



CAS D.221

307897

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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ARTICULOS
MANUFACTURADOS A BASE DE MATERIAS TERMOPLASTICAS", a
favor de MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA
MINERARIA E CHIMICA, entidad italiana, residente en
MILANO (Italia), Largo G. Donegani 1-2.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento es la preparaci3n de art3culos
manufacturados, como por ejemplo placas planas y onduladas,
tubos y formas estructurales, a base de pol3meros o mezclas
de pol3meros termopl3sticos, que tienen superficie de aspecto
5. adamascado, por extrusi3n directa de las materias en la
extrusora.

con la expresi3n "art3culo manufacturado que tiene
superficie de aspecto adamascado" significamos un art3culo
manufacturado que, aunque homog3neo por dentro, muestra en
10. la superficie algunas discontinuidades, a saber, "picados



307897

- 2 -

o punteados", que en conjunto imparten un aspecto decorativo; estos efectos decorativos se designan también como repujado, y en consecuencia los materiales se llaman artículos repujados.

5. Hasta ahora, dichos efectos se obtienen por un proceso en partidas, por impresión en una prensa vertical provista de un molde metálico apropiado y a temperatura elevada, o por un proceso continuo, calandrando, por medio de cilindros grabados, los artículos obtenidos por extrusión o moldeado.
10. Estos artículos manufacturados pueden obtenerse también por moldeo en moldes especiales.

El invento aquí expuesto elimina el tratamiento de los artículos o el uso de equipos especiales para obtener el efecto adamascado, con lo cual se logra una notable ventaja económica.

15. En efecto, la peticionaria ha descubierto, sorprendentemente, que extruyendo una mezcla apropiada de polímeros termoplásticos se obtiene el efecto adamascado directamente a la salida de la extrusora, sin el engorro de otras operaciones. La mezcla polimérica utilizada por la peticionaria consiste esencialmente en dos componentes: un polímero (o una mezcla de polímeros) de buena fluidez o de escasa viscosidad en estado de fusión; y un polímero (o una mezcla de polímeros) escasamente fluido o no fluido, o sea, en otras palabras,
20. un polímero de gran viscosidad en estado de fusión.
- 25.

307897



La determinación del grado de fluidez se realiza según la norma ASTM 1238-62 con las modalidades particulares siguientes:

- Temperatura, 190 °C
- Diámetro de la boquilla, 3 mm
- 5: - Carga en el émbolo, 10 kg.

Para lograr los fines de este invento, pueden mezclarse, por ejemplo, un metacrilato de polimerilo con fluidez 1,1 (medida tal como se indica en el apéndice) y un metacrilato de polimetilo con fluidez 0,18; o bien un metacrilato de polimetilo con fluidez 1,1 y un acrilato de polimerilo, cruzado con 1% de dimetacrilato de glicol, de fluidez indeterminable.

En lugar de metacrilato de polimerilo pueden utilizarse sus copolímeros con estireno, alfa-metilestireno, ésteres acrílicos, ésteres metacrílicos de alcoholes superiores, acrilonitrilo y ésteres vinílicos.

Se obtienen resultados análogos con el estireno y sus copolímeros.

No es necesario que los materiales que se mezclen tengan estructura química igual o análoga; por el contrario, es importante que sean compatibles y que presenten distinta fluidez.

Pueden, por ejemplo, obtenerse articulados manufactu-

307897



rados adamsados extruyendo metacrilato de polimetilo de escasa fluidez con una mezcla constituida por cloruro de polivinilo y metacrilato de polimetilo de fluidez normal; en este caso particular, los materiales son también de extinción espontánea.

5.

Otra mezcla apropiada está constituida por un material a prueba de impacto, del tipo ABS y un metacrilato de polimetilo de fluidez 0,18.

10.

