



303584

PATENTE DE INVENCION

Case No.HB 53344

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de preparación de composiciones de pez resinosa"

=.=.=.=.=.=.=.=

Solicitante: UNITED STATES STEEL CORPORATION entidad norteamericana, residente en 525 Wilian Penn Place, Pittsburgh 30, Pensilvania, EE.UU. de America.

=.=.=.=.=.=.=.=

Este invento se refiere a composiciones mejoradas de pez resinosa. Más particularmente, se refiere a composiciones que comprenden proporciones importantes de pez en mezcla con un copolímero de etileno y acetato de vinilo, para proporcionar materiales termoplás-

5.



303524

uticos de bajo costo que son fuertes, flexibles, estables y que están caracterizados por una buena adhesión cuando se ligan a metales y a otros materiales.

5. Hasta el presente son muchos los tipos de resinas que han venido uniéndose a una pez de alquitrán de carbón, con el fin de sacar ventaja de su bajo costo y duración y para evitar su debilidad mecánica, su friabilidad y su escaso poder de adhesión. Algunas resinas, tales como el polietileno, pueden poseer en sí mismas muchas propiedades deseables, pero ofrecen dificultad en cuanto a adherirse fuertemente a los metales o a otros substratos. Hay otras resinas que poseen buenas propiedades adhesivas pero que carecen en cambio de resistencia y estabilidad o son más costosas.
10. Las composiciones objeto de esta invención poseen las propiedades deseables de los copolímeros de acetato de etileno-vinilo y de la pez. Además se ha observado que presentan ciertas propiedades sinérgicas de más alto valor. Así pues, pueden emplearse estas composiciones para moldeados, extrusiones, películas, revestimientos y adhesivos para ligar a substratos, con inclusión de los metales. Entre muchas propiedades deseables, estas composiciones poseen estabilidad, inercia, resistencia a la humedad, a las condiciones climatológicas y a la acción química, y posee asimismo altas cualidades de resistencia, facultad de estiramiento y flexibilidad. Estirando previamente estas composiciones, tiene lugar una alineación molecular, que da como resultado una superior resistencia tensil.
15. Los copolímeros o resinas de acetato de
- 20.
- 25.
- 30.

303584



- etileno-vinilo adecuados para los fines de este invento son aquellos copolímeros que poseen un contenido de acetato de vinilo polimerizado de aproximadamente un 5 a un 50 % en peso, y de preferencia de aproximadamente un 18 a un 40 % en peso. Estos copolímeros pueden variar en cuanto a índice de fusión de 0,2 aproximadamente a algo más de 1000. El índice de fusión es una medida del flujo de polímeros bajo condiciones específicas de temperatura y presión, que varía inversa y exponencialmente con el peso molecular. El índice de fusión afecta a la mixtura y a la combinación. Puede establecerse según sean las propiedades deseadas en una composición de pez resinosa. Copolímeros que poseen esencialmente un mismo contenido de acetato de vinilo polimerizado pueden variar ampliamente en sus índices de fusión. Así por ejemplo, los copolímeros de vinilo-acetato 27-29 % útiles en las composiciones presentan índices de fusión que varían entre 2,5 y 175 aproximadamente.
- 5.
- 10.
- 15.

- Una pez adecuada para los fines de este invento puede derivar de alquitrán de carbón, de petróleo, de asfaltos naturales, de alquitrán de gas de agua, de madera, de colofonia, etc. De todo ello, las peces derivadas de alquitrán de carbón y petróleo se hallan disponibles comercialmente en mayores cantidades. Estas peces presentan puntos de reblandecimiento establecidos por el sistema comprobador de anillo y bola, de unos 40 a unos 190°C. Los puntos de reblandecimiento de los constituyentes están también relacionados con los puntos de reblandecimiento de las composiciones y determinan así el grado de temperatura en que puede usarse una composición.
- 20.
- 25.
- 30.

303584



ción. Se prefiere una composición de un punto de reblandecimiento más elevado cuando se requiere una alta resistencia al calor durante el servicio. Se prefiere una composición de punto de reblandecimiento más bajo para proporcionar una buena adhesión a temperaturas más bajas de unión y de servicio.

