables convenientes más particularmente incluyen polietileno lineal que tiene un  $P_m$  de 50.000 a 3.000.000 g/mol; especialmente de 100.000 a 1.500.000 g/mol, incluso de 750.000 a 1.500.000 g/mol.

30 Una clase preferida de poliésteres (y polímeros a base de poliéster) son aquellos que son derivables de la reacción de al menos un alcohol polihídrico, adecuadamente un alcohol polihídrico lineal, preferentemente un diol tal como un diol lineal  $C_2$  a  $C_6$  con al menos un ácido polibásico, adecuadamente un ácido policarboxílico. Los ejemplos de poliésteres adecuados incluyen 2,6-naftalato de polietileno, 1,5-naftalato de polietileno, 1,2-dihidroxibenzoato de politetrametileno, tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno y copoliésteres, especialmente de tereftalato de etileno.

35 Los polímeros a base de polipropileno (PP) (*es decir*, polímeros basados en PP) son un ejemplo de polímeros orientables convenientes para su uso en la presente invención. Los polímeros a base de PP generalmente tienen una densidad menor que otros polímeros de poliolefina orientables. Por lo tanto, los polímeros a base de PP facilitan artículos más ligeros que otros polímeros de poliolefina orientables. Los polímeros a base de PP ofrecen, además, una estabilidad térmica mayor que otros polímeros de poliolefina orientables. Por lo tanto, los polímeros a base de PP también pueden formar artículos orientados que tienen una mayor estabilidad térmica que los artículos orientados de otros polímeros de poliolefina.

40 Los polímeros adecuados a base de PP incluyen Ziegler Natta, metaloceno y polipropileno postmetaloceno. Los polímeros a base de PP adecuados incluyen homopolímero de PP; copolímero aleatorio de PP (con etileno u otra alfa-olefina presente de 0,1 a 15 por ciento en peso de monómeros); copolímeros de impacto de PP con una matriz de homopolímero de PP o copolímero aleatorio de PP de 50 a 97 por ciento en peso (% en peso) basado en peso de copolímero de impacto y con goma de copolímero de etileno propileno presente a 3 a 50 % en peso basado en peso de copolímero de impacto preparado en reactor o un modificador de impacto o goma de copolímero aleatorio preparado por copolimerización de dos o más alfa olefinas preparadas en el reactor; copolímero de impacto de PP con una matriz de homopolímero PP o copolímero aleatorio PP para 50 a 97 % en peso del peso del copolímero de impacto y con goma de copolímero de etileno-propileno presente de 3 a 50 % en peso del copolímero de impacto de peso añadido mediante composición u otra goma (modificador de impacto) preparada por copolimerización de dos o más alfa olefinas (tales como etileno-octeno) por catálisis de Zeigler-Natta, metaloceno, o de un solo sitio, añadida mediante composición tal como, pero sin limitarse a, un proceso de extrusión de doble tornillo. Es conveniente usar un polímero a base de PP que tenga un régimen de flujo de

fusión de 0,8 a 8, preferentemente de 2 a 4, con mayor preferencia de 2 a 3. Además, es conveniente usar un polímero a base de PP que tenga 55 a 70 %, preferentemente 55 a 65 % de cristalinidad.

5 El PP puede estabilizarse por ultravioleta (UV), y convenientemente también puede modificarse por impacto. El PP particularmente conveniente se estabiliza con estabilizadores orgánicos. El PP puede estar libre de pigmento de dióxido de titanio para alcanzar la estabilización por UV, lo que permite de esta manera el uso de menos pigmentos para alcanzar un espectro completo de colores. Una combinación de fotoestabilizadores de tipo amina impedida (HALS) de peso molecular bajo y peso molecular alto son aditivos convenientes para impartir estabilización UV al PP. Los ejemplos adecuados de estabilizadores disponibles comercialmente incluyen IRGASTAB™ FS 811, IRGASTAB™ FS 812  
10 (IRGASTAB es una marca comercial de Ciba Specialty Chemicals Corporation). Un sistema estabilizador conveniente particularmente contiene una combinación de IRGASTAB™ FS 301, TINUVIN™ 123 y CHIMASSORB™ 119. (TINUVIN y CHIMASSORB son marcas comerciales de Ciba Specialty Chemicals Corporation).

15 La composición de polímero orientado comprende, además, un relleno inorgánico inerte. Los materiales inorgánicos no sufren todas las desventajas de los rellenos orgánicos. Los rellenos orgánicos incluyen materiales celulósicos tales como fibra de madera, polvo de madera y harina de madera y son susceptibles incluso dentro de una composición de polímero al blanqueo del color cuando se exponen al sol, y a la descomposición, moho y hongos cuando se exponen a la humedad. Sin embargo, los rellenos inorgánicos son más densos generalmente que los rellenos orgánicos. Por ejemplo, los rellenos inorgánicos inertes para su uso en la presente invención tienen típicamente una densidad de al menos dos gramos por  
20 centímetro cúbico. Por lo tanto, las composiciones de polímeros que comprenden rellenos inorgánicos deben contener más volumen vacío que una composición de polímero que comprende el mismo volumen de rellenos orgánicos para alcanzar la misma densidad de composición de polímero. Sorprendentemente, puede producirse una cavitación suficiente durante el estiramiento por troquel para alcanzar una composición de polímero orientado que tenga una densidad de menos de 0,8 gramos por centímetro cúbico, incluso cuando la composición de polímero contenga 30 % en peso o más de relleno inorgánico.  
25