Los polímeros, o las mezclas de polímeros, de distinta fluidez que se emplean para obtener estos materiales pueden prepararse en suspensión, en masa, en solución o en emulsión; sin embargo, para obtener los efectos decorativos que constituyen el objeto de este invento, resulta esencial que se mezclen en forma sólida seca o de pellas suspendidas en un medio, para ser secados sucesivamente. El tamaño de los polímeros, pellas y gránulos o polvos puede variar ampliamente, pero es preciso que sea apropiado para los procedimientos de extrusión de materiales termoplásticos que se usan corrientemente.

15.

20.

La cantidad de los dos componentes varía también ampliamente; pero una cantidad de un 5% del polímero de escasa fluidez basta para impartir los efectos adamsados que se han descrito antes.

25.

Las proporciones pueden elegirse preferentemente entre unas 95 a 40 partes del polímero de gran fluidez y 5 a 60



307897

partes del polímero de escasa fluidez.

Sin embargo, pueden añadirse cantidades mayores, con lo cual se obtienen diferentes efectos por lo que atañe a la intensidad y al aspecto.

5. Para la preparación de estos artículos manufacturados es posible usar todos los aditivos generalmente empleados en el campo de los materiales plásticos, como plastificantes, lubricantes, antioxidantes, adsorbentes de los rayos ultravioleta, etc., con tal de que se usen en proporciones adecuadas.
- 10.

El procedimiento para la preparación de estos artículos manufacturados es muy sencillo. De preferencia la operación se efectúa como sigue:

15. Se suministra a la extrusora el polímero mezclados previamente (y en estado seco). La extrusora trabaja a temperatura superior a la requerida para la extrusión normal del polímero más fluido, y esta temperatura se halla en relación con la cantidad de polímero de fluidez escasa que se usa.

20. A la salida de la extrusora, el artículo manufacturado se enfría con aire según los métodos convencionales.

Las propiedades mecánicas de los artículos manufacturados que así se obtienen son análogos a las de los artículos manufacturados normales y no se observa merma de dichas propiedades.

25. Los artículos manufacturados de acuerdo con este inven-



to pueden obtenerse con todos los equipos convencionales para extrusión que se utilizan generalmente para los materiales termoplásticos, y no existe dificultad para un experto en la materia.

5. El efecto decorativo adamascado puede verse tanto en productos transparentes como en materiales mateados, coloreados o pigmentados; pero además, variando apropiadamente las características ópticas de uno u otro de los materiales, o de ambos, pueden obtenerse diferentes efectos sin limitación de cantidad numérica.

10. Desde el punto de vista de las operaciones sucesivas, los artículos manufacturados que se preparan según este invento se comportan como los que tienen superficie lisa; en efecto, el corte, el moldeo o el encolado se realizan en las mismas condiciones y utilizando el mismo equipo.

15. Debe observarse además que también en el caso de estirajes muy grandes el efecto adamascado (superficie que muestra picado o punteado) de la placa y su aspecto superficial se mantienen invariables; esta característica es sorprendente y en la práctica resulta muy útil porque permite mantener inalterado, aún en capas delgadas, el efecto de difusión de la luz de los materiales opalinos, lo cual no ocurre con muchos otros materiales.

20. El efecto adamascado se conserva también aún
25. cuando los artículos manufacturados se tratan a la salida



de la extrusora con un cilindro liso; en este caso, el efecto adamsacado produce una superficie más brillante y más lisa, semejante a la del vidrio tratado con chorro de arena.

5. Los artículos manufacturados, por lo que afecta a las características ópticas, tienen la particular y sorprendente ventaja de presentar al mismo tiempo gran transparencia y gran difusión de la luz.

10. Los ejemplos que siguen se exponen para ilustrar este invento sin limitarlo en ningún aspecto. Las cantidades indicadas en los ejemplos deben entenderse como cantidades en peso, amenos que se exprese claramente lo contrario.

E J E M P L O 1

15. A una extrusora provista de desgasificación y con un cabezal de 300 x 3,3 mm, se suministran 15 kg/hora de la mezcla siguiente:

- 100 partes de perlas de metacrilato de polimetilo transparente, con un grado de fluidez de 1,1 y un diámetro^{medio}/comprendido entre 0,1 y 0,3 mm; y
- 20. - 10 partes de perlas transparentes de metacrilato de polimetilo con un grado de fluidez de 0,18 y un diámetro medio comprendido entre 0,1 y 0,3 mm.