Las composiciones de pez resinosa se preparan mezclando y calentando de 0,1 a 75% aproximadamente en peso de la composición de una pez y de 99,9 a 25% aproximadamente en peso de copolímero de acetato de etileno-vinilo. Estas composiciones pueden prepararse mediante mezcla en caliente. Cuando el copolímero y las composiciones mezcladas muestran una alta viscosidad es deseable mezclar los componentes utilizando un equipo de mezcla de elevado poder de cizallamiento, tal como un rodillo o triturador de caucho, un mezclador Banbury o un extrusionador de tipo tornillo. La temperatura requerida para la mezcla dependerá de los puntos de reblandecimiento de los componentes y del tipo de equipo que se utilice en la mezcla. Las condiciones de la mezcla afectarán también a la resistencia tensil de una composición en cierto grado. Por lo general, la combinación de los constituyentes es más fácil de lograr cuando sus puntos de reblandecimiento se hallan aproximadamente en la misma línea. Se han obtenido composiciones satisfactorias con diferencias en los puntos de reblandecimiento de hasta 80°C. No obstante, resulta más sencillo obtener mezclas homogéneas cuando los puntos de reblandecimiento de los constituyentes se hallan próximos entre sí, de preferencia $\pm 10^{\circ}\text{C}$, en



303584

composiciones que contienen más de 40% de pez, aproximadamente.

- Se dan excelentes propiedades, por ejemplo, en resistencia tensil, resistencia al desgarró, resistencia al calor y resistencia adhesiva combinando en el punto de cruce de un triturador de caucho una mezcla de un 40% de una pez de alquitrán de carbón de alto punto de reblandecimiento con un 60% de un copolímero de acetona de etileno-vinilo de alto peso molecular (proporciones en peso). La pez puede poseer un punto de reblandecimiento de 134°C aproximadamente. El copolímero puede comprender aproximadamente 27-29% de acetato de vinilo con un punto de reblandecimiento de aproximadamente 150°C y un índice de fusión de alrededor de 3. Esta composición tiene una resistencia tensil y una resistencia al desgarró más elevadas que el copolímero solo. Las propiedades descritas variarán un tanto con las proporciones de la mezcla. Resultará una resistencia tensil superior con una mezcla que presente una razón de peso de la pez al peso del copolímero de 25:75. Un aumento de la duerza y de la resistencia al calor dará como resultado un contenido más alto de pez; por ejemplo, con una mezcla de una razón de 60:40 en peso de pez a copolímero. Con una mezcla de una razón en peso de 75:25 de pez respecto a copolímero, las propiedades de la composición serán más pobres y no satisfactorias para muchas aplicaciones.

Pueden mezclarse con la composición las cantidades usuales de materiales comerciales "fillers" o cargas rellenas. Estas cargas pueden comprender



303584

5. materiales tan finamente divididos como negro de carbón, metales, silicatos, óxidos metálicos, arcilla, etc., pulverizados. Su adición puede mejorar propiedades de tal composición tales como resistencia al calor, resistencia química, color adhesión, dureza y viscosidad. No obstante, las resistencias al cizallamiento por adhesión varían generalmente en razón inversa de la cantidad de "filler" mezclado.

10. Podrá lograrse una completa interpretación del invento por los siguientes ejemplos típicos de procesos que muestran cómo se realizan las composiciones y algunas de las propiedades de las mismas. Las propiedades indicadas se determinaron por los métodos ordinarios ASTM.

15. Ejemplos 1-6

20. Se colocaron sesenta partes en peso de un copolímero de acetato de etileno-vinilo que comprendía aproximadamente un 18% en peso de acetato de vinilo y 40 partes en peso de una pez de alquitrán de carbón de un punto de reblandecimiento, determinado por el sistema de anillo y bola, de aproximadamente 94°C, en el vertice de un molino triturador de caucho, compuesto por dos rodillos horizontales que giraban el uno hacia el otro, con una estrecha ranura entre ambos. Se calentaron previamente los rodillos hasta una temperatura de unos 90°C, temperatura a la cual se reblandecieron los componentes, pero que era más baja que los puntos de reblandecimiento de los mismos. Una vez reblandecidos los componentes, se redujo la temperatura de rodillo hasta fijarla entre los 40 y los 50°C aproximadamente para

25.

30.



