

130



P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

283364

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ARTÍCULOS PLÁSTICOS DE PROPIEDADES SUPERIORES", a favor de la firma estadounidense THE B. F. GOODRICH COMPANY, domiciliada en "230 Park Avenue", New York, (Estados Unidos de América).

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar artículos plásticos de propiedades superiores.

5. Esta invención concierne a polímeros dotados de compacidad de cloruro vinil, tal como resina vinil, y a la fabricación de artículos plásticos desde dichos polímeros. Más particularmente trata la invención de un procedimiento para la extrusión o moldeo de compuestos copolímeros de cloruro polivinil o cloruro vinil no plasticados, desde tabletas compactadas de composiciones copolímeras de cloruro polivinil o cloruro vinil rígidas, no fundidas, y a las citadas nuevas tabletas dotadas de compacidad, por
10. si mismas.

Un objeto de la presente invención es proveer un nuevo artículo no fundido dotado de compacidad de resina vinil no plasticada, sea dicha resina copolímero de cloruro polivinil o cloruro
15. vinil. Otro objeto es proveer un nuevo procedimiento para la

283364

1301



- extrusión de compuestos de resina vinil no plasticados. Todavía otro objeto es la provisión de un procedimiento para el moldeo por inyección de compuestos copolimeros de cloruro polivinil y cloruro vinil no plasticados. Aun otro objeto es
5. la provisión de un procedimiento para extrusión fácil y rápida con moldeo por inyección y soplado del moldeado de cloruro polivinil no plasticado desde convencional equipo de extrusión de plásticos. Todavía otro objeto es la provisión de un procedimiento para hacer artículos de cloruro polivinil rígidos,
10. mediante extrusión, no tóxicos. Otro objeto de la presente invención es proveer un procedimiento de extrusión de copolimero de cloruro polivinil o cloruro vinil rígido en el que el material en trozos puede ser vuelto a extrusionar con ningún efecto deletéreo en las propiedades del artículo extrusionado desde
15. los mismos.
- Todavía otro objeto es la provisión de un procedimiento para preparar discos de fonógrafo de muy baja superficie de sonido, mediante la técnica de moldeo por compresión, partiendo del nuevo compuesto copolimero de cloruro vinil dotado de compacidad que abarca la invención.
20. Los objetos antes indicados y otros son realizados por la presente invención y llegarán en su apariencia a aquellos expertos en el arte desde la siguiente descripción y ejemplos que la acompañan.
25. Los solicitantes han descubierto que cuando los ingredientes normales de compuestos vinil no plasticados son primeramente íntimamente mezclados y después comprimidos en tabletas, y cuando estas dos operaciones son llevadas a cabo por debajo de la temperatura de fusión de la resina vinil presente, resulta
30. una nueva forma de vinil rígida que, al contrario del mate-

283364



130

rial termoplástico del arte anterior, puede ser prontamente extrusionado en equipo de extrusión de plásticos del tipo convencional de tornillo para producir excelentes artículos extrusionados. Los artículos extrusionados preparados por el procedimiento de esta invención pueden ser extrusionados varias veces con poco o ningún cambio apreciable en las propiedades del extrusionado final.

5.

Los compuestos vinil rígidos útiles en la presente invención pueden ser hechos de una resina de cloruro polivinil tal como la especificada D-1755-60 T designada ASTM, un estabilizador, opcionalmente una ayuda de proceso y opcionalmente un mejorador de choque. Tanto para el propósito general o polimerizado de suspensión, como para el polimerizado de dispersión o emulsión los tipos de resinas de cloruro polivinil

10.

son aquí útiles. Sin embargo, los más preferidos dada su mayor libertad relativa desde impurezas que tienden a dar lugar a degradación a temperaturas elevadas, son resinas cloruro polivinil para el propósito general.

15.

También son útiles los compuestos copolímeros de cloruro vinil rígidos hechos de una resina ester vinil de cloruro vinil incluyendo las especificadas D-728-50 designadas ASTM, un estabilizador, opcionalmente un lubricante y opcionalmente un pigmento tal como negro de carbón. Los tipos de suspensión polimerizada, y dispersión o emulsión polimerizada así como los

20.

tipos de solución polimerizada de resinas copolímeras de cloruro vinil son útiles aquí. Sin embargo, las más preferidas dada su mayor liberación relativa de impurezas que tienden a causar degradación a temperaturas elevadas, son las resinas copolímeras de cloruro vinil preparadas en suspensión acuosa por conocidas técnicas de polimerización.

25.

30.

13513



283364

4

Los copolimeros más preferidos son los copolimeros vinil de acetato cloruro vinil que tienen un contenido en acetato vinil del grado de alrededor de un 3 hasta un 20% en peso basado en el peso combinado de cloruro vinil y acetato vinil en el copolimero. Estos copolimeros están más ampliamente descritos en "British Plastics", página 522 y siguientes Diciembre 1958.

5.

Es deseable en general, especialmente cuando la resina es cloruro polivinil, tener presentes en el compuesto uno o más estabilizadores. Estabilizadores útiles son bien conocidos para los expertos en el arte y muchos de los tipos más comunmente usados están descritos en Modern Plastics, Noviembre 1953, página 150 y siguientes, British Plastics, Volumen 27, página 176-9 (1954), Rubber and Plastics Weekly, 22 de Julio, 1961, páginas 122-6, 5 de Agosto de 1961, páginas 206 y siguientes, British Plastics, Agosto 1961, páginas 428 y siguientes, y Patente estadounidense Nº 2.976,259, por ejemplo.

10.

15.