Los dos tipos de metacrilato de polimetilo se han mezclado previamente durante 20 a 30 minutos en una mez-



cladora de polvo.

La extrusora actua a temperatura de unos 240°C, tanto durante la operación plastificadora como durante la operación desgasificadora.

5. De esta manera se obtienen 18 m/h de una placa plana, de unos 3 mm de espesor y 250 mm de anchura. Se enfría la placa al aire en un aparato de tracción apropiado.

La placa muestra en la superficie un aspecto adamascado típico (picado o puntuado).

10. La transmisión de la luz y la difusión de la luz de este artículo, medidas según ASTM D 1003 en muestras de unos 3 mm de espesor, son respectivamente de 89 a 18%.

E J E M P L O 2

15. A una extrusora igual a la descrita en el Ejemplo 1, se suministran 15 kg/h de la mezcla siguiente:

- 100 partes de perlas transparentes de metacrilato de polimetilo, con grado de fluidez de 1,1 y diámetro comprendido entre 0,1 y 0,3 mm; y
- 20 partes de perlas transparentes de metacrilato de polimetilo, con viscosidad intrínseca de 0,18 y diámetro medio comprendido entre 0,1 y 0,3 mm.

Los dos tipos de metacrilato de polimetilo se habían mezclado previamente en una mezcladora para polvo



307897

durante 20 a 30 minutos.

La extrusora actua a temperatura de unos 250°C durante la plastificación y la desgasificación.

De esta manera se obtienen 18 m/h de una placa plana, de unos 3 mm de espesor y unos 250 mm de anchura.

Se enfría la placa al aire en un aparato de tracción apropiado.

La placa muestra en la superficie un efecto decorativo adamsado típico, como puede verse en la fotografía que se adjunta, en la que la Fig. 1 representa una placa normal transparente de metacrilato de polietileno, colocada sobre un dibujo de líneas gruesas, mientras que la Fig. 2 muestra una parte de una placa obtenida actuando tal como se ha descrito en este Ejemplo y colocada sobre el mismo dibujo.

La transmisión y la difusión de luz de este producto, medida según ASTM D 1003 en muestras de 3 mm de espesor, son respectivamente de 85 y 48%.

E J E M P L O 3

20. A una extrusora igual a la descrita en el Ejemplo 1 se suministran 15 kg/h de la mezcla siguiente:

- 100 partes de perlas transparentes de metacrilato de polietileno, con grado de fluidez 1,1 y diámetro comprendido entre 0,1 y 0,3 mm; y



- 50 partes de perlas transparentes de metacrilato de polimetilo, con grado de fluidez 0,18 y diámetro medio comprendido entre 0,1 y 0,3 mm.

5. Los dos tipos de metacrilato de polimetilo se habían mezclado previamente durante 20 a 30 minutos en una mezcladora de polvo.

10. La extrusora actúa a temperatura de unos 250° C durante la etapa de plastificación y la de desgasificación; de esta manera se obtienen 18 m/h de una placa plana, de unos 3 mm de espesor y unos 250 mm de anchura.

Se enfría la placa al aire en un aparato de tracción apropiado.

15. La placa muestra en la superficie un marcado y típico efecto decorativo adamascado, como puede verse en la fotografía adjunta, en la cual la Fig. 3 muestra una placa del producto obtenido según este procedimiento, situada sobre un dibujo de líneas gruesas.

20. La transmisión y la difusión de luz de este producto, medidas según ASTM D 1003 en muestra de 3 mm de espesor, son respectivamente de 80 y 88%

E J E M P L O 4

En una autoclave, se mezclan en la proporción 10:2 dos suspensiones de perlas de metacrilato de polimetilo con



un contenido ^{de} /perlas de 25% aproximadamente.