303591

- permitir retirar la composición de los rodillos y efectuar su perfecta mezcla, trabajándola. Este ejemplo se repitió como Ejemplos 2-6 para ilustrar la amplitud de combinaciones posibles con el copolímero y la pez. Más particularmente, en los Ejemplos 1-6, se han ilustrado las amplias variaciones posibles en cuanto a índice de fusión, punto de reblandecimiento y proporciones de acetato de vinilo en los copolímeros y en los puntos de reblandecimiento de las peces.
5. Para evitar demasiadas variables, se mantuvieron constantes las razones resina-pe \acute{z} en 60:40. Estos ejemplos muestran que cualquier copolímero de acetato de etileno-vinilo disponible y cualquier pez que posea un punto de reblandecimiento no demasiado distante del del copolímero
10. pueden mezclarse para formar una composición útil, siendo ciertas composiciones superiores a otras. En la Tabla I se exponen las respectivas proporciones y propiedades de cada resina de copolímero y pez, y la fuerza adhesiva de cada composición.
- 15.



303584

Tabla I

<u>Copolímeros y propiedades</u>	<u>Composición de la mezcla</u>
----------------------------------	---------------------------------

<u>Ejemplo</u>	<u>% acetato de vinilo</u>	<u>Punto reblandecim. °C</u>	<u>Índice fusión</u>	<u>Punto rebland. pez °C</u>	<u>Peso % resina</u>	<u>Peso % pez</u>	<u>Fuerza adhesiva kg/cm² (cizallamiento)</u>
1	18	99,5	150	94	60	40	19,6
2	24	134	15	112	60	40	23,7
3	28	151	3	143	60	40	32,00
4	28	117	15	112	60	40	24,25
5	33	118	30	112	60	40	17,65
6	40	105	30	94	60	40	26,72

Ejemplos 7-16

Se prepararon composiciones en el equipo del Ejemplo 1 y conforme al método del mismo. Los Ejemplos 7-16 ilustran ciertos cambios en determinadas propiedades de la composición efectuados mediante cambios en la resina, la pez, el punto de reblandecimiento de la pez y la proporción resina-pez en la mezcla. En los Ejemplos 7-12, se utilizó una resina del Ejemplo 3 que comprendía aproximadamente un 28% en peso de acetato de vinilo en el copolímero y que poseía un índice de fusión de aproximadamente 3. En los Ejemplos 13-16 se utilizó una resina conforme al Ejemplo 4, comprendiendo aproximadamente un 28% en peso de acetato de vinilo en el copolímero y presentando un índice de fusión de entre 10 y 15 aproximadamente. Se usaron peces de alquitrán de carbón en todos los ejemplos excepto el Ejemplo 10, en que se utilizó una pez derivada de un petróleo con base de asfalto. Para establecer una ul-



303584

terior comparación de propiedades, en los Ejemplos 7 y 13, sólo se sometió al proceso la resina. En la Tabla II se recopilan los materiales de las composiciones y ciertas propiedades de las mismas. Se observará que se registran efectos sinérgicos al elevarse los puntos de reblandecimiento y las resistencias tensiles en las composiciones.

Tabla II

<u>Ejemplo</u>	<u>Composición mezcla</u>		<u>Propiedades de las composiciones</u>			
	<u>Peso resina %</u>	<u>Peso pez %</u>	<u>Punto rebland. pez °C</u>	<u>Resistencia tensil Kg/cm²</u>	<u>Alargamiento por 100</u>	<u>Resistencia al desgarró Kg/cm</u>
7	100	-	-	116,07	2971	41,11
8	75	25	134	168,35	2513	60,79
9	60	40	143	129,82	2103	59,51
10	60	40	112	119,11	1090	49,67
11	50	50	134	83,03	1613	49,46
12	25	75	134	-	-	-
13	100	-	-	60,81	2640	30,62
14	75	25	104	122,23	2583	56,31
15	50	50	104	45,77	772	32,12
16	25	75	104	-	-	-



Propiedades de las Composiciones (continuación)

Fuerza adhesiva							
<u>Kg/cm² (cizalla)</u>							
<u>Ejemplo</u>	<u>Acero galvanizado</u>	<u>Acero carbónico</u>	<u>Punto de re-</u>	<u>Indice</u>	<u>Friabilidad</u>	<u>Dureza</u>	
			<u>blandecimiento</u>	<u>de fusión</u>	<u>°C (I)</u>	<u>(Shore)</u>	
			<u>°C</u>				
7	43,94	42,15	151	3	-80	79	
8	34,87	33,61	142	7	-70	89	
9	32,69	-	167	-	-	-	
10	25,80	-	-	-	-	-	
11	37,97	24,47	177	5	-20	94	
12	11,74	8,72	159	-	(2)	-	
13	40,71	32,34	117	10	-80	75	
14	32,34	29,95	148	33	-60	88	
15	22,64	25,38	172	-	-30	94	
16	10,20	2,60	129	-	-20	-	

(1) Pasó la prueba a la temperatura indicada

(2) Falló a + 30°C.