Los rellenos inorgánicos son reactivos o inertes. Los rellenos reactivos, tales como el cemento Portland y el yeso, experimentan una reacción química en presencia de agua. Los rellenos inertes no experimentan tal reacción química en presencia de agua. Se usan rellenos inertes en la presente invención para alcanzar una densidad de composición de  
30 polímero estable debido a que los rellenos reactivos atraen y reaccionan con el agua, lo que provoca cambios en la densidad de la composición de polímero. Los rellenos inorgánicos inertes usados en la presente invención incluyen talco, arcilla (*por ejemplo*, caolín), hidróxidos de magnesio, hidróxidos de aluminio, dolomita, perlas de vidrio, sílice, mica, rellenos metálicos, feldespato, wollastonita, fibras de vidrio, fibras de metal, fibras de boro, negro de carbón, nanorellenos, carbonato de calcio y cenizas volantes. Los rellenos inorgánicos inertes convenientes particularmente incluyen talco, carbonato de calcio, arcilla y cenizas volantes. El relleno inorgánico puede ser una o una combinación de más de un relleno inorgánico. Más particularmente, un relleno inorgánico inerte puede ser cualquier relleno inorgánico inerte o cualquier combinación de más de un relleno inorgánico inerte.  
35

Un objeto de la presente invención es alcanzar un volumen vacío en una composición de polímero que contiene un relleno inorgánico inerte, principalmente, si no exclusivamente, a través de cavitación en lugar de por medio de un agente  
40 espumante. La cavitación es un proceso por el cual se forma volumen vacío cerca de partículas de relleno durante un proceso de estiramiento a medida que el polímero se aleja de la partícula de relleno. La cavitación es un medio para introducir volumen vacío en una composición de polímero orientado sin tener que usar un agente de soplado. La composición de polímero orientado de la presente invención contiene menos de tres % en peso, preferentemente menos de dos % en peso, con mayor preferencia menos de un % en peso, aún con mayor preferencia menos de 0,5 % en peso de agente de soplado y puede estar libre de agente de soplado. En la presente descripción, "agente de soplado" incluye agentes de soplado químicos y productos de descomposición a partir de estos. Mida el % en peso de agente de soplado con relación al peso total de la composición de polímero orientado.  
45

50 Generalmente, el grado de cavitación (*es decir*, la cantidad de volumen vacío introducido debido a la cavitación) es directamente proporcional a la concentración del relleno. El aumento de la concentración de relleno inorgánico aumenta la densidad de una composición de polímero, pero también tiende a aumentar la cantidad de volumen vacío resultante de la cavitación. Las modalidades convenientes particularmente de la presente composición de polímero orientado tienen 30 por ciento en volumen (% en volumen) o más, preferentemente 40 % en volumen o más, con mayor preferencia 50 % en  
55 volumen o más de volumen vacío basado en el volumen total de la composición de polímero. Más convenientemente, el volumen vacío se debe principalmente, si no exclusivamente, a la cavitación. La ausencia de agente de soplado indica que el volumen vacío se debe a la cavitación.

Típicamente, la composición de polímero orientado de la presente invención contiene 30 % en peso o más, preferentemente 40 % en peso o más, y con mayor preferencia 45 % en peso o más relleno. El relleno puede estar presente en una cantidad de 60 % en peso o más, incluso 70 % en peso o más. Generalmente, la cantidad de relleno es del 95 % en peso o menos para alcanzar la integridad estructural. Determine el % en peso de relleno basado en el peso total de la composición de polímero orientado.  
60

65 La composición de polímero orientado de la presente invención tiene una densidad de menos de 0,8 g/cm<sup>3</sup>, preferentemente 0,75 g/cm<sup>3</sup> o menos, con mayor preferencia 0,7 g/cm<sup>3</sup> o menos. Medir la densidad de la composición del

polímero orientado de acuerdo con el método 792-00 de la American Society for Testing and Materials (ASTM). Es conveniente una densidad inferior a  $0,8 \text{ g/cm}^3$  para alcanzar una densidad similar o inferior a la de los materiales de madera, que se usan comúnmente en mercados para los que la composición de polímero orientado de la presente invención es útil. Tener una densidad similar o inferior a la de la madera es conveniente para alcanzar una manipulación fácil durante el envío y el uso. A ese respecto, una composición de menor densidad es más conveniente que una composición de mayor densidad siempre y cuando la composición de menor densidad tenga una rigidez suficiente.

Uno de los descubrimientos sorprendentes de la presente invención es que puede producirse una cavitación suficiente mediante el uso de un relleno inorgánico inerte para alcanzar una composición de polímero orientado que tenga una densidad de menos de  $0,8 \text{ g/cm}^3$  a pesar de tener una concentración relativamente alta del relleno inorgánico inerte de densidad alta a la vez que tiene, además, una relación de estiramiento lineal de diez o menos, incluso ocho o menos, incluso cinco o menos cuando se usa un proceso de estiramiento por troquel. El aumento de la relación de estiramiento lineal resulta en composiciones de polímero más altamente orientados en la dimensión de estiramiento y una mayor cavitación (por lo tanto, un aumento de volumen vacío). Sin embargo, el aumento de la relación de estiramiento lineal disminuye, además, la integridad estructural en un artículo orientado, que se manifiesta por una disminución en la fuerza de deslaminación en la dimensión de estiramiento. La fibrilación de la composición orientada en hebras que se extienden en la dirección de estiramiento (dimensión de estiramiento) puede producirse cuando la orientación se vuelve extrema y la fuerza de deslaminación demasiado baja. La presente invención proporciona composiciones de polímero orientado que disfrutan de un beneficio de volúmenes vacíos de cavitación alta sin sufrir la desventaja de la resistencia baja a la deslaminación debido a las relaciones de estiramiento lineal de once o más. Las composiciones de polímero orientado rellenas de la presente invención tienen valores de fuerza de deslaminación superiores a 44,5 Newtons (N) (diez libras-fuerza). La fuerza de deslaminación es convenientemente 50 N (11,2 libras-fuerza) o mayor, preferentemente 75 N (16,8 libras-fuerza) o mayor, con mayor preferencia 100 N (22,5 libras-fuerza) o mayor y aún con mayor preferencia 150 N (33,7 libras-fuerza) o mayor.