Aunque ha sido necesario hasta ahora emplear estabilizadores de plomo y estaño en compuestos de cloruro polivinil no plasticado a causa de la baja actividad de los no tóxicos estabilizadores de calcio, siendo tóxicos los citados de plomo y estaño, la presente invención no está así limitada. Los artículos y procedimientos comprendidos en la presente invención pueden englobar, aisladamente y en mezcla, cualquiera de los estabilizadores conocidos para cloruro polivinil. Incluidos específicamente como estabilizadores son materiales representativos tales como dilaurato dibutil de estaño, dimaleato dibutil de estaño, ésteres di-n-octil de estaño, estabilizadores tio-estaño, laurato 2,2'-dihidroxi-4-metoxi-benzofenona de bario/cadmio, estearato de bario, estearato de plomo, estearato de calcio, recinoleato coprecipitado de bario-cadmio, lau-

20.

25.

30.

13 DI



5 283364

laurato coprecipitado de estroncio-zinc, aceites epoxidizados, agentes gelatinizantes tales como sales de ácido tetraacético diamino etilico y similares.

5. Más preferidos como estabilizadores en los artículos y procedimiento de la presente invención son los compuestos y sales de calcio, plomo, estroncio, estaño, cadmio y bario. Los antes mencionados estabilizadores de calcio son los más preferidos en compuestos de cloruro polivinil no plasticado y no tóxico que hayan de ser extrusionados en artículos que

10. puedan estar en contacto con sólidos o líquidos a ser ingeridos por hombres o animales.

Las ayudas de procedimiento que pueden ser incluidas en los artículos de cloruro polivinil no plasticado y compacto aquí tratados comprenden pequeñas cantidades de uno o más materiales termoplásticos resinosos, tales como un copolimero de estireno y acrilonitrilo conteniendo más de un 50% de estireno ligador del tipo descrito en la Patente estadounidense

15. Nº 2.646,417, copolímeros de estirenos sustituidos y acrilonitrilos sustituidos, copolímeros de estireno y metacrilato metil, y el propio metacrilato polimetil y similares.

20.

Perfeccionadores de choque o de tenacidad que pueden ser incluidos en los artículos de cloruro polivinil no plasticados y compactos aquí tratados, comprenden polímeros de caucho tales como interpolimero de butadieno-1,3 estireno acrilonitrilo, permopolímeros de estireno, metacrilato metil y butadieno-1,3 y otros descritos en la Patente estadounidense Número

25. 2.807,603.

Además de, o en lugar de, las antes indicadas ayudas de procedimiento y perfeccionadores de choque, pueden ser incluidos en los artículos de cloruro polivinil rígidos y compactos

30.

6 283364

13 DIC.



5. aquí tratados, compuestos perfeccionadores de ayuda al procedimiento y al choque, tales como un injerto polimero preparado por sobrepolimerización de una mezcla de estireno/ acrilonitrilo monomeros sobre un copolimero de caucho de butadieno y acrilonitrilo y otros descritos en la Patente estadounidense N° 2,802,809. Poliolefinas halogenadas, tales como polietileno clorado, son útiles como ayudas al procedimiento y perfeccionadores de choque en la presente invención.

10. Los compuestos de cloruro polivinil no plasticados de alto impacto aquí tratados difieren de los compuestos de impacto normal en que estos últimos no contienen los antes mencionados perfeccionadores de choque de caucho.

15. Los artículos de vinil no plasticado y compacto aquí tratados son preparados compactando a alta presión y por debajo de la temperatura de fusión de la resina vinil presente en ellos (la cual en el caso d-e cloruro polivinil es de 170°C, y preferiblemente por debajo de 150°C, y en el caso de copolimero acetato vinil cloruro vinil es por debajo de 90°C, y preferihlemente por debajo de 80°C.) La mezcla finamente dividida de resina y estabilizador, opcionalmente con 20. ayudas de procedimiento, y perfeccionadores de choque, lubricantes, henchidores y pigmentos de color.

25. Es preferible tener no más de 25 partes en peso por 100 partes en peso de resina vinil de estabilizador combinado, ayuda de procedimiento, mejorador de tenacidad, lubricante, henchidor y pigmento de color en los nuevos artículos compactos aquí tratados. Es también preferible tener no más de 10 partes en peso por 100 partes en peso de resina vinil de ayuda de procedimientos, mejorador de tenacidad, combinación de 30. ayuda de procedimiento y mejorador de tenacidad o combinado

7 283364 13 D.C.



ayuda de procedimiento-mejorador de tenacidad presente en los compactos artículos aquí tratados. Es también preferido tener no más de 5 partes en peso de estabilizador por 100 partes en peso de resina vinil presente en los artículos compactos aquí tratados.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- El tamaño de los artículos vinil no plasticados compactos antes mencionados es crítico. El artículo es considerablemente mayor en tamaño que los gránulos de suspensión o emulsión pulverulenta de cloruro polivinil y no debe ser mayor de alrededor de 2 pulgadas de diámetro. Más preferidos son artículos en tableta compacta teniendo un promedio de diámetro desde alrededor de 1/32 pulgada a alrededor de 1 pulgada y más preferidos son artículos en tableta compacta teniendo un promedio de diámetro de desde alrededor de 1/16 pulgada a alrededor de 1/2 pulgada. Más preferidas son artículos en tabletas compactas teniendo volúmenes de desde alrededor de 0.00002 a alrededor de 8 pulgadas cúbicas. Más preferidos son aquellos que tienen volúmenes de desde 0.001 a 0.01 pulgadas cúbicas. No es esencial que los artículos compactos sean uniformes en tamaño o forma.