Ejemplo 17

Se tomaron cincuenta y siete partes en peso de una resina conforme al Ejemplo 3, que comprendía aproximadamente un 28% de acetato de vinilo en el copolímero y que presentaba un índice de fusión de 3 aproximadamente, y cuarenta y tres partes en peso de una pez de alquitrán de carbón de un punto de reblandecimiento de 111°C, colocándose todo ello en la tolva de un extrusionador de tornillo. En estado seco, se hicieron pasar los componentes por medio del tornillo giratorio hasta un recipiente calentado hasta aproximadamente 177 a 190°C. Se mezclaron perfectamente los componentes, a continuación se forzaron a través de un troquel situado

20.

25.

30.



5. en el extremo del barril. La barra extrusionada (de un diámetro aproximado de 4,76 mm.) presentó una resistencia tensil de unos 281,2 kg/cm² que era, pues, aproximadamente el doble de los 129,8 kg/cm² de resistencia tensil de la composición comparable del Ejemplo 9, de una configuración diferente mezclada en un triturador de caucho. Después de una tracción practicada sobre la barra extrusionada, por aproximadamente 750%, de modo que se produjo un previo fortalecimiento
10. debido a la alineación molecular, su resistencia tensil se elevó de unos 281,2 kg/cm² a unos 799,2 kg/cm².

Ejemplos 18-23

15. Se prepararon unas composiciones en el equipo del Ejemplo 1 y de conformidad con el método seguido en el mismo. Los Ejemplos 18-23 ilustran la mezcla de cierto número de materiales de carga rellena representativos, con composiciones de pez de resina y las resistencias, por adhesión, al cizallamiento, que presentaron las composiciones resultantes. En cada uno
20. de los ejemplos la resina fue una resina similar a la del Ejemplo 3, que comprendía aproximadamente un 28% de acetato de vinilo en el copolímero y presentaba un índice de fusión de 3 aproximadamente. La pez era una pez de alquitrán de carbón con un punto de reblandecimiento de 150°C aproximadamente. Para establecer comparación, en los Ejemplos 22 y 23 no se utilizó material
25. de carga rellena. En la Tabla III se recopilan los materiales de las composiciones, sus proporciones por ciento en peso y las resistencias adhesivas al cizallamiento, de las respectivas composiciones.
- 30.



Tabla III

<u>Ejemplo</u>	<u>Composición de la mezcla adhesiva</u>				<u>Resistencia adhesiva</u>
	<u>Cargas de relleno</u>	<u>Cargas de relleno %</u>	<u>Peso pez %</u>	<u>Peso resina %</u>	<u>Kg/cm² (cizallamiento)</u>
18	Negro de carbón	33-1/3	33-1/3	33-1/3	20,32
19	Silicato de aluminio	33-1/3	33-1/3	33-1/3	20,67
20	Silicato de aluminio	20	40	40	26,93
21	Oxido de aluminio hidratado	20	40	40	26,51
22	-	0	50	50	37,97
23	-	0	40	60	32,06

Ejemplo 24

- Se preparó una composición en el equipo
15. y conforme al método del Ejemplo 17, utilizando una razón en peso de 60% de resina por 40% de pez. La resina fue similar a la del Ejemplo 3, comprendiendo aproximadamente un 28% de acetato de vinilo en el copolímero y presentando un índice de fusión de 3 aproximadamente. La resina de alquitrán de carbón tenía un punto de reblandecimiento de 143°C aproximadamente. La composición resultante, en una banda de aproximadamente 0,76mm de grueso por 25,4 mm de ancho, fue colocada entre las superficies coincidentes de unos bastidores de planchas de acero galvanizado y yeso, de existencia en el comercio. Se aplicó calor a los bastidores de acero durante un tiempo suficiente para elevar la temperatura de la junta ensamblada hasta unos 210°C bajo una presión de contacto, a fin de que las superficies establecieran contacto con el adhesivo. Después de
- 20.
- 25.
- 30.