- La primera suspensión está constituida por perlas transparentes de metacrilato de polimetilo con grado de fluidez 1,1 y diámetro medio comprendido entre 0,1 y 0,3 mm; la
5. segunda suspensión está constituida por perlas transparentes de metacrilato de polimetilo con grado de fluidez 0,18 y diámetro medio comprendido entre 0,1 y 0,3.

- Después de haber agitado durante 10 minutos la mezcla de las dos suspensiones, se la descarga en una centrífuga
10. y luego de separado el producto se deshidrata y seca éste. El producto seco se envía a una extrusora igual a la descrita en el Ejemplo 1, en cantidades de 15 kg/h.

La extrusora actúa a temperatura de unos 250°C durante la etapa de plastificación y desgasificación.

15. De esta manera se obtienen 18 m/h de una placa plana, de unos 3 mm de espesor y unos 250 mm de anchura. Se enfría la placa al aire en un aparato de tracción apropiado,

La placa presenta en la superficie un efecto decorativo adamascado típico.

20. La transmisión y la difusión de luz de este producto, medidas según ASTM D 1003 en muestras de 3 mm de espesor, son respectivamente de 85 y 48%.



307897

EJEMPLO 5

A una extrusora como la descrita en el Ejemplo 1 se suministran 15 kg/h de la mezcla siguiente:

- 100 partes de perlas transparentes de metacrilato de metilo, con un grado de fluidez de 1,1 y un diámetro medio comprendido entre 0,1 y 0,3 mm;
- 5. - 10 partes de perlas transparentes de metacrilato de polimetilo con un grado de fluidez de 0,18 y un diámetro medio comprendido entre 0,1 y 0,3 mm;
- 10. - sulfato de bario 2 partes
- violeta Cacoyl Z1RS (derivado antraquinonico de la sociedad NYLCO) 0,02 partes
- Tinuvin P (hidroxi-fenil-benzo-triazol) 0,1 parte
- 15. - ácido esteárico 0,2 partes.

Primariamente se mezcla el conjunto en una mezcladora de polvo, durante 20 a 30 minutos, y luego se le pasa a la extrusora.

20. La extrusora actua a temperatura de unos 240°C durante la etapa de plastificación y desgasificación.

De esta manera se obtienen alrededor de 18 m/h de una placa plana, de unos 3 mm de espesor y 250 mm de anchura.

307897



Se enfría la placa al aire en un aparato de tracción apropiado. La placa está mateada y presenta una superficie adamasdada típica, de efecto decorativo.

5. La transmisión y la difusión de luz de este producto, medidas según ASTM D 1003 en muestras de 3 mm de espesor, son de 45 y 100%, respectivamente,

E J E M P L O 6

A la misma extrusora que se ha descrito en el Ejemplo 1 se suministran 15 kg/h de la mezcla siguiente:

10. - 100 partes de perlas transparentes de metacrilato de polietileno, con grado de fluidez 1,1 y diámetro medio comprendido entre 0,1 y 0,3 mm;
- 20 partes de perlas transparentes de metacrilato de polietileno, de viscosidad intrínseca 0,18 y diámetro medio comprendido entre 0,1 y 0,3 mm;
15. - 20 partes de perlas transparentes de metacrilato de polietileno, de viscosidad intrínseca 0,18 y diámetro medio comprendido entre 0,1 y 0,3 mm;
- Vaxoline azul APS (Sociedad Sesacolor) 0,007 partes
20. - Vaxoline rojo MPS (" ") 0,0019 "
- Vaxoline amarillo IS(" ") 0,00055 "
- Tinuvin P 0,200 "

307897



Primeraamente se mezcla el conjunto en un equipo para polvo, durante 20 a 30 minutos, y luego se le pasa a la extrusora.

5. La extrusora actua a unos 250°C durante la etapa de plastificación y desgusificación.

10. De esta manera se obtienen 18 m/h de una placa plana, de unos 3 mm de espesor y 250 mm de anchura. Se enfría la placa al aire en un aparato de tracción apropiado, La placa queda coloreada de gris y tiene la superficie típicamente adamascada, con efecto decorativo.