- 25.
- 30.
- Los artículos compactos de esta invención pueden ser preparados de cualquier manera conocida tales como compactando y extrusionando polvo mezclado con composiciones no plasticadas a través de una matriz en una prensa de píldoras o picando una hoja compacta preparada sobre un molino de cinta a una temperatura de desde alrededor de 62 hasta alrededor de 88°C. La íntima mezcla de los ingredientes pulverulentos (resina, estabilizador, perfeccionador de choque, aceite de procedimiento, lubricante, hinchadores y pigmentos) puede ser realizada en un mezclador de polvo convencional o disposi-

283364

13 DIC



tivo similar teniendo cuidado de mantener la temperatura de la mezcla por debajo de alrededor de los 100°C, y preferiblemente inferior de alrededor los 88°C.

5. La forma de los artículos en tabletas compactas tratados aquí no es crítica, solamente se requiere que la dimensión más larga (longitud) del artículo no sea mayor de 3 veces la raíz cuadrada del área de la sección transversal del artículo.

10. Cuando las tabletas compactas son preparadas en molino de piladoras como antes se mencionó, la forma de la matriz puede ser circular, oval, cuadrada, rectangular, triangular, etc. o puede tener otras dimensiones geométricas y puede ser empleado más de un tipo de matriz. Los artículos compactos producidos deben caer dentro de las dimensiones antes dadas, sin embargo, es preferido que los artículos compactos tengan una sección

15. transversal circular u oval por la mayor facilidad de empaarlos y la menor facilidad de que se desmoronen o agudicen los bordes, etc. Es lo más preferido que los artículos compactos aquí tratados tengan densidades del orden de 90% de las densidades de cubos termoplásticos de la misma composición.

20. Es esencial que los artículos en tabletas compactas aquí tratados estén con tan apretada compacidad que resistan considerable abrasión, sacudidas, etc. que normalmente ocurren al empaacar, transportar y manejar los artículos, sin desmoronarse a volverse pulverizarse, y es lo más preferido que sean

25. capaces de resistir una presión de más de 500 libras por pulgada cuadrada sin romperse o desmoronarse.

En los Ejemplos ilustrativos siguientes las cantidades de ingredientes están expresadas como partes en peso a menos que se indique otra cosa.

283364

13 DIC



9

EJEMPLO I

Se prepararon compuestos de cloruro polivinil no plasticados según las recetas siguientes:

	A	B
5. Cloruro polivinil (Geon 103, un homopolimero de cloruro vinil para fines generales, un pro- ducto de The B.F. Goodrich Chemical Co., Cleveland, Ohio)	100	→
Copolimero de 75 de estireno - 25 de acrilonitrilo	2	3
10. Estabilizador tioglicolato de estaño orgánico (T-31, un producto de Metal and Thermite Company)	2	3
Estearato de calcio	1	2
Cera microcristalina	1	2

15. Se prepararon tabletas compactas con la anterior receta A como sigue: Todos los ingredientes de dicha receta A fueron colocados en un mezclador tipo Henschel de paletas, y al empezar el mezclado se agregó inmediatamente el estabilizador de tioglicolato de estaño. Se continuó la mezcla durante alrededor de dos minutos y se mantuvo la temperatura de

20. la mezcla por debajo de alrededor de 100°C. La mezcla en polvo resultante fué entonces alimentada a un molino de pildoras Claifornia teniendo aberturas de matriz de alrededor de 1/8 de pulgada de diámetro en donde fueron compactadas. Las compactas tabletas resultantes tenían alrededor de 1/8" de diámetro y alrededor de 1/4" de longitud y tenían la forma de cilindros sólidos (macizos) de un promedio de volumen de alrededor de 0.003 pulgadas cúbicas. Las compactas tabletas fueron encontradas resistiendo más de 500 libras por pulgada cuadrada de presión directamente aplicada, sin desmenuzarse o romperse cuando se probaron entre dos platos de un aparato de

30.

283364

13 DIC



10

5. presión de platos paralelas sobre los cuales puede ser ejercida una presión variable. La densidad real de un cilindro compacto del antedicho tipo se encontró era 1.30 g. por cm³ a 25°C. Cuando se probaron varios de los compactos cilindros individuales en este aparato de presión las presiones requeridas para aplastar o romper los cilindros individuales variaron desde 880 hasta 3050 libras por pulgada cuadrada.

10. Los cubos convencionales, que son bien conocidos en el arte, se prepararon desde ambas recetas A y B de la siguiente manera; los ingredientes de una receta particular fueron colocados en un mezclador Banbury y se mezclaron durante alrededor de 5 minutos. La mezcla esta creó en el Banbury temperaturas hasta de 177°C. La mezcla caliente fué entonces transferida a un molino de rodillos cuyos rodillos se precalentaron a 160°C. y la mezcla fue molido durante alrededor de 7 minutos y se alcanzó una temperatura de tundido de alrededor de 182°C. La hoja de plástico (termoplástica) fundida fue sacada entonces del molino de rodillos y estando todavía caliente fué pasada a través de una máquina de formar dados, la que cortó el plástico en cubos de 5/32" de lado. La densidad del cubo se encontró ser 1.38 g. por cm³ a 25°C.

15. Los antedichos materiales fueron extrusionados en recorridos independientes y los resultados se relacionan en la Tabla 1. Se usó en su totalidad un extrusor de tornillo de 1/2" de la Nacional Rubber Machinery. El extrusor entregó un tubo de 1" de catalogo 40. El tornillo era uno No A-100 PF 1457.6040 7 de vuelo, profundidad 0.100" de sección medida con una relación de compresión de 3 : 1. Las condiciones de extrusión cuidadosamente controladas en el

20.

25.

30.



11

283364

13 D

extrusor fueron:

Zona posterior	- 154°C.
Zona centro	- 171°C.
Zona centro	- 171°C.
Zona frontal	- 177°C.
Cabeza	- 185°C.
Matriz	- 188°C.