5. enfriar a la temperatura ambiente se obtuvo un ligamento de alta resistencia entre el acero y la plancha. Al realizar la prueba de tensión de la resistencia de la junta, falló dentro de la plancha y no en el adhesivo ni en las caras internas adheridas por el adhesivo. La exposición de las muestras a la humedad (49°C, 100% de humedad relativa durante 7 días) no mostró efecto en la ligazón adhesiva, si bien corroyó el acero galvanizado expuesto y deterioró la plancha de yeso.

10. Ejemplo 25

15. Se revistieron unas placas de acero galvanizado y de acero carbonado, por una cara, con una composición de pez de resina similar a la utilizada en el Ejemplo 10 (Tabla II). Se aplicó el revestimiento calentando las placas metálicas hasta 210 a 250°C aproximadamente y presionando una película extrusionada de 0,25 mm de grueso de la composición de pez de resina sobre las placas calientes mediante una prensa de rodillo. Se demostró que estas placas revestidas podrían ser fuertemente curvadas por medio de un molde o formador de cilindros sin sufrir roturas ni perder su revestimiento, debido a su tenacidad, flexibilidad y adherencia. Después de ser expuestas estas placas revestidas, durante 30 días, a aproximadamente 49°C y 100% de humedad relativa, no se observó evidencia de desprendimiento, debilidad ni penetraciones en el revestimiento, tanto en las placas galvanizadas como en las de acero carbónico.

30. Resulta evidente por cuanto antecede que este invento aporta composiciones nuevas que comprenden



303584

pez y copolímeros de acetato de etileno y vinilo, útiles debido a sus deseables propiedades como revestimientos, moldeados, extrusiones, películas, adhesivos y similares.

5. Si bien hemos descrito en la presente la práctica preferida de nuestro invento, nuestra intención es la de cubrir igualmente todo cambio o modificación en el mismo que pueda efectuarse sin salirse por ello del espíritu y alcance de dicha invención.

10. N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.
15. También se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en America con fecha 3 de septiembre de 1963, nº 306.289 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España:
20. "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COMPOSICIONES DE PEZ RESINOSA"; caracterizándose por lo siguiente:

25. 1ª.- Procedimiento de preparación de composiciones de pez resinosa, para proporcionar materiales termoplásticos de bajo costo, fuertes, flexibles, estables y con una buena adhesión cuando se unen a metales o a otros materiales, caracterizado porque incluyen
30. las fases de mezclar y trabajar, prácticamente de 0,1



303584

- a 75% aproximadamente, en peso de una pez, con aproximadamente 99,9 a aproximadamente 25% de una resina sintética que incluye un copolímero de etileno y acetato de vinilo, a temperaturas a las que son maleables, pero por debajo de sus puntos de reblandecimiento, hasta la homogeneidad; el enfriamiento de la masa y la mezcla de sus componentes.
- 5.
- 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicha pez pertenece en pez de alquitran: de carbón y pez de petróleo.
- 10.
- 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª o la reivindicación 2ª en el que dicho copolímero posee un contenido de acetato de vinilo de entre aproximadamente 5 y 50% en peso.
- 15.
- 4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el indicado copolímero tiene un índice de fusión de entre aproximadamente 0,2 y 1000.
- 20.
- 5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el contenido de pez está comprendido aproximadamente entre 25 y 75% y el contenido de la referida resina oscila entre aproximadamente 75 y 25% en peso.
- 25.
- 6ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que los respectivos puntos de reblandecimiento de dicha pez y dicho copolímero se hallan separados entre sí dentro de un margen de amplitud de unos 80°C.
- 30.
- 7ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el contenido de

29



303584

la pez es de un 25 a un 60% aproximadamente; el contenido de resina de un 75 a un 40% aproximadamente; el contenido de acetato de vinilo del copolímero, de un 18 a un 40% aproximadamente, en peso; y el copolímero posee un índice de fusión de entre 3 y 175.

5.

8ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque las composiciones antes citadas incluyen un material de carga rellenadora, productor de masa, finamente dividido y añadido a la mezcla de manera que forme un cuerpo homogéneo con los componentes.

10.

9ª.- Procedimiento de preparación de composiciones de pez resinosa, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

15.

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

Madrid.

UNITED STATES STEEL CORPORATION.

29 AGO 1944

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY