

AÑO

Expediente núm.



246301

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE **INVENCIÓN.** **246301**

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** **INVENCIÓN** por 20 años, en España

a favor de

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, de nacionalidad
entidad inglesa domiciliado en Imperial Chemical House,
~~Salisbury~~ Millbank, Londres, Inglaterra. núm.

por:

«Procedimiento de preparación de composiciones termoplásticas».

Nº 12282

Agente Sr. Gómez-Acebo y Modet.

246301

PATENTE DE INVENCION

=====
ICI 58/23 Case nº P.13,278
=====



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de preparación de composiciones termoplásticas".

=====

Solicitante:

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad británica,
domiciliada en Imperial Chemical House, Millbank,
LONDRES, S.W.1., Inglaterra.

=====

Este invento se refiere a composiciones de materiales termoplásticos, para el moldeo de objetos rígidos y, más especialmente, a composiciones de materiales termoplásticos para el moldeo de materiales rígidos, que proporcionan objetos moldeados dotados de una buena resistencia al choque o impacto.

5.

El cloruro de polivinilo es un material termoplástico duro y tenaz, que se utiliza en muchas



- 2 -

246301

- aplicaciones a causa de sus útiles propiedades. Para algunas aplicaciones es conveniente una mejora en su resistencia al impacto, y esta mejora puede conseguirse incorporando al cloruro de polivinilo un copolímero elastómero de butadieno 1,3. La introducción de este cuerpo rebaja el punto de reblandecimiento, y aunque esto puede ser aceptable para algunas aplicaciones, hay muchos casos en los que es conveniente mejorar la resistencia al impacto del cloruro de polivinilo, sin reducir su punto de reblandecimiento. Se ha comprobado que si el cloruro de polivinilo se combina con metacrilato de polimetilo y una pequeña proporción de un polímero o copolímero elastómero de butadieno 1,3, se obtiene una composición moldeable que proporciona cuerpos moldeados de gran resistencia al impacto y de punto de reblandecimiento elevado.
- 5.
- 10.
- 15.

- De acuerdo con este invento, por tanto, se proporciona una composición termoplástica que contiene, como ingredientes polímeros esenciales de la misma, una mezcla de cloruro de vinilo polímero, un polímero constituido predominantemente por cantidades de metacrilato de metilo, y de un punto de reblandecimiento no inferior a 75°C. como luego se indica, y un polímero elastómero o copolímero de butadieno 1,3, existiendo en cada 100 partes en peso de la mezcla citada, de 3 a 35 partes ponderales de dicho polímero o copolímero de butadieno 1,3 y el resto de las 100 partes indicadas constituido por, como mínimo, 5 partes en peso de dicho
- 20.
- 25.



metacrilato de metilo polímero, con una cantidad de cloruro de vinilo polímero, no inferior al peso del mencionado metacrilato de metilo polímero.

5. Por la expresión "punto de reblandecimiento", tal como se usa en este caso, se dá a entender el 1/10 del punto de reblandecimiento de Vicat, de acuerdo con lo definido en la Norma Británica nº 2.782, método 1.020 publicado por la British Standards Institution, Londres.

10. Para obtener la combinación más útil de elevada resistencia al impacto y de alto punto de reblandecimiento, se prefiere emplear, para cada 100 partes de material polímero, de 50 á 80 partes en peso de cloruro de polivinilo, de 10 a 30 partes en peso de metacrilato de metilo polímero y de 3 a 25 partes en peso del material polímero elastómero.

15. Además de proporcionar artículos moldeados de buena resistencia al impacto y elevado punto de reblandecimiento, se ha comprobado que las composiciones a que este invento se refiere, tienen buenas propiedades para su tratamiento y manejo. Son especialmente adecuadas para prepararse en forma de hojas o planchas por calandrado y presión, y para usarse en aparatos de extrusión.

20. Los polímeros y copolímeros elásticos de butadieno 1,3 susceptibles de usarse en las composiciones de este invento, comprenden el polibutadieno y sus polímeros obtenidos por polimerización de butadieno 1,3 con un material copolimerizable que contenga un solo

25.