La rigidez de una composición de polímero es importante, además, para cumplir los códigos de construcción para ciertos usos finales para composiciones de polímero orientado de la presente invención. Mida la rigidez como el módulo de flexión (módulo de elasticidad) de acuerdo con el método D-790-03 de la ASTM. Las composiciones de polímero orientado de la presente invención, en combinación con tener una densidad de menos de  $0,8 \text{ g/cm}^3$ , tienen un módulo de flexión de 1,4 gigapascales (GPa) (200,000 libras por pulgada cuadrada (psi)) o mayor, preferentemente 2,1 GPa (300,000 psi) o mayor, con mayor preferencia 2,8 GPa (400,000 psi) o mayor. Es conveniente un módulo de flexión de 1,4 GPa o más para cumplir con los requerimientos del código de tableros para terraza que requieren una rigidez de tablero suficiente para que el tablero demuestre una desviación de menos de 0,09 pulgadas con un peso de 100 libras por pie cuadrado distribuido en un tramo de 16 pulgadas. (*ver, por ejemplo, el requerimiento AC174 del International Code Council - Evaluation Services (ICC-ES) titulado: Criterios de aceptación para las Calificaciones de Tableros de Cubierta y Sistemas de Barandilla*). Es conveniente aumentar el módulo de flexión para alcanzar una rigidez aún mayor del tablero para soportar de forma segura más peso del que requiere el código.

Todas las dimensiones de la sección transversal de las composiciones de polímero orientado de la presente invención son superiores a 1,5 milímetros (mm), y típicamente son de 3 mm o más, más típicamente de 5 mm o mayores. Dichas composiciones de polímero tienen áreas de sección transversal relativamente grandes que las distinguen de películas y fibras. Estirar una composición de polímero con una dimensión de sección transversal relativamente grande (*es decir, área de sección transversal grande*) tiene desafíos que el proceso de estiramiento de película no tiene debido a las diferencias de ventana de procesamiento. Por ejemplo, la estiramiento de la película puede producirse a temperaturas mucho más bajas que los artículos de sección transversal grande. Las tensiones de estiramiento necesarias para estirar películas son mucho más bajas que para artículos de sección transversal grande. Como resultado, es más probable que un proceso de estiramiento exceda el esfuerzo de ruptura para artículos de sección transversal más grandes que para películas.

Además, alcanzar una tensión de estiramiento suficiente para inducir bastante cavitación para alcanzar una densidad de menos de  $0,8 \text{ g/cm}^3$  es más desafiante a medida que aumentan las dimensiones de la sección transversal de la composición de polímero. No obstante, el proceso de la presente invención (descrito más abajo) supera cada uno de estos retos con composiciones de polímero que exceden las dimensiones de una película con el fin de producir la composición de polímero orientado de la presente invención.

Las composiciones de polímero orientado de la presente invención tienen convenientemente un grado bajo de conectividad entre los espacios vacíos que resultan de la cavitación. La conectividad proporciona comunicación fluida entre espacios vacíos y puede facilitar la acumulación de fluido (*por ejemplo, humedad*) dentro de la composición. Esto, a su vez, puede provocar un aumento inconveniente en la densidad de la composición de polímero orientado, o fluctuaciones en la densidad en dependencia de la humedad. Convenientemente, menos del 75 %, preferentemente menos del 50 %, con mayor preferencia menos del 25 %, aún con mayor preferencia menos del 10 % del volumen vacío debido a la cavitación es accesible por el agua. Más convenientemente, menos del 5 %, incluso menos del 1 % del volumen vacío es accesible por agua. Mida la accesibilidad por el agua mediante la inmersión de una composición de polímero en agua y mediante el registro de su cambio en la densidad con el tiempo. La captación de agua en los espacios vacíos (lo que indica interconectividad) es evidente por un aumento en la densidad después de la inmersión en agua. En



una modalidad conveniente particularmente, se aplican los mismos valores de accesibilidad después de colocar la composición de polímero orientado en una olla a presión.

5 La composición de polímero orientado de la presente invención puede tener cualquier forma de sección transversal concebible lo que incluye elipse circular o no circular, oval, triángulo, cuadrado, rectángulo, pentágono, hexágono, ojo de cerradura, puerta de arco, o cualquier otro perfil útil como moldura de madera o como componentes de terraza (*por ejemplo*, barandas, tableros, husillos).

10 Proceso de estiramiento en estado sólido

10 Un segundo aspecto de la presente invención es un proceso de estiramiento en estado sólido para producir la composición de polímero orientado del primer aspecto. Un proceso de estiramiento en estado sólido implica tirar de (*es decir*, estirar) una composición de polímero que comprende un polímero orientable con fuerza suficiente como para inducir la alineación de las moléculas de polímero en la composición de polímero. Es conveniente alinear moléculas de polímero (*es decir*, orientación del polímero u "orientación") para potenciar la resistencia y el módulo (rigidez) de una composición de polímero. El proceso de estiramiento puede, además, inducir la cavitación en una composición de polímero rellena, lo que reduce de esta manera la densidad de la composición de polímero.

20 El proceso de estiramiento en estado sólido de la presente invención implica estirar una composición de polímero que contiene un relleno inorgánico inerte y una fase continua de uno o más polímeros orientables. La composición de polímero es la misma que la descrita anteriormente para la composición de polímero orientado. La orientación y la cavitación del compuesto polimérico se producen mientras se estira la composición de polímero en el presente proceso.

25 Condicione la composición de polímero que comprende el relleno inorgánico inerte y el polímero orientable a una temperatura de estiramiento ( $T_d$ ) antes del estiramiento.