5.

Tabla 1

	<u>Receta A cilindros compactos</u>	<u>Receta A Cubos</u>	<u>Receta B Cubos</u>
10. Relación de extrusión, libras por hora	78,2	67,4	67,4
Tornillo RPM	30	—————→	
Presión de cabeza libras por pulgada cuadrada	2000	—————→	
Tornillo, °C.	104	—————→	
15. Apariencia de tubo	Liso y lustroso	Rayado pordo	Liso
Tensión de rotura (ASTM D-1599)	10,500 libras por pulgada cuadrada	Tubo descompuesto, no pudo resistir la prueba de tensión	8,000 libras por pulgada cuadrada

20.

El tubo resultante de la extrusión de receta A en cilindros compactos fue fraccionado y reextrusionado a través del mismo extrusor bajo las anteriores condiciones en adicional por tres veces (haciendo así cuatro viajes a través del extrusor para el compuesto original) y el tubo resultante de la cuarta extrusión era liso y lustroso teniendo una tensión de rotura de 10,300 libras por pulgada cuadrada; aunque se hizo la extrusión a una relación ligeramente inferior es una indicación de que alguno de los enlaces transversales de la resina de cloruro polivinil estaba ocurriendo en este punto.

30.

283364

12

143 D10



Una mezcla de cilindros compactos del tipo anterior conteniendo cilindros que tienen 1/8" y 5/32" de diámetro y 1/4" de longitud fué extrusionada de la antedicha manera con resultados similares.

5.

EJEMPLO II.

De una manera similar a la descrita en el Ejemplo I, se usaron resinas de cloruro polivinil teniendo variadas viscosidades específicas (peso molecular) y se variaron las cantidades de resina copolimera estireno-acrilonitrilo, como se muestra en la Tabla 2. Los valores de distorsión por el calor fueron obtenidos por la prueba ASTM nº D-686 a 264 libras por pulgada cuadrada.

10.

Tabla 2

	<u>Viscosidad específica de Cloruro Polivinil</u>	<u>Resina Estireno-Acrilonitrilo</u>	<u>Tornillo RPM</u>	<u>Distorsión al calor %G.</u>
15.	0.33	0	12	63
	d.o.	d.o.	20	65
	d.o.	d.o.	40	65
	0.47	d.o.	20	66
	0.55	3	14	66.5
	d.o.	d.o.	20	68
	d.o.	d.o.	32	67
	0.33	1.5	30	67
20.	0.47	d.o.	20	65
	d.o.	d.o.	40	68

20.

EJEMPLO III

Las propiedades de moldeo de inyección de "cilindros compactos de la receta A" y "receta A de cubos" del Ejemplo I se determinaron usando una máquina moldeadora de inyección V-25 equipada con un tambor cilindro B. El compuesto plástico fundido fué entregado al molde a una temperatura de 204°C. Se usó un molde repartidor de tubo de 1". La sección repartidora del tubo producido desde "receta A de cilindro compacto" se encontró tener una tensión de

25.

30.

283364

135



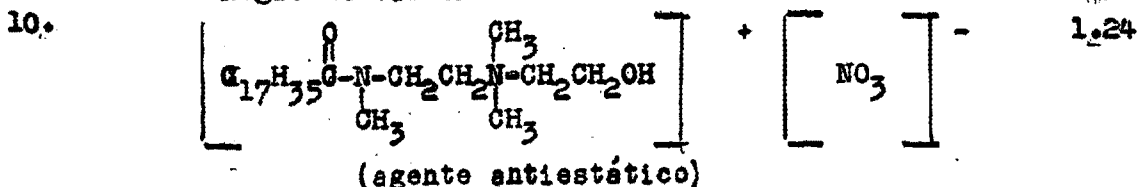
13

rotura de 2300 l.p.c. y la sección de tubo distribuidor producido según el arte anterior «receta A de cubos» se encontró tener una tensión de rotura de 1600 l.p.c.

EJEMPLO IV.

5. Se preparó una fórmula de discos de alta fidelidad con los ingredientes siguientes:

- Copolimero de acetato 82 - Cloruro vinil - 18 - vinil, preparado en dispersión acuosa 100
- Estearato de plomo dibásico 1.5
- Negro de carbón 0.52



15. Una porción de lo anterior fué tratada de la manera convencional. Los ingredientes fueron colocados en un mezclador Banbury y mezclados y llevado esto a efecto a 143°C. durante alrededor de 5 minutos. La masa plástica resultante fué hecha caer en un molino cuyos rodillos estaban precalentados a 132°C. La molienda fué realizada durante alrededor de 2 minutos y fué alcanzada durante este intervalo una temperatura de tronco de 149°C. La masa molida fué pasada entonces a un granulador donde el plástico fué expulsado en pequeños granulos de tamaño razonablemente uniformes en tamaño con un promedio de alrededor de 1/8" de diámetro. Se encontró que un gránulo tenía de densidad 1.350 g./cm³ a 25°C.

25. Una segunda porción de la fórmula de disco antes descrita, fué totalmente mezclada en un mezclador de polvo tipo Henschel de paletas, a una temperatura de desde alrededor de 66 hasta 80°C. durante alrededor de dos minutos. La mezcla en polvo resultante fué pasada a través de una máquina de

30.