- grupo $\text{CH}_2 = \text{C}$, o sea estireno, acrilonitrilo, esteres alquílicos de ácido acrílico o metacrílico, especialmente acrilato de metilo, acrilato de etilo y metacrilato de metilo y vinil-piridina. Se obtienen también resultados útiles con copolímeros elastómeros de butadieno 1,3, que contengan grupos carboxilo libres, por ejemplo copolímeros de butadieno, acrilonitrilo y una pequeña proporción de ácido metacrílico (por ejemplo de 2 á 10% en peso). Muchos de estos polímeros y copolímeros elastómeros, se encuentran en el comercio. La proporción de butadieno 1,3 presente en el copolímero, puede variar entre límites bastante amplios, dependientes del otro material comonomero. Por ejemplo, con copolímeros de metacrilato de metilo y estireno, los copolímeros que contengan hasta alrededor de 70% en peso de metacrilato de metilo o estireno, son elastómeros y pueden utilizarse en las composiciones de este invento. Para obtener las composiciones más útiles, se prefiere emplear un copolímero elastómero de butadieno 1,3 y un éster alquílico de ácido acrílico o metacrílico que contengan, con preferencia, menos del 90% en peso de unidades butadieno 1,3. El caucho preferido es un copolímero de butadieno 1,3 y metacrilato de metilo, que contenga de 20 a 70% en peso de unidades metacrilato de metilo.

- Los ingredientes polímeros de la composición de este invento, son bien conocidos en esencia y pueden prepararse por procedimientos bien conocidos, por ejemplo, por un proceso de polimerización en emulsión, que conduce a la formación de una dispersión acuosa estable del material polímero, o por un proceso de polimerización



- 5 -

246301

granular.

- El metacrilato de metilo polímero, puede ser un homo-polímero de metacrilato de metilo, o un copolímero de metacrilato de metilo con un compuesto copolimerizable con él, por ejemplo, acrilato de etilo. Aunque se prefiere usar un homopolímero de cloruro de vinilo, los copolímeros de cloruro de vinilo con hasta el 5% ponderal de su peso, de otro material polimerizado, es susceptible de usarse, por ejemplo, acetato de vinilo y cloruro de vinilideno. El polímero de cloruro de vinilo, puede contener una proporción apreciable de polímero cristalino, si así se desea, y estos polímeros se obtienen, por ejemplo, por la polimerización de cloruro de vinilo en presencia de boro-trietilo y oxígeno como catalizador de polimerización.
- 5.
- 10.
- 15.

- Las composiciones a que este invento se refiere, se preparan mezclando íntimamente los distintos ingredientes de cualquier modo conveniente. Por ejemplo, los ingredientes pueden mezclarse en estado sólido, en un molino de rodillos o en un mezclador Banbury. Pueden también prepararse mezclando juntos los ingredientes polímeros en forma de dispersiones acuosas y coagulando luego, o secando por pulverización, la mezcla, para obtener la composición sólida. Como variante, la composición puede prepararse dispersando uno o dos de los ingredientes polímeros en forma de polvo seco, en una dispersión acuosa del otro ingrediente o ingredientes polímeros, y secando luego la mezcla, bien después de
- 20.
- 25.



5. coagulación y filtración, o secando por pulverización. La resistencia al impacto de las composiciones de este invento, puede aumentarse a menudo por masticación a temperatura elevada, por ejemplo de 140 a 190°C., y continuando luego la masticación a temperatura inferior por ejemplo a unos 80°C.

10. Las propiedades de las composiciones de este invento, pueden variarse alterando las cantidades de los ingredientes polímeros. En general cuando la proporción de caucho se mantiene constante, el efecto de aumentar la proporción del cloruro de polivinilo es mejorar la resistencia al impacto, mientras que el efecto de aumentar la proporción del polímero de metacrilato de metilo, es el aumentar el punto de reblandecimiento. El efecto de aumentar la proporción de material polímero elastómero, es, generalmente, el aumentar la resistencia al impacto, y el rebajar el punto de reblandecimiento. El efecto, sin embargo, varía de acuerdo con la naturaleza y con la cantidad de copolímero elastómero usado.