30 La temperatura de estiramiento es más de diez grados Celsius ( $^{\circ}\text{C}$ ) más abajo de la  $T_s$  de la composición de polímero. La temperatura de estiramiento puede ser de quince  $^{\circ}\text{C}$  o más, veinte  $^{\circ}\text{C}$  o más, treinta  $^{\circ}\text{C}$  o más, incluso cuarenta  $^{\circ}\text{C}$  o más por debajo de la  $T_s$  de la composición de polímero. La cavitación no se producirá en un grado significativo si la temperatura de estiramiento está por encima de la  $T_s$  de la composición de polímero orientable. El presente proceso requiere estirar a una temperatura de más de diez  $^{\circ}\text{C}$  más abajo de la  $T_s$  para alcanzar una cavitación suficiente para lograr una densidad final de 0,8 gramos por centímetro cúbico ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) para la composición de polímero orientado.

35 Generalmente, la temperatura de estiramiento es de cuarenta  $^{\circ}\text{C}$  o menos más abajo de la  $T_s$  de la composición de polímero. Estirar una composición de polímero a una temperatura de estiramiento de más de cuarenta  $^{\circ}\text{C}$  por debajo de su  $T_s$  requiere velocidades de estiramiento menores que las convenientes económicamente para evitar fracturas.

40 Convenientemente, 50 por ciento en peso (% en peso) o más, más convenientemente 90 % en peso o más de los polímeros en una composición de polímero tienen una  $T_m$ . Más convenientemente, todos los polímeros en la composición de polímero tienen una  $T_m$ .

45 El presente proceso es un proceso de estiramiento por troquel. Eso significa que el estiramiento se produce a través de un troquel de estiramiento en estado sólido a la temperatura de estiramiento. Un proceso de estiramiento por troquel está en contraste con un proceso de estiramiento libre. En un proceso de estiramiento libre, una composición de polímero se separa de cualquier restricción física. El estiramiento libre ofrece poco control sobre el tamaño y la forma de la composición del polímero final después del estiramiento, aparte de controlar la forma de la composición del polímero antes del estiramiento. Típicamente, una composición de polímero estirada libre tiene una forma en sección transversal proporcional a su forma de sección transversal antes del estiramiento. El presente proceso utiliza un troquel de estiramiento para alcanzar un mejor control y para permitir el estiramiento a una forma de sección transversal diferente en la composición de polímero después del estiramiento en comparación con antes del estiramiento. El proceso de estiramiento puede ser por lotes (*por ejemplo*, mediante el estiramiento de barras de polímero discretos) o continuo (*por ejemplo*, mediante el estiramiento de una alimentación continua de composición de polímero desde un extrusor).

55 Un troquel de estiramiento proporciona una restricción física que ayuda a definir el tamaño y la forma de una composición de polímero al dirigir el movimiento del polímero durante el proceso de estiramiento. El estiramiento por troquel se produce mediante el acondicionamiento de una composición de polímero a una temperatura de estiramiento y después tirar de una composición de polímero a través de un canal de conformación en un troquel de estiramiento. El canal de conformación constriñe la composición de polímero en al menos una dimensión lo que causa que la composición de polímero se estire en una forma de sección transversal general. Los procesos de estiramiento por troquel proporcionan ventajosamente un mayor control en la conformación de una composición de polímero durante un proceso de estiramiento que el disponible en un proceso de estiramiento libre.

65 El presente proceso no se limita a un troquel de dibujo específico. Sin embargo, la presente invención emplea ventajosamente un troquel de estiramiento sustancialmente proporcional. Un troquel de estiramiento sustancialmente proporcional dirige el estiramiento de una composición de polímero de tal manera que se alcanza una composición de polímero orientado que tiene una forma de sección transversal proporcional a la de la composición de polímero que entra

5 en el troquel de estiramiento proporcional. Dicho troquel equilibra las fuerzas del polímero dirigidas hacia un centroide de sección transversal del polímero de manera que las variaciones en la composición del polímero o las condiciones de procesamiento no afecten a la forma de la composición de polímero orientado final. Por lo tanto, dicho troquel de estiramiento proporciona ventajosamente un control predecible sobre la forma de la composición de polímero final a pesar de los cambios en la composición del polímero o en las condiciones del proceso de estiramiento.

10 Estire la composición del polímero a través de un troquel de estiramiento a una velocidad de estiramiento específica. La velocidad de estiramiento es fundamental para determinar la densidad y el módulo de una composición de polímero orientado resultante. Las velocidades de estiramiento más rápidas pueden inducir ventajosamente más cavitación (por lo tanto, producir un producto de menor densidad) generar un mayor grado de orientación (módulo más alto) y generalmente proporcionan un proceso más eficiente desde el punto de vista económico. La velocidad de estiramiento es una velocidad lineal en la que la composición de polímero sale de un troquel de estiramiento en una dirección de estiramiento.

15 Parte del presente descubrimiento sorprendente es que para alcanzar una densidad de menos de 0,8 g/cm<sup>3</sup> por medio de la cavitación y un módulo de 1,4 GPa (200.000 psi), el proceso debe usar una velocidad de estiramiento de 0,25 metros por minuto (m/min) o más rápido, convenientemente, la velocidad de estiramiento es 0,5 m/min o más rápida, preferentemente un m/min o más rápida, y con mayor preferencia dos m/min o más rápida. Un límite superior para la velocidad de estiramiento se limita principalmente por la fuerza de estiramiento necesaria para alcanzar una velocidad de estiramiento específica. La fuerza de estiramiento debería ser menor que la resistencia a la tracción de la composición de polímero a la temperatura de estiramiento para evitar la fractura de la composición de polímero. Típicamente, la velocidad de estiramiento es de 30,5 metros por minuto o más lenta, más típicamente de nueve metros por minuto o más lenta.