13 DIC



14 283364

- hacer píldoras Sprout-Waldron a una temperatura de desde alrededor de 70 hasta 75°C. Las matrices circulares de esta máquina tenían alrededor de 1/8" de diámetro de suerte que las tabletas compactas preparadas de esta manera eran cilindros de alrededor de 1/8" de diámetro y alrededor de 1/4" de longitud y tenían la forma de cilindros macizos con un promedio en volumen de alrededor de 0.003 pulgadas cúbicas. Estas tabletas fueron fundidas en la superficie exterior y se encontró una tableta compacta teniendo una densidad de 1.226 g./cm³ a 25°C. Estas tabletas compactas se encontró que resistían más de 500 l.p.c. de presión directamente aplicada sin desmenuzarse o romperse cuando se probaron entre los platos de un aparato de presión de platos paralelos sobre el cual se colocó una presión variable.
- 5.
- 10.
15. Los discos de fonógrafo alta fidelidad se prepararon usando los antes mencionados gránulos del arte anterior y usando también las precitadas tabletas compactas de la presente invención como sigue:
- Los gránulos o las tabletas compactas se introdujeron en un plasticador vertical o "Boomer" constando de un cilindro de 2" y longitud de alrededor de 4' conteniendo una tembladera, un martinete de alrededor de 1' de longitud, una boquilla en el extremo inferior del cilindro y un plato colador justo encima de la boquilla. El alojamiento de recorrido en el cilindro está ajustado para dar el apropiado peso de plástico fundido por carga de suerte que cada bizcocho extrusionado desde la boquilla llenará el molde de disco y dará un mínimo de brillo en los bordes del disco. El Boomer fué operado en conjunción con una prensa de discos equipada para hacer un disco de prueba alta fidelidad de 12 pulgadas y de
- 20.
- 25.
- 30.



15 283364

4375

33 1/3 r.p.m. El Boomer retenía bastante plástico para preparar 5 bizcochos. La temperatura de masa del plástico conforme era extrusionado desde la boquilla del Boomer era de alrededor de 154-160°C. El bizcocho fué entonces transferido

5. a la prensa de discos, la prensa se cerró y se usó un ciclo de presión de 38 segundos. Este ciclo constaba de una fase "vapor actuando" de 7-10 segundos en la que se alcanzó una temperatura de 155 a 160°C, una fase "vapor fuera" seguida de una fase en la que la platina fué enfriada con agua fría. Entonces se abrió la prensa, se retiró el disco terminado y el soplado fué separado del borde exterior del disco.
- 10.

Los discos preparados de la antedicha manera partiendo de gránulos del arte anterior siempre dieron más superficie de sonido que los discos preparados partiendo de tabletas compactas de esta invención en la prueba de audición.

15.

La prueba de audición consistió en tocar un disco en cabina a prueba de sonido en un fonógrafo de alta fidelidad mientras se oye a la diferencia en sonido en registradores entre posición de disco introducido pasando por encima y la desviación en el centro de los discos.

20.

En una prueba de producción en instalación actual se encontró que cuando el Boomer estaba cerrado para el período de comida del operador, al final del día, etc., era necesario "animar" al Boomer mediante el hacer y descargar a lo menos

25.

10 bizcochos antes de que se pudieran hacer registros satisfactorios de discos después de arranque cuando se usaron en el Boomer gránulos del arte anterior, mientras que solamente se necesitó descargar 5 bizcochos como máximo en la misma situación cuando se usaron tabletas compactas de la presente invención como materiales de partida.

30.



283364

13 E

16

EJEMPLO V

Este ejemplo demuestra la aplicación de la presente invención a compuestos de cloruro vinil no plasticados de alto choque. Fueron preparados cilindros compresores por el procedimiento dado en el Ejemplo I de receta A, con excepción de que se incluyeron en la receta 5 partes de un terpolimero de caucho de 67 partes butadieno - 17 partes estireno - 16 partes acrilonitrilo, teniendo un valor Mooney de alrededor de 70 ML. Los cilindros comprimidos que requirieron presión de desde 2180 a 3050 l.p.c. para causar aplastamiento, fueron extrusionados en forma de tubo de 1/2" de catálogo 40 desde un extrusor Davis Standard teniendo un tornillo de alta compresión de cuatro vuelos. La zona de temperaturas del extrusor fueron como sigue:

15.	Posterior	-	160°C.
	Centro	-	171°C.
	Frontal	-	177°C.
	Cabeza	-	182°C.
	Matriz	-	191°C.

El tubo que fué extrusionado a razón de 74 libras por hora con una razón de tornillo de 32 R.P.M., tenía una resistencia al choque Izod de 18 libras por pié por pulgada de muesca y una tensión de rotura disponible de 8500 l.p.c.

EJEMPLO VI.

Fueron preparados compuestos de cloruro polivinil no plasticados según las recetas siguientes:

Las recetas A y G de la siguiente especificación fueron mezcladas y compactadas en cilindros infusibles, de acuerdo con el procedimiento dado en el Ejemplo I.

Las recetas B y D (controles) fueron mezcladas en Banbury, molidas en molino y cortadas en cubos como en el Ejemplo I.



13 DIC.

17

283364

	A	B	C	D
Resina de Cloruro de Polivinilo a propósitos generales	100	—————→		
Resina copolimera de 75 estireno - 25 acrilonitrilo	2	3	2	3
5. Estabilizador tioglicolato de estaño organico	2	3		
Estearato de calcio	1	2	1	2
Cera microcristalina	1	2		1
10. Mezcla de sal mezclada calcio-zinc de acido graso (estabilizador no tóxico)			4	4

Los compactos cilindros y cubos resultantes fueron extrusionados hacia arriba desde el extrusor del Ejemplo I a través de matriz de cabeza transversal y tubo. Un anillo de aire fué colocado justo encima de la matriz para enfriar uniformemente la burbuja. Se sopló aire a través de una pata del cazo y a través del mandril. El tubo fué primeramente puesto entre rodillos pellizcadores, el aire fué seguidamente introducido para dar el apropiado espesor a la pared, siendo entonces el aire interceptado y mantenida la burbuja por los rodillos pellizcadores. La doble película resultante fué entonces hendida conforme emergía desde dichos rodillos y enrollada como una película de ancho completo.