20. Las composiciones a que este invento se refieren, pueden contener otros ingredientes, tales como pigmentos, cargas, estabilizadores y similares. Pueden usarse en cualquier aplicación en la que se precise un material fácilmente moldeable para proporcionar cuerpos rígidos que tengan buena resistencia al impacto, y elevado punto de reblandecimiento, por ejemplo en la producción de planchas, varillas y tubos expulsados. Pueden usarse en forma granular o de planchas. Los gránulos son adecuados

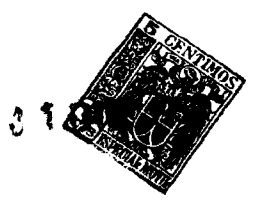
25.



- para moldear por inyección, extrusión y compresión y pueden obtenerse convirtiendo la composición en forma de varillas, tiras o planchas delgadas, por ejemplo, por extrusión, y cortando luego estas varillas, tiras o planchas delgadas, en forma de gránulos. De las composiciones a que este invento se refiere, pueden obtenerse planchas de cualquier espesor deseado, por extrusión o calandrado seguidos por una operación de fluido por presión. Las formas moldeadas pueden obtenerse calentando las planchas planas y estirándolas o comprimiéndolas contra un molde.
- 5.
- 10.

Este invento se aclara, sin limitarse, por los ejemplos siguientes, en los cuales todas las partes son ponderales.

15. EJEMPLOS 1 a 4 - En un molino de rodillos y en las proporciones indicadas a continuación se mezclaron entre sí cloruro de polivinilo, metacrilato de polimetilo y un copolímero de butadieno 1,3 y metacrilato de metilo que contenía 62% en peso de metacrilato. El cloruro de polivinilo era un polímero granular obtenido por polimerización en dispersión acuosa al 50% y tenía un valor K de 65. El metacrilato de polimetilo se preparó por polimerización en una dispersión acuosa, utilizando ácido polimetacrílico como agente de dispersión; el polímero tenía un punto de reblandecimiento 1/10 de Vicat, de 101,5°C. y un peso molecular del orden de 60.000 a 80.000. El copolímero de butadieno y metacrilato de metilo, se preparó por polimerización en emulsión acuosa a 50-60°C. y terminando
- 20.
- 25.

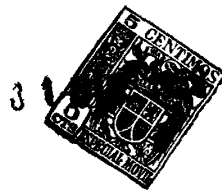


el proceso cuando se hubo convertido en copolímero el 99% de los monómeros inicialmente presentes.

Los rodillos del molino, se mantenían a 160°C. y los ingredientes se molieron durante 20 minutos. Al terminar este tiempo, la composición se transformó en planchas y se moldeó para formar una plancha de espesor uniforme, en una prensa a 180°C. Las propiedades de las planchas de distintas composiciones, figuran en la tabla siguiente. Para los fines de comparación, se indican los resultados obtenidos con cloruro de polivinilo solo, y con cloruro de polivinilo con metacrilato de polimetilo, y con cloruro de polivinilo con el copolímero elastómero.

Ejemplo Nº	Composición de la plancha			Resistencias al impacto Hounsfield, libras/pie	1/10 punto de reblan- decimiento de Vicat, °C.
	Cloruro de polivinilo partes	Metacrilato de polimetilo partes	Copolímero elastómero		
1	73	10	17	0.62	82
2	70	10	20	0.41	80
3	69	14	17	0.33	83
4	65	15	20	0.24	86
-	100	-	-	0.03	79
-	77.5	22.5	-	0.02	88.0
-	80.0	-	20	0.66	76

Los resultados anteriores muestran que el efecto de añadir metacrilato de polimetilo y el copolímero de butadieno elastómero/metacrilato de metilo al cloruro de polivinilo, es el aumentar la resistencia al impacto



- 9 - 246301

y el punto de reblandecimiento.