25 Otra parte del presente descubrimiento es que es posible una cavitación suficiente para proporcionar una composición de polímero con una densidad inferior a 0,8 g/cm<sup>3</sup> y un módulo de flexión de 1,4 GPa o superior mediante el uso de una relación de estiramiento lineal de diez o menos, incluso ocho o menos, incluso cinco o menos. El documento WO2004/009334 describe composiciones de polímero orientado que contienen rellenos inorgánicos reactivos y sus ejemplos ilustran una composición de polímero orientado que tiene una densidad inferior a 0,8 g/cm<sup>3</sup> solo cuando se usa un proceso de estiramiento libre que implementa una relación de estiramiento lineal superior a 11. Una muestra con una relación de estiramiento lineal tan alta tendrá una fuerza de deslaminación inconvenientemente baja (*ver, por ejemplo*, los ejemplos comparativos M-P más abajo).

35 La presente invención usa idealmente una relación de estiramiento nominal de 1,25 o más y puede emplear una relación de estiramiento nominal de 1,5 o más, dos o más, tres o más, cuatro o más, cinco o más, incluso seis o más. Son convenientes relaciones de estiramiento nominal más altas para alcanzar una mayor orientación del polímero. El aumento de la orientación del polímero aumenta la resistencia y la rigidez de la composición de polímero. Sin embargo, el aumento de la relación de estiramiento nominal aumenta también la relación de estiramiento lineal. Por lo tanto, es conveniente usar una relación de estiramiento nominal que sea 8 o menos, preferentemente 6 o menos, con mayor preferencia 5 o menos, aún con mayor preferencia 4 o menos con el fin de maximizar la integridad estructural de la composición de polímero orientado. La relación de estiramiento nominal puede ser de 3 o menos, incluso 2 o menos.

40 **EJEMPLOS**

Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar adicionalmente las modalidades de la presente invención.

45 Preparación de composiciones de polímero

Tabla 1. Composiciones de polímeros iniciales

Composición	T <sub>s</sub> (°C) de la composición del polímero	Polímero	Relleno
(a)	163	Copolímero aleatorio de polipropileno-etileno nucleado que tiene un 0,5 % en peso de componente de etileno y un índice de fluidez en estado fundido de 3 ( <i>por ejemplo</i> , INSPIRE™ D404.01, INSPIRE es una marca registrada de The Dow Chemical Company)	46 % en peso de composición de talco basada en el peso total de la composición. La composición de talco es 50-60 % en peso de talco y 40-50 % en peso de carbonatos de magnesio que tienen un diámetro medio de 16,4 micras. ( <i>por ejemplo</i> , TC-100 de Luzenac)
(b)	163	[igual que (a)]	46 % en peso de carbonato de calcio que tiene un tamaño de partícula medio de 1,1 micras, con % en peso basado en el peso total de la composición ( <i>por ejemplo</i> , Supercoat de Imersys)

	Composición	T <sub>s</sub> (°C) de la composición del polímero	Polímero	Relleno
5	(c)	148	Copolímero aleatorio de polipropileno-etileno que tiene 3,2 % en peso de etileno y un índice de fluidez en estado fundido de 1,9 (por ejemplo, 6D83K de The Dow Chemical Company).	46 % en peso de cenizas volantes como se recibió de Headwaters Resources (por ejemplo, Clase F de Headwaters Resources)
10	(d)	148	[igual que (c)]	[igual que (a)]
15	(e)	160	Homopolímero de polipropileno con un índice de fluidez en estado fundido de 2,8 (por ejemplo, 5D37 de The Dow Chemical Company).	[igual que (a)]
20	(f)	163	[igual que (a)]	50 % en peso de cemento Portland
	(g)	163	[igual que (a)]	40 % en peso de cemento Portland

Prepare las composiciones de polímero "a" hasta "g" (descritas en la Tabla 1) mediante el procedimiento siguiente: combine el polímero y el relleno mediante el uso de un extrusor de mezcla adecuado, por ejemplo, un mezclador continuo Farrell (FCM, por sus siglas en inglés) o un extrusor de doble tornillo de rotación conjunta. Alimente el polímero y el relleno a la relación de peso especificada a través de alimentadores de pérdida de peso estándar. Funda el polímero en el extrusor de mezcla y mezcle el relleno en la matriz de polímero para formar una mezcla polímero/relleno. Alimente la mezcla polímero/relleno desde el extrusor de mezcla a un dispositivo de bombeo adecuado (por ejemplo, un extrusor de tornillo único o bomba de engranajes) y después a través de un troquel de hilo de múltiples orificios para producir múltiples hilos de la mezcla polímero/relleno. Enfrie los hilos bajo el agua y córtelos en gránulos.

Para las composiciones (a)-(e), vuelva a extrudir los gránulos hacia una barra de composición de polímero. Alternativamente, la mezcla polímero/relleno puede bombearse directamente desde el dispositivo de bombeo a través de un troquel para perfil y después enfriarse para producir una barra de composición de polímero sin formación de gránulos y volver a extrudir. Como aún otra alternativa, la mezcla polímero/relleno puede bombearse directamente desde el dispositivo de bombeo, a través de un troquel para perfil, enfriarse a una temperatura de estiramiento y después ser estirada a una composición de polímero orientado.

Para las composiciones (f) y (g), moldee por inyección la composición en una probeta de tracción tipo 1 norma ASTM D-790 para su uso en los ejemplos comparativos (Ejs Comp) M-P.

Procedimiento de estiramiento

Ejemplos (Ejs) - Composiciones a escala más pequeña

Frese una barra de la composición de polímero que corresponde al ejemplo deseado para tener dimensiones de sección transversal que coincidan con la relación de estiramiento nominal para un ejemplo específico. La Tabla 2 proporciona las dimensiones de las barras para las relaciones de estiramiento nominal correspondientes. Frese una lengüeta inicial en un extremo de cada barra que sea más pequeña en dimensión que cualquier punto en el canal de conformación y más largo que la longitud del troquel. La lengüeta se extiende a través del troquel para unir un actuador para tirar del resto de la barra a través del troquel.