La transmisión y la difusión de luz de este producto, medidas según ASTM D 1003 en muestras de 3 mm de espesor, son de 67 y 44%, respectivamente.

E J E M P L O 7

15. A la misma extrusora que se ha descrito en el Ejemplo 1 se suministran 15 kg/h de la mezcla siguiente:
- 40 partes de perlas transparentes de metacrilato de polimetilo, con grado de fluidez 1,1 y diámetro comprendido entre 0,1 y 0,3 mm;
- 20.
- 20 partes de perlas transparentes de metacrilato de polimetilo, con grado de fluidez 0,18 y diámetro comprendido entre 0,1 y 0,3 mm;
 - 60 partes de perlas de cloruro de polivinilo, con una

307897



- constante K de 62-65 (por "constante K" entendemos el tiempo, medido en segundos, para la caída entre dos jambas, distantes 10 cm entre sí, de una bola de acero de 2,03 g de peso en un tubo de ensayo de 20 mm de diámetro, que contiene el plastisol (dioctilftalato de cloruro de polivinilo 60:40) a 20°C);
- 5.
- 5 partes de fosfato de tricloroetilo;
 - 1,8 partes de Stanclere (alquilmercaptido de estaño) 173;
 - 0,0015 partes de Santowhite Crystal (4,4'-tio-bis-(6-tercibutylmetacresol));
- 10.
- 0,100 partes de Tinuvin P;
 - 0,500 partes de Loxiol 30 (una substancia cerosa que produce la firma Neynaber);
 - 0,70 partes de Loxiol 31 (ésteres de ácido graso, producidos por la firma Neynaber);
- 15.
- 0,0003 partes de violeta Calcoil ZIRS.

Se mezclan previamente durante 20 a 30 minutos los polímeros y los aditivos en una mezcladora de polvos y luego se pasan a la extrusora.

20. La extrusora actúa a temperatura de unos 160-175°C durante la etapa de plastificación y desgasificación.

De esta manera se obtienen 18 m/h de una placa plana, de unos 3 mm de espesor y 250 mm de anchura. Se enfría la placa al aire en un aparato de tracción apropiado. La placa es transparente y su superficie está adamascada de modo

25.

307807



típico, con efecto decorativo. Ensayada según ASTM D 635, la placa resulta también de extinción espontánea.

EJEMPLO 8

5. A una extrusora igual a la que se ha descrito en el Ejemplo 1, se suministran 15 kg/h de la mezcla siguiente:

- perlas transparentes de metacrilato de polimetilo, con grado de fluidez 1:1 y diámetro comprendido entre 0,1 y 0,3 mm.....100 partes
- gránulos transparentes de metacrilato de polimetilo, con grado de fluidez 0,18 y diámetro comprendido entre 0,8 y 2,5 mm y obtenidos moliendo metacrilato de polimetilo preparado en masa.....20 partes

15. Los dos tipos de metacrilato de polimetilo se han mezclado previamente durante 20 a 30 minutos en una mezcladora de polvos. La extrusora actúa a temperatura de unos 250°C durante la etapa de plastificación y desgasificación.

De este modo se obtienen 18 m/h de una placa plana, de unos 3 mm de espesor y unos 250 mm de anchura.

20. Se enfría la placa al aire en un dispositivo de tracción.

La placa muestra en la superficie un efecto adamsado típicamente decorativo. La transmisión y la difusión

307897



de luz de este producto, medida según ASTM D 1003, en muestras de 3 mm de espesor, son de 85 y 48%, respectivamente.

E J E M P L O 9

A la misma extrusora que se ha descrito en el Ejemplo 1

5. se suministran 15 kg/h de la mezcla siguiente:

- Gránulos de un material a prueba de impacto, del tipo ABS (tipo B 32, producido por la firma Montecatini).....80 partes
- perlas de metacrilato de polimetilo, con grado de fluidez 0,18 y diámetro medio comprendido entre 0,1 y 0,3 mm.....20 partes

10.

Los polímeros se han mezclado previamente durante 20 a 30 minutos en una mezcladora de polvo y luego se envían a la extrusora.