5. La resistencia al impacto, se determinó por el ensayo de Hounsfield, empleando muestras de 3,18 x 6,35 x 50,80 mm. con una muesca o entalladura en forma de V de 3,18 milímetros de profundidad tallada en el centro de uno de los lados de 50,8 mm. La muestra estaba sostenida, en cada uno de sus extremos, con su eje mayor perpendicular al paso de un pequeño péndulo, en posición tal que éste, en el punto inferior de su recorrido, chocaba con la muestra en el borde opuesto a la ranura o entalladura, y en un punto directamente detrás de ésta. En este ensayo, los extremos de la muestra no estaban fijos, pero se apoyan sobre dos superficies horizontales, con el borde ranurado de la muestra contra topes verticales rígidos, que impedían el movimiento de la muestra en la dirección de movimiento del péndulo. La energía del péndulo al choque, era de 1 pie/libra. La energía del péndulo restante después de romper la muestra, se midió en libras/pie y se restó de la energía al choque, para obtener una medida de la resistencia de la entalladura de la muestra. Las cifras indicadas, son la media de los valores de 10 muestras.
- 10.
- 15.
- 20.

25. EJEMPLO 5 - Se preparó, como en los ejemplos anteriores, una mezcla utilizando 70 partes de cloruro de polivinilo, 22,5 partes de metacrilato de polimetilo, y 7,5 partes de un copolímero elastómero de butadieno y metacrilato de metilo, que contenía 25% en peso de metacrilato de metilo.

Se comprobó que esta composición tenía una



246301

resistencia al choque, por el ensayo de Hounsfield, de 0,23 libras/pie y un punto de reblandecimiento 1/10 de Vicat de 87°C.

EJEMPLO 6 - Se preparo una composición empleando los

- 5. mismos ingredientes polímeros del ejemplo 5, pero utilizando 77,5 partes de cloruro de polivinilo, 15 partes de metacrilato de polimetilo, y 7,5 partes de copolímero elastómero butadieno/metacrilato de metilo.

Esta composición tenía una resistencia al

- 10. impacto de 0,4 pies/libra, medida por el ensayo de Hounsfield, y un punto de reblandecimiento 1/10 de Vicat, de 84°C.

EJEMPLOS 7 a 10 - En estos ejemplos, se prepararon una serie de composiciones, como en los ejemplos anteriores,

- 15. utilizando butadieno copolimerizado con monómeros distintos del metacrilato de metilo, y en cada uno de los casos se realizó una comparación con una mezcla del cloruro de polivinilo y el caucho, y una mezcla análoga en la que partes del cloruro de polivinilo se sustituyó
- 20. por metacrilato de polimetilo:

	Cloruro de polivinilo partes	Copolímero de butadieno partes	Metacrilato de polimetilo partes	Resistencia al impacto, entalladura Hounsfield (pies/libra)	Punto de reblandecimiento 1/10 Vicat (°C)
<u>Example 7</u>	82.5	10	7.5	0.51	80
	90	10	-	0.59	73
Ejemplo 8	75	15	10	0.64	79
	85	15	-	0.76	70

"Paracril" AJ (tenido por copolímero de butadieno/acrilonitrilo en la proporción ponderal de 80/20)

"Hycar" 1072 (tenido por copolímero de 75 partes de butadieno, 25 partes de acrilonitrilo y 3 partes de ácido metacrílico).



	Cloruro de polivinilo partes	Copolímero de butadieno partes	Metacrilato de polimetilo partes	Resistencia al impacto, entalladura Hounsfield (pies/libra)	Punto de reblandecimiento 1/10 Vicat (°C)
Ejemplo 9		<u>Copolímero de 67 partes de butadieno, 18 partes de estireno y 15 partes de acrilonitrilo.</u>			
	80	10	10	0.72	84
	90	10	-	0.96	77
Ejemplo 10		<u>"Kryleno" NS (tenido por copolímero de 75 partes de butadieno y 25 partes de estireno)</u>			
	80	5	10	0.06	87
	95	5	-	0.02	77