Tabla 2. Dimensiones de la barra fresada

Relación de estiramiento nominal	Anchura de la barra fresada cm (pulgada)	Altura de la barra fresada cm (pulgada)
2	1,80 (0,707)	0,450 (0,177)
4	2,54 (1,0)	0,635 (0,25)

Estire los ejemplos 1(a)-1(f) mediante el uso de un troquel proporcional con una abertura de salida de troquel de 1,27 cm (0,5") x 0,3175 cm (0,125") y un canal de conformación rectangular que tenga dimensiones de sección transversal sustancialmente proporcionales entre sí. Las paredes que abarcan la altura del canal convergen en un ángulo de 15 ° para reducir el ancho, mientras que las paredes que abarcan la dimensión del ancho convergen en un ángulo de 3,83 ° para reducir la altura. Este troquel se describe e ilustra adicionalmente en una solicitud de patente de los Estados Unidos que tiene el número de serie 60/858.122 y que se titula TROQUEL DE ESTIRAMIENTO SUSTANCIALMENTE

PROPORCIONAL PARA COMPOSICIONES DE POLÍMEROS (ver, Descripción del troquel proporcional en los ejemplos). La abertura del canal del troquel tiene una sección transversal que es más grande y proporcional a la sección transversal de la barra que ingresa al canal del troquel, así como también a la abertura de salida del troquel.

5 Acondicione cada barra a una temperatura de estiramiento antes del estiramiento a través del troquel de estiramiento. Estire una barra a través del troquel de estiramiento mediante la extensión de la lengüeta inicial a través del troquel de estiramiento, sujete la lengüeta con un actuador y después tire de la barra a través del troquel de estiramiento mediante el uso de un probador hidráulico MTS, número de modelo 205. Centre la barra en el canal de conformación del troquel. Estire la barra primero lentamente para orientar el borde delantero y después llévelo a una velocidad de estiramiento específica mientras mantiene el troquel a la temperatura de estiramiento. La composición de polímero estirada representa el Ejemplo o el Ejemplo Comparativo.

15 Cada uno de los ejemplos comparativos A-I y los ejemplos 1(a)-1(f) tiene una sección transversal rectangular con un ancho de 9-10 mm y una altura de 2,1-2,6 mm y tiene menos del 5 % del volumen vacío accesible por agua en una prueba de inmersión en agua.

Tabla 3.

Ej	Comp. de polímero	Temp. de estiramiento °C más abajo de la Ts de la composición de polímero	NDR <sup>1</sup>	Velocidad de estiramiento cm/min	LDR <sup>2</sup>	Densidad orientada g/cm <sup>3</sup>	Módulo de flexión GPa	Fuerza de deslaminación N (libras-fuerza)
Ej Comp A	a	10	4	2.54	5.7	1.09	4.6	NM*
Ej Comp B	a	10	4	25.4	7.3	0.95	4.2	NM*
Ej Comp C	a	10	4	127	9.9	0.82	3.9	NM*
Ej Comp D	a	10	4	254	10.1	0.84	3.7	NM*
Ej Comp E	a	10	4	508	9.7	0.85	3.6	NM*
Ej Comp F	a	20	4	2.54	7.2	0.89	4.2	49,4 (11,1)
Ej Comp G	a	20	4	25.4	9.7	0.82	4.9	54,3 (12,2)
1(a)	a	20	4	50.8	10.3	0,79	5.0	51,6 (11,6)
1(b)	a	20	4	101	11.6	0,75	5.5	99,6 (22,4)
1(c)	a	20	4	127	12.8	0,73	5.3	70,3 (15,8)
Ej Comp H	a	30	4	2.54	6.7	0.93	4.0	187 (42)
1(d)	a	30	4	25.4	9.7	0,75	4.5	84,5 (19)
Ej Comp I	a	30	4	127	13.6	0.65	6.6	28 (6,3) <sup>3</sup>
1(e)	a	30	4	254	14.4	0.68	NM*	82,7 (18,6)
1(f)	a	30	4	508	13.7	0.69	NM*	73,4 (16,5)

\*\*NM" significa "no medida"

<sup>1</sup> NDR (por sus siglas en inglés) es "relación de estiramiento nominal"

<sup>2</sup> LDR (por sus siglas en inglés) es "relación de estiramiento lineal"

60 <sup>3</sup> Se espera que este valor bajo de deslaminación sea un valor atípico, tal vez debido a un vacío(s) no observado(s) en el centro de la muestra. La tendencia en las muestras 1(d)-1(e) sugiere que este valor debería estar entre 84,5 y 82,7 Newtons. Sin embargo, tal como se midió, este valor de deslaminación está fuera de nuestro intervalo reivindicado y, por lo tanto, el ejemplo se enumera como un ejemplo comparativo.

Los ejemplos comparativos A-H y los ejemplos 1(a)-1(f) ilustran el efecto de la temperatura de estiramiento sobre la densidad de la composición de polímero orientado para una composición de polímero similar a la composición "a". Los ejemplos 1(a)-(f) están libres de agente de soplado.

5 Ejemplos (Ej) 2-7 -- Composiciones a mayor escala

Frese una barra de composición de polímero que corresponde al ejemplo deseado para tener dimensiones de sección transversal que coincidan con una relación de estiramiento nominal para un ejemplo específico. La Tabla 4 proporciona las dimensiones de las barras para las relaciones de estiramiento nominal correspondientes. Frese una lengüeta inicial en un extremo de cada barra que sea más pequeña en dimensión que cualquier punto en el canal de conformación y más largo que la longitud del troquel. La lengüeta se extiende a través del troquel para unir un actuador para tirar del resto de la barra a través del troquel.