De esta manera se preparó desde los compactos cilindros de las recetas A y C película transparente, clara, tenazmente excelente teniendo un espesor de alrededor de 10 mils. Ninguno de los cubos de las recetas B y D hicieron películas satisfactorias. Los cubos de la receta B dieron un tubo que fué parcialmente descompuesto (rayas pardas) y agujeros desarrollados en el tubo de suerte que ninguna burbuja de aire podría ser mantenida por debajo del pellizco de los



13 DIC.

18 283364

rodillos. Los cubos de la receta D se descompusieron en el extrusor de suerte que no fué posible extrusionar un tubo de ningún tipo desde ellos. La película desde los compactos cilindros de la receta C no es tóxica y puede ser usada, por ejemplo, para envolver y empaacar alimentos.

EJEMPLO VII.

Se hicieron tentativas para soplar botelles Boston Round de una pinta moldeadas tanto desde cilindros compactos de la receta A como de los cubos de la receta B del Ejemplo VI.

10. El extrusor usado fue un extrusor de National Rubber Machinery de 2 1/2" equipado con una cabeza transversal y una matriz de tubo de 1.125" de diámetro con un mandril de 1.0" de diámetro. El tornillo de esta máquina tenía 7 volados de sección medida 0.100" de profundidad con una relación de compresión de 3 : 1. Un goteador de agua fue usado en el tornillo para producir una temperature de salida de alrededor de 100°C. La temperatura de masa iba desde 195 hasta 205°C, conforme entraba en el molde. Se extrusionó un tocho que se colocó en el molde de botella donde fué expandido con aire a presión para adaptarse al contorno del molde. Las paredes del molde estaban frías. Partiendo del cilindro compacto de la receta A se preparó una excelente botella teniendo paredes transparentes de 20 mil. Las paredes de la botella eran flexibles pero mucho más fuertes y tenaces que las de una botella polistileno preparada en la misma instalación. No fué posible preparar una botella desde los cubos de la receta B en esta instalación a causa de que el tronco o tocho inicial tenía líneas perdas de araña (descomposición) y el referido tocho era demasiado viscoso para ser soplado en el molde.

30. Es bien sabido en el arte que un tipo especial de extru-

19

283364

1301



5. sor que los comunmente usados para la extrusión de polietileno, por ejemplo, es necesario para la extrusión de cloruro polivinil no plasticicado.

Un extrusor típico para cubos de cloruro polivinil no plasticicado debería tener un tornillo de profundidad constante con ninguna sección medidora, una longitud cuya relación al diámetro sea de 20 : 1, una profundidad volada frontal de 0.200" (para máquina de 2 1/2") y una razón de compresión de 1.7 : 1. Cualquiera variación aun siendo muy ligera, en la antedicha especificación para el extrusor resultará en extrusionados inferiores o no extrusiones (descomposición) desde los cubos o gránulos de cloruro polivinil no plasticicado del arte anterior.

15. El mezclador de polvo Henschel descrito en los antes detallados Ejemplos es producido por la Prodex Corp., teniendo una potencia en caballos de desde 28 a 32,5, trabaja por obligar a alto tundido entre pasadores estacionarios y rotatorios y tiene una capacidad de desde 40 hasta 300 libras de material por tongada.

20. La mezcla de polvo fué también realizada en un mezclador Hobart teniendo un motor de un caballo trabajando una paleta de revolución conc-éntrica y con una capacidad de 50 o más libras de material por tongada. Similarmente, un mezclador de cinta puede ser usado en lugar de los mezcladores Henschel u Hobart. El mezclador de cinta particularmente usado tiene un motor de 1/2 caballo que trabaja paletas rotatoriamente horizontales.

25. El previo mezclado de polvo para compactar compuestos de cloruro polivinil no plasticicados puede ser también llevado a cabo en un tambor volteador de barrilete conificado en "V",

30.

20 283364

13 DIC



o un molino de bolas o varillas.

Además del molino de pildoras modelo California de Laboratorio, producido por California Pellet Mill Company, descrito en los Ejemplos, que tiene una capacidad de desde 35 hasta 125 libras por hora, pueden usarse los siguientes modelos California de pildoras con buen resultado:

5.

- a. Modelo CM
Potencia en caballos - 30
Capacidad - 600 a 1500 libras/hora
- b. Modelo CH-FB
Potencia en caballos - 50
- c. Modelo CC-MFB
Potencia en caballos - 100
Capacidad - 6000 libras/hora

10.

Una máquina tableadora fabricada por Stokes fue también usada con éxito al preparar los compactos artículos aquí considerados.

15.

Similarmente, un molino de rodillos Allis-Chalmers y un molino de pildoras Modelo 501-g de Sprout-Waldron fueron usados en lugar del molino de pildoras California en buenos resultados al compactar artículos de cloruro polivinil no plasticados a que este invención se refiere.

20.

Otros tipos de extrusores que se usaron en buena extrusión de los compactos artículos aquí tratados son:

Extrusor Davis Standard de 2 1/2", longitud a diámetro 17 : 1

Extrusor Davis Standard de 2 1/2", longitud a diámetro 20 : 1

25.

Extrusor National Rubber Machinery de 2 1/2", longitud a diámetro 20 : 1

Extrusor Modern Plastics Machinery de 2 1/2", longitud a diámetro 11 : 1

30.