EJEMPLO 11 - Se preparó una composición que contenía cloruro de polivinilo "cristalino". El cloruro de polivinilo se preparó midiendo 1.500 partes en volumen de cloruro de vinilo a -30°C., enfriandolas a -40° C. y añadiendo 2,6 partes de boro-trietilo, disueltas en 10 partes de tetracloruro de carbono, al cloruro de vinilo. La mezcla se conservó en presencia de 100 partes de oxígeno (medidas a la temperatura y presión ambientes) durante 3,5 horas. El producto de polimerización se separó por filtración rápida, se lavó con metanol acuoso y luego se secó a 60°C. El producto tenía un valor K de 94 en ciclohexanona, y se estabilizó por la adición de un estabilizador organo-estaño.

En un molino, se mezclaron 70 partes del cloruro de polivinilo con 20 partes del caucho descrito en el



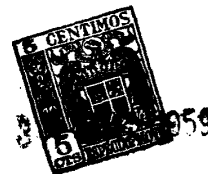
Ejemplo 1, y 10 partes de metacrilato de polimetilo. La composición resultante, acusó un ensayo al impacto Hounsfield, en muestra ranurada, de 0,064 pies/libra y un punto de reblandecimiento 1/10 de Vicat de 92°C.

5. El cloruro de polivinilo, por sí mismo, tenía una resistencia al choque de 0,006 pies/libra y un punto de reblandecimiento 1/10 de Vicat de 100°C.

N O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que los procedimientos anteriormente indicados son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También
15. se hace constar que este invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Gran Bretaña, con fecha 3 de enero de 1958, nº 303/58, accogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los convenios internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la
20. esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "Procedimiento de preparación de composiciones termoplásticas"; caracterizándose por lo siguiente:
25. 1º.- Procedimiento de preparación de composiciones termoplásticas, caracterizado porque los componentes de éstas se mastican a una temperatura de 140°C. a 190°C., y luego se mastican a temperatura inferior.
- 2º.- Procedimiento de preparación de composiciones termoplásticas, caracterizado por permitir la

246301



- 13 -

- obtención de una composición termoplástica que contiene como ingredientes polímeros esenciales de la misma una mezcla de polímero de cloruro de vinilo; un polímero constituido especialmente por unidades de metacrilato de metilo y dotado de un punto de reblandecimiento no inferior a 75°C. como anteriormente se define, y un polímero elastómero o copolímero de butadieno 1,3, existiendo en cada 100 partes ponderales de dicha mezcla, de 3 á 35 partes en peso del mencionado polímero^{o copolímero} de butadieno 1,3, y el resto de dichas 100 partes está constituido, por lo menos, por 5 partes en peso del mencionado polímero de metacrilato de metilo con una cantidad del polímero de cloruro de vinilo, no inferior al peso del mencionado polímero de metacrilato de metilo.
5. 3^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 2^a, caracterizado porque el polímero de cloruro de vinilo es un homopolímero.
10. 4^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 3^a, caracterizado porque cada 100 partes en peso de ingredientes polímeros de dicha mezcla están constituidas por 50 a 80 partes de cloruro de polivinilo, 10 a 30 partes en peso del polímero de metacrilato de metilo, y 3 a 25 partes en peso del material polímero elastómero.
15. 5^a.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 2^a a 4^a, caracterizado porque el material polímero elastómero es un copolímero de butadieno 1,3 y metacrilato de metilo, que contiene de 20 a 70% en peso de unidades de metacrilato de metilo.
20. 25.



5. 6º.- Procedimiento de preparación de composiciones termoplásticas, caracterizado por permitir la obtención de composiciones que contienen un polímero de cloruro de vinilo, un polímero de metacrilato de metilo y un copolímero elastómero de butadieno 1,3, prácticamente tal como se ha descrito anteriormente con referencia especial a los ejemplos.

10. 7º.- Procedimiento de preparación de composiciones termoplásticas; tal y como queda descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

31 DIC. 1959

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. ROMEZ ACEBO Y MODEI