Tabla 4: Dimensiones de la barra fresada

Relación de estiramiento Nominal	Anchura de la barra fresada cm (pulgada)	Altura de la barra fresada cm (pulgada)
1.8	6,81 (2,68)	3,40 (1,34)
4	10,16 (4,0)	5,08 (2,0)

Acondicione cada barra a la temperatura deseada antes del estiramiento a través del troquel de estiramiento. Estire una barra a través de un troquel de estiramiento mediante la extensión de la lengüeta inicial a través del troquel de estiramiento; agarre la lengüeta con un actuador y después tire de la barra a través del troquel de estiramiento. Centre la barra en el canal de conformación de cada troquel. Estire la barra primero lentamente para orientar el borde delantero y después llévela a una velocidad de estiramiento específica. Estire la barra a través de un troquel proporcional.

El troquel de estiramiento usado es un troquel proporcional similar proporcionalmente al usado en el ejemplo 1. El troquel proporcional para los ejemplos 2-7 tiene una abertura de salida de troquel de 5,08 cm (2") x 2,54 cm (1") y un canal de conformación rectangular que tiene dimensiones de sección transversal sustancialmente proporcionales entre sí. Las paredes que abarcan la altura del canal convergen en un ángulo de 15 ° hacia un plano situado centralmente entre ellas para reducir el ancho del canal del troquel mientras avanza hacia la abertura de salida del canal. Las paredes que abarcan la dimensión de anchura convergen en un ángulo de 3,83 ° hacia un plano ubicado centralmente entre ellas para reducir la altura del canal del troquel mientras avanza hacia la abertura de salida del canal. La abertura de entrada del canal del troquel tiene una sección transversal que es más grande y proporcional tanto a la sección transversal de la barra que entra en el canal del troquel como a la abertura de salida del troquel. En la salida del troquel estaba una superficie con una longitud de 1,27 cm (0,5").

Tabla 5 - Condiciones y resultados para los Ejs 2-7

Ej	Comp. de polímero	Temp. de estiramiento (°C más abajo de la T <sub>s</sub> ) de la composición de polímero	NDR	Velocidad de estiramiento (ml/min)	LDR	Densidad orientada (g/cm <sup>3</sup> )	Módulo de flexión (GPa)	Fuerza de deslaminación N (libras-fuerza)
2	a	20	2	2.4	9.5	0.65	2.8	75,2 (16,9)
3	a	15	2	2.4	8.5	0.80	3.0	127 (28,5)
4	a	18	4	2.4	10.5	0,78	3.3	158 (35,5)
5	a	18	2	2.4	9	0.80	2.8	122 (27,4)
6	e	23	2	2.4	10	0.73	2.4	89 (20)
7	e	18	2	2.4	8.5	0.80	3.0	110 (24,7)

Cada uno de los Ejs 2-7 tenía un ancho entre 29 y 36 mm y una altura entre 14 y 18 mm. Cada uno de los Ejs 2-7 tiene menos del 5 % de volumen vacío accesible por el agua.

Los ejemplos 2-7 ilustran composiciones de polímero orientado a gran escala de la presente invención preparadas con diversas composiciones de polímero, temperaturas de estiramiento y relaciones de estiramiento lineal. Los ejemplos 2-7 están libres de agente de soplado y tienen menos del 5 % de su volumen vacío accesible por el agua en una prueba de inmersión.

65 Comp. Ej. M-P: Muestra de estiramiento libre con cemento Portland

## ES 2 683 727 T3

Estire libremente las probetas de tracción de las composiciones (f) y (g) de acuerdo con los parámetros en la Tabla 6. Marque tres líneas en el área de calibre de las probetas de tracción. Espacie cada línea a 2,54 centímetros (una pulgada) de distancia de su(s) línea(s) contigua(s) perpendicularmente a la dirección de estiramiento. Estire las probetas de tracción en un horno después de permitir que las probetas de tracción se equilibren a la temperatura de estiramiento especificada.

5 Agarre un extremo de la probeta de tracción con un agarre autoajustable estacionario (de anclaje). Agarre un extremo opuesto de la probeta de tracción con un agarre autoajustable móvil. Mediante el uso de un tirador tipo oruga, estire la probeta de tracción al tirar del agarre autoajustable móvil fijado a la probeta de tracción a una velocidad de 2,4 metros (ocho pies) por minuto para estirar la barra de tracción 0,6-0,9 metros (dos-tres pies).

10 Determine la relación de estiramiento lineal mediante la medición de la distancia entre las líneas marcadas en las probetas de tracción después del estiramiento y divídala por el espaciado de 2,54 centímetros (una pulgada) de antes del estiramiento. La relación de estiramiento lineal es la relación promedio determinada para los dos espaciamientos de línea.

15 Mida la densidad, el módulo de flexión y la fuerza de deslaminación de la misma manera que en los otros ejemplos. Tenga en cuenta que, debido a que estos ejemplos comparativos son estiramientos libres, no hay un troquel de estiramiento, por lo que el proceso de estiramiento tiene efectivamente una relación de estiramiento nominal de uno.

Tabla 6.

Comp. Ej	Comp. de polímero	Temp. de estiramiento (°C más abajo de la $T_s$ ) de la composición de polímero	LDR	Densidad ( $g/cm^3$ )	Módulo de flexión (GPa)	Fuerza de deslaminación N (libras-fuerza)
M	f	5	9	0.68		21,4 (4,8)
N	f	5	9	0.74		20,9 (4,7)
O	f	10	8.5	0.66		36,9 (8,3)
P	g	10	7.25	0.78		24,0 (5,4)

Los ejemplos comparativos M-P ilustran que las muestras estiradas libremente que contienen 40-50 % en peso de cemento Portland experimentan una fuerza de deslaminación que es menor que 44,5 Newtons (10 libras-fuerza). Los intentos de ejemplos comparativos de estiramiento libre de estas composiciones de polímero a valores de LDR superiores a 9 no tuvieron éxito debido a que las probetas de tracción se romperían.