Los siguientes tipos de tornillos han sido usados con éxito en las antedichas máquinas en la extrusión de los compac-

21 283364

130



tos artículos aquí considerados:

National Rubber Machinery

- 5. a. 100-PT 1457
Sección medida - 7 voladas
Profundidad volada medida - 0.100"
Relación de compresión - 4,62 : 1
Relación de longitud a diámetro - 20 : 1
- b. 100-PT 1358
Sección medida - 4 voladas
Profundidad volada medida - 0.122"
Relación de compresión - 3 : 1
Relación de longitud a diámetro - 20 : 1
Tiene cambio desde 2 a 3 de paso de volada
Tiene tembladera de 3
- 10. c. 100-PT 1496
No sección medidora
Profundidad volada frontal - 0.295"
Relación de compresión - 1.64 : 1
Relación de longitud a diámetro - 20 : 1

Davis Standard

- 15. a. N° 19996
Sección medida - 10 voladas
Profundidad volada medida - 0.140"
Relación de compresión - 3 : 1
Relación de longitud a diámetro - 20 : 1
Tiene en la sección de alimentación vuelos de profundidad constante de 4 vueltas
- 20. b. N° 18595
Sección medida - 10 voladas
Profundidad volada medida - 0.125"
Relación de compresión - 3 : 1
Relación de longitud a diámetro - 20 : 1
Tiene sección de alimentación de 6 vueltas
- c. N° 18128
Sección medida - no
Profundidad volada frontal - 0.200"
Relación de compresión - 2 : 1
Relación de longitud a diámetro - 20 : 1
- 25. d. N° 15187
Sección medida - 5 voladas
Profundidad volada medida - 0.138"
Relación de compresión - 3,41 : 1
Relación de longitud a diámetro - 20 : 1

Otros tornillos

- 30. a. No sección medida
Profundidad volada frontal - 0.153"
Relación de compresión - 2.1 : 1
Relación de longitud a diámetro - 17 : 1
- b. No sección medida (sigue)



130

22 283364

Otros tornillos (continuación b.)

Relación de compresión - 3 : 1

Relación de longitud a diámetro - 11 : 1

c.No sección medida

Profundidad volada frontal - 0.225"

Relación de compresión - 17 : 1

Relación de longitud a diámetro - 11 : 1

5.

Los antedichos tornillos son todos standard para otros plásticos tales como polistirano, polietileno, etc. y no están proyectados para la extrusión de cloruro polivinil no plasticado.

10. Fueron moldeados con éxito mediante inyección artículos usando varias máquinas tipo tornillo en movimiento alternativo Ankerwerk, incluyendo el tamaño V24 en el cual fueron moldeadas válvulas de aire en un molde de dos cavidades con inserciones de metal, los tamaños V14 y V25 en los que fueron hechos herrajes de varios tamaños en moldes de cavidad múltiple que tenían excelentes propiedades físicas y excelente aspecto. Las máquinas tipo extrusor-martinete también se pueden usar con éxito en hacer el moldeo desde los artículos compactos aquí tratados.

15. Los antedichos ejemplos ilustran los nuevos artículos vinil compactos de esta invención y sus ventajas en el uso de procedimientos de extrusión y moldeo. Sin embargo, la invención no está limitada a estos Ejemplos, como se indica por las siguientes reivindicaciones que definen los límites y alcance de la misma.

20. Los antedichos ejemplos ilustran los nuevos artículos vinil compactos de esta invención y sus ventajas en el uso de procedimientos de extrusión y moldeo. Sin embargo, la invención no está limitada a estos Ejemplos, como se indica por las siguientes reivindicaciones que definen los límites y alcance de la misma.

25.



N O T A

283364

Hecha la descripción del presente invento se hace constar, que esta solicitud se acoge a la prioridad de las solicitudes de patente estadounidense Serial N° 160.241, depositada el 18 de Diciembre de 1961 y Serial N° 180.027, depositada el 15 de Marzo de 1962, y que se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

5.

1.- Procedimiento para preparar artículos plásticos de propiedades superiores, caracterizado por comprender primeramente la hechura de artículos en tableta compacta mediante la compacidad de una mezcla que consta de una resina vinil en una condición incompletamente fundida y sometiendo después a extrusión una pluralidad de los artículos en tabletas compactas a una temperatura del orden de la temperatura de fusión de la resina vinil.

10.

15.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por comprender la extrusión a una temperatura del orden de la temperatura de fusión de resina de cloruro polivinil de una pluralidad de artículos dotados de compacidad de una mezcla que comprende resina de cloruro polivinil no plasticada ni fundida.

20.

3.- Procedimiento, según la reivindicación 1, en el cual los artículos compactos tienen longitudes que no son mayores que tres veces la raíz cuadrada del área de su sección recta transversal.

25.

4.- Procedimiento, según la reivindicación 2, en el cual los artículos compactos son capaces de resistir una presión de más de 500 libras por pulgada cuadrada sin desmenuzarse.

5.- Procedimiento, según la reivindicación 4, en el cual



24

283364

los artículos compactos tienen densidades de a lo menos un 90% de la densidad de artículos fundidos similares.

5. 6.- Procedimiento, según la reivindicación 1, c a r a c - t e r i z a d o por comprender la extrusión a una temperatura del orden de la temperatura de fusión de resina copolimera de cloruro vinil de una pluralidad de artículos compactos de una mezcla que consta de resina copolimera de cloruro vinil no plasticada, parcialmente fundida.

10. 7.- Procedimiento, según la reivindicación 6, en el cual los artículos compactos tienen longitudes que no son mayores que tres veces la raíz cuadrada del área de su sección recta transversal.

15. 8.- Procedimiento, según la reivindicación 7, en el cual los artículos compactos son capaces de resistir una presión de más de 500 libras por pulgada cuadrada sin desmenuzarse.