15.

La extrusora actúa a temperatura de 180 a 200 °C durante la fase de plastificación y la etapa de desgasificación.

20.

De esta manera se obtienen 18 m/h de una placa plana, de unos 3 mm de espesor y unos 250 mm de anchura., La placa es opaca y su superficie está adamascada típicamente con un efecto decorativo.



307897

E J E M P L O 10

A una extrusora provista de desgasificación y que tiene un cabezal de 1,250 mm, se suministran 80 kg/h de la mezcla siguiente:

5. - perlas transparentes de metacrilato de polimetilo, con grado de fluidez de 1,1 y diámetro comprendido entre 0,1 y 0,3 mm...100 partes
- perlas transparentes de metacrilato de polimetilo, con viscosidad intrínseca de 0,18 y diámetro comprendido entre 0,1 y 0,3 mm..20 partes.

Los dos tipos de metacrilato de polimetilo se han mezclado previamente durante 20 a 30 minutos en una mezcladora de polvo.

15. La extrusora actúa a temperatura de unos 250°C durante la etapa de plastificación y la de desgasificación.

De esta manera se obtienen 20 m/h de una placa que tiene un espesor de unos 3 mm y una anchura de unos 1,200 mm. Esta placa es transparente y su superficie muestra el típico efecto decorativo adamascado.

20. La transmisión y la difusión de luz de este producto, medidas según ASTM D 1003, son de 85 y 48%, respectivamente.



307897

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana n° 838/64 del 14 de Enero de 1964.

5. 1. Un procedimiento para la preparación de artículos manufacturados a base de materias termoplásticas que se caracteriza por el hecho de que los polímeros (o sus mezclas), previamente homogeneizados, se extruyen directamente a temperatura superior a la requerida para extruir el polímero que tiene mayor fluidez, y además por el hecho de que la homogeneización de los polímeros, obtenidos por cualquier procedimiento, debe producirse en estado sólido seco, en forma de perlas, gránulos o polvos, o en forma de perlas suspendidas en un medio, para ser secado sucesivamente; pudiendo variarse el tamaño de la materia sólida a tenor de las necesidades de los procesos de extrusión.
- 10.
- 15.

2. Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se obtienen artículos manufacturados a base de materiales termoplásticos, que muestran en su superficie un efecto decorativo adamascado (picado o punteado) obtenido por extrusión directa de dos polímeros
- 20.



307897

compatibles (o de sus mezclas), los cuales manifiestan una notable diferencia de fluidez.

5. 3. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por emplearse una mezcla constituida por metacrilato de polimetilo con grado de fluidez comprendido entre 0,1 y 0,3.
10. 4. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por emplearse una mezcla constituida por metacrilato de polimetilo cruzado, que tiene un grado de fluidez indeterminable.
15. 5. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el uso de copolímeros de metacrilato de metilo con estireno, alfa-metilestireno, ésteres acrílicos, ésteres metacrílicos de alcoholes superiores y éteres vinílicos.
20. 6. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por emplearse una mezcla de material a prueba de impacto, del tipo ABS, y metacrilato de polimetilo con grado de fluidez comprendido entre 0,1 y 0,3.
7. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por mezclarse cloruro de polivinilo que tiene una constante K comprendida entre 50 y 70, metacrilato de polimetilo que tiene un grado de fluidez com-



prendido entre 0,8 y 1,3 y metacrilato de polimetilo que tiene un grado de fluidez comprendido entre 0,1 y 0,3.

5. 8. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dos polímeros (o mezclas de polímeros) de diferente fluidez pueden ser, uno u otro o ambos, transparentes, opacos, opalinizados o coloreados por medio de cualquier colorante o pigmento.

10. 9. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8, caracterizados porque los artículos se someten en moldado ulterior, corte, encolado y tratamiento con cilindros lisos o grabados.

10. 10. Un procedimiento para la preparación de artículos manufacturados a base de materias termoplásticas.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 21 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 7 ENE 1965

p. a. JAIME ISERN
p. p.