Basado en los datos que se colectan y compilan en la presente, se espera que el aumento de la relación de estiramiento lineal en una composición de polímero relleno reducirá la Fuerza de Deslaminación de la composición de polímero orientado resultante. Además, se espera que mediante el aumento de la cantidad de cemento Portland a niveles superiores al 50 % en peso (*por ejemplo*, 60 % en peso) de la composición de polímero retendrá o reducirá la Fuerza de Deslaminación con relación a composiciones con 40-50 % en peso de cemento Portland que se estiran libremente a la misma temperatura de estiramiento y LDR.

## Reivindicaciones

1. Una composición de polímero orientado que comprende treinta por ciento en peso o más y 95 por ciento en peso o menos de relleno inorgánico inerte basada en peso de composición de polímero orientado y una fase continua de al menos un polímero orientable, en donde la composición de polímero orientado tiene:
- 5 (a) una densidad de menos de 0,8 gramos por centímetro cúbico de acuerdo con el método ASTM 792-00;
- (b) un módulo de flexión de 1,4 gigapascales (200.000 libras por pulgada cuadrada) o más de acuerdo con el método ASTM D-790-03;
- 10 (c) dimensiones de sección transversal todas mayores de 1,5 milímetros; y
- (d) un valor de fuerza de deslaminación mayor que 44,5 Newtons (diez libras-fuerza) según se determinó de acuerdo con el método especificado en la descripción;
- 15 en donde la composición de polímero orientado contiene menos de tres por ciento en peso de agente de soplado en base al peso de la composición de polímero orientado, y
- en donde el relleno inorgánico inerte se selecciona de talco, arcilla (por ejemplo, caolín), hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio, dolomita, perlas de vidrio, sílice, mica, rellenos metálicos, feldespato, wollastonita, fibras de vidrio, fibras de metal, fibras de boro, negro de carbón, nano-rellenos, carbonato de calcio, cenizas volantes y sus combinaciones.
2. La composición de polímero orientado de conformidad con la reivindicación 1, en donde el relleno se selecciona de talco, carbonato de calcio, arcilla y cenizas volantes.
3. La composición de polímero orientado de conformidad con la reivindicación 1, en donde el polímero orientable se selecciona de polímeros a base de polipropileno, polímeros a base de polietileno, policloruro de vinilo, poliésteres y polímeros basados en poliéster.
- 25 4. La composición de polímero orientado de conformidad con la reivindicación 1, en donde la composición de polímero orientado está libre de agente de soplado.
5. Un proceso para el estiramiento en estado sólido de una composición de polímero que comprende las etapas:
- 30 (a) proporcionar una composición de polímero que comprende treinta por ciento en peso o más y 95 por ciento en peso o menos de un relleno inorgánico inerte basado en el peso de la composición de polímero y una fase continua de al menos un polímero orientable, la composición de polímero tiene una temperatura de fusión;
- (b) acondicionar la temperatura de la composición de polímero a una temperatura de estiramiento que es de diez grados Celsius o más más abajo de la temperatura de ablandamiento de la composición de polímero;
- 35 (c) estirar la composición de polímero a través de un troquel de estiramiento a una velocidad de estiramiento de al menos 0,25 metros por minuto; y
- (d) opcionalmente, enfriar la composición de polímero después de que sale del molde de estiramiento;
- 40 en donde la composición de polímero comprende menos del tres por ciento en peso del agente de soplado en función del peso de la composición del polímero, y
- en donde el relleno inorgánico inerte se selecciona de talco, arcilla (por ejemplo, caolín), hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio, dolomita, perlas de vidrio, sílice, mica, rellenos de metal, feldespato, wollastonita, fibras de vidrio, fibras de metal, fibras de boro, negro de carbón, nanorellenos, carbonato de calcio, cenizas volantes y sus combinaciones;
- 45 y en donde la temperatura de reblandecimiento es:-
- (i) la temperatura de transición vítrea para la composición de polímero si la composición de polímero tiene como componentes de polímero solo uno o más de un polímero amorfo,
- (ii) la temperatura de fusión para la composición de polímero si la composición de polímero tiene como componentes poliméricos solo uno o más de un polímero semicristalino, y
- 50 (iii) la temperatura de reblandecimiento del polímero en fase continua o de la composición de polímero si la composición de polímero contiene una combinación de polímeros semicristalinos y amorfos.
6. El procedimiento de conformidad con la reivindicación 5, en donde el estiramiento en la etapa (c) alcanza una relación de estiramiento lineal de 10 o menos.
- 55 7. El procedimiento de conformidad con la reivindicación 5, en donde el polímero orientable se selecciona entre polímeros a base de polipropileno, polímeros a base de polietileno, policloruro de vinilo, poliésteres y polímeros a base de poliéster.
8. El procedimiento de conformidad con la reivindicación 5, en donde la velocidad de estiramiento es de un metro por minuto o más rápida.
- 60 9. El procedimiento de conformidad con la reivindicación 5, en donde la temperatura de estiramiento es al menos quince grados Celsius más abajo de la temperatura de reblandecimiento de la composición de polímero.
- 65 10. El procedimiento de conformidad con la reivindicación 5, en donde la temperatura de estiramiento es de cuarenta grados Celsius o menos más abajo de la temperatura de reblandecimiento de la composición de polímero.

11. El procedimiento de conformidad con la reivindicación 5, en donde el relleno se selecciona de talco, arcilla, carbonato de calcio y cenizas volantes
- 5 12. El procedimiento de conformidad con la reivindicación 5, en donde el relleno está presente a una concentración de 40 por ciento en peso o más con relación al peso de la composición del polímero antes del estiramiento.
13. El procedimiento de conformidad con la reivindicación 5, en donde la composición de polímero experimenta una relación de estiramiento nominal de 1,25 o más y menos de cinco.
- 10 14. El procedimiento de conformidad con la reivindicación 5, en donde el estiramiento se realiza a través de un troquel de estiramiento que induce un estiramiento proporcional de la composición de polímero.
- 15 15. El procedimiento de conformidad con la reivindicación 5, en donde la composición de polímero está libre de agente de soplado.