9.- Procedimiento, según la reivindicación 8, en el cual los artículos compactos tienen densidades de a lo menos un 90% de la densidad de similar artículo fundido.

20. 10.- Procedimiento, según la reivindicación 1, para preparar discos de fonógrafo de alta fidelidad, c a r a c t e - r i z a d o por comprender primeramente la hechura de artículos en tableta dotada de compacidad mediante la compacidad de un compuesto copolimero de acetato vinil cloruro-vinil en un artículo incompletamente fundido, extrusionar en segunda
25. operación a una temperatura del orden de la temperatura de fusión del copolimero acetato vinil cloruro-vinil una pluralidad de artículos en tableta dotados de compacidad para formar una masa fundida del compuesto copolimero y colocando después la masa fundida de un compuesto copolimero en una prensa para
30. discos y formando en ella un disco mediante presión y calor.



25- 283334

- 11.- Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes, con arreglo al cual se obtiene un artículo de fabricación de resina vinil no plasticada y dotada de compacidad.
5. 12.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 10, con arreglo al cual se obtiene un artículo de fabricación de resina de cloruro polivinil no plasticada ni fundida, teniendo dicho artículo un volumen sólido de desde alrededor de 0.00002 hasta 8 pulgadas cúbicas.
10. 13.- Procedimiento, según la reivindicación 12, con arreglo al cual el citado artículo está además caracterizado porque su longitud no es mayor de tres veces la raíz cuadrada del área de la sección recta transversal.
15. 14.- Procedimiento, según la reivindicación 13, con arreglo al cual el citado artículo está además caracterizado por ser capaz de resistir una presión de más de 500 libras por pulgada cuadrada sin desmenuzarse.
20. 15.- Procedimiento, según la reivindicación 13, con arreglo al cual el citado artículo está además caracterizado por tener una densidad de a lo menos un 90% de la densidad de un similar artículo fundido.
25. 16.- Procedimiento, según la reivindicación 6, con arreglo al cual se obtiene un artículo de fabricación que consta de resina copolimera de cloruro vinil no plasticada y parcialmente fundida, teniendo dicho artículo un volumen sólido de desde alrededor de 0.0000" a 8 pulgadas cúbicas.
30. 17.- Procedimiento, según la reivindicación 16, con arreglo al cual el artículo obtenido está además caracterizado porque su longitud no es mayor que tres veces la raíz cuadrada del área de su sección transversal recta.



26

28336413 D

- 18.- Procedimiento, según la reivindicación 17, con arreglo al cual el citado artículo esta además c a r a c - t e r i z a d o por ser capaz de resistir una presión de más de 500 libras por pulgada cuadrada sin desmenuzarse.
- 5. 19.- Procedimiento, según la reivindicación 17, con arreglo al cual el citado artículo está además c a r a c - t e r i z a d o por tener una densidad a lo menos un 90% de la densidad de un similar artículo fundido.
- 10. 20.- Procedimiento, según la reivindicación 2, con arreglo al cual se obtiene un artículo de fabricación comprendiendo resina de cloruro polivinil no plasticada ni fundida, cuyo artículo tiene:
 - (a) un volumen sólido de desde alrededor de 0.001 hasta 0.01 pulgadas cúbicas.
 - 15. (b) una longitud no mayor de dos veces la raíz cuadrada del área de la sección recta transversal.
 - (c) capacidad para resistir una presión mayor de 500 libras por pulgada cuadrada.
 - (d) una densidad de a lo menos un 90% de la densidad de un similar artículo fundido.
 - 20. 21.- Procedimiento, según la reivindicación 2, con arreglo al cual se obtiene un artículo de fabricación comprendiendo resina de cloruro polivinil no plasticada ni fundida, cuyo artículo tiene:
 - 25. (a) la forma de un cilindro sólido,
 - (b) un volumen de desde alrededor de 0.001 hasta 0.01 pulgadas cúbicas,
 - (c) una longitud no mayor de dos veces la raíz cuadrada del área de la base del cilindro,
 - 30. (d) capacidad para resistir presión de 500 libras por



27-
283364

pulgada cuadrada sin desmenuzarse,

(e) una densidad de a lo menos un 90% de la densidad de un similar artículo fundido.

5. 22.- Procedimiento, según la reivindicación 6, con arreglo al cual se obtiene un artículo de fabricación comprendiendo una resina de cloruro vinil no plasticada, parcialmente fundida, cuyo artículo tiene, con compacidad:

(a) un volumen sólido de desde 0.001 hasta 0.01 pulgadas cúbicas,

10. (b) una longitud no mayor de dos veces la raíz cuadrada del área de la sección transversal recta,

(c) capacidad para resistir una presión mayor de 500 libras por pulgada cuadrada sin desmenuzarse,

15. (d) una densidad de a lo menos un 90% de la densidad de un similar artículo fundido.

23.- Procedimiento, según la reivindicación 6, con arreglo al cual se obtiene un artículo de fabricación de resina de cloruro polivinil no plasticada, parcialmente fundida, dotada de compacidad, teniendo el artículo:

20. (a) la forma de un cilindro sólido,

(b) un volumen de desde alrededor de 0.001 hasta 0.01 pulgadas cúbicas,

(c) una longitud no mayor de dos veces la raíz cuadrada del área del diámetro del cilindro,

25. (d) capacidad para resistir presión de 500 libras por pulgada cuadrada sin desmenuzarse,

(e) una densidad de a lo menos un 90% de la densidad de un similar artículo fundido.

30. 24.- Procedimiento para preparar artículos plásticos de propiedades superiores.



283364 13 DIO

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veintiocho hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a 13 de Diciembre de 1962.

THE B. F. GOODRICH COMPANY.

P. a.

JAMIE ISERN LERALLAS
P. P.