

309671

PATENTE DE INVENCION

PC. 673  
=====



*Memoria Descriptiva*  
*sobre*

"Procedimiento de preparación de composiciones de elevada resistencia al choque."

-----

*Solicitante:* PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY-SAINTE-GOBAIN, entidad francesa, residente en 16 Avenue Matignon, Paris (8e), Francia.

-----

El presente invento, tiene por objeto presentar composiciones, a título de nuevos productos industriales, esencialmente constituidos a base de policloruro de vinilo y policloruro de vinilo in jertado con caucho butilo clorado, que presentan una

5.



gran resistencia al choque, así como la preparación de dichas composiciones.

- Es bien conocida la forma de aumentar la resistencia al choque del policloruro de vinilo incorporándole cantidades variables de polímeros o de copolímeros, que principalmente presentan las propiedades de elasticidad del caucho, tales como, entre otros, los polibutadienos, los cauchos nitrilos, o los derivados acrílicos. No obstante, si la resistencia al choque de estas mezclas de policloruro de vinilo y de elastómero es muy superior a la del policloruro de vinilo de partida, es sin embargo muy sensible al envejecimiento y, por esta causa, disminuye más o menos rápidamente en función del tiempo; resulta igualmente muy sensible a las temperaturas bajas. Por otra parte, la temperatura de flexión de dichas mezclas es muy inferior a la del policloruro de vinilo, lo que restringe seriamente sus propiedades de utilización. Además, la preparación de mezclas de estado homogéneo de polímeros y de elastómeros presenta dificultades técnicas no despreciables.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- El presente invento tiene por objeto remediar los citados inconvenientes, permitiendo obtener composiciones a base de policloruro de vinilo que presentan una elevada resistencia al choque, son poco sensibles al envejecimiento e igualmente poco sensibles a las temperaturas inferiores a 0°C; dichas composiciones presentan asimismo una temperatura de flexión que no es más que ligeramente inferior a la del policloruro de vinilo de base. Además, la preparación de
- 25.
- 30.

3 09671

- 3 -



estas composiciones en estado homogéneo es de fácil realización.

- De acuerdo con lo que ha sido mencionado anteriormente, las composiciones objeto del invento están esencialmente constituidas por policloruro de vinilo y por policloruro de vinilo injertado con caucho butilo clorado; este caucho butilo clorado representa una proporción que va hasta un 20% en peso de la composición global. Según una forma preferente de realización del invento, las proporciones de caucho butilo clorado están comprendidas entre 4 y 8% en peso de la composición global. En efecto, los demandantes han comprobado que se obtienen, para estos grados de caucho butilo clorado, composiciones que presentan un compromiso óptimo entre los valores de resistencia al choque y los de temperatura de flexión.

- Es evidente que estos valores óptimos no se exigen en todas las aplicaciones de las composiciones y que, en muchos casos, para propiedades de choque ligeramente mejoradas, son suficientes grados de caucho butilo clorado inferiores a un 4%.

- La preparación de estas composiciones, según el invento, se realiza por mezcla de un policloruro de vinilo y de un policloruro de vinilo injertado con caucho butilo clorado, debiendo presentar estos dos constituyentes condiciones idénticas de realización sobre máquina de transformación.

- El policloruro de vinilo utilizado en la preparación de las composiciones es, con preferencia, un producto pulverulento obtenido por polimerización en masa.



En la descripción que sigue, entiéndese por "polímero injertado" un policloruro de vinilo sobre cuya cadena se fijan injertos de caucho butilo clorado.

5. Estos polímeros injertados y su procedimiento de preparación han sido descritos en la solicitud de patente francesa No. PV 955.854, depositada a nombre de la firma solicitante el 3 de Diciembre de 1963 y teniendo por título "Procedimiento de preparación de polímeros injertados con cloruro de vinilo de gran resistencia al choque".

10. Los polímeros injertados que convienen en particular a la preparación de las composiciones del invento contienen, con preferencia, de 8 a 20% en peso de caucho butilo clorado. Pueden emplearse polímeros injertados que contengan cantidades de caucho butilo clorado superiores a un 20%, pero estos polímeros son muy difíciles de obtener. En efecto, en la preparación de estos polímeros injertados, la presencia de una gran concentración de caucho butilo clorado en el medio reaccional vinílico implica un aumento de la viscosidad de dicho medio, lo que resulta poco compatible con los imperativos de la polimerización en masa de cloruro de vinilo.

15. Según el invento, se mezcla un policloruro de vinilo y un polímero injertado que presentan sensiblemente las mismas masas moleculares, si no muy próximas, de manera que las condiciones de realización sobre máquina de transformación sean uniformes. En efecto, si se efectúan mezclas de policloruro de vinilo-polímero injertado de masas moleculares muy diferentes, la co-

3 096 71

- 5 -



hesión de los objetos fabricados no resulta suficiente y se comprueba un estado muy malo de superficie, principalmente en el caso de piezas extrusionadas.

5. Es sabido que, para un policloruro de vinilo puro, la masa molecular depende de la temperatura de polimerización y, por ende, del índice K (definido por Fikentscher, ver Cellulose Chemie 1932, t 13).

10. En el caso de un polímero injertado, la masa molecular obtenida a una temperatura determinada es más elevada que la de un policloruro de vinilo obtenido a la misma temperatura. Resulta por tanto necesario emplear, para la realización de las composiciones, un polímero injertado cuya temperatura de polimerización es superior a la del policloruro de vinilo.

15. La masa molecular del polímero injertado está determinada por la medida de la viscosidad compuesta, obteniéndose esta última efectuando la medida de forma análoga a la descrita en la norma francesa NF T 51-013. Es muy fácil después efectuar la correspondencia entre el índice K del policloruro de vinilo y la viscosidad compuesta del polímero injertado.

20.

25. En función de las propiedades deseadas para los objetos confeccionados, es posible obtener composiciones de policloruro de vinilo-polímero injertado que contengan proporciones de caucho butilo clorado predeterminadas, haciendo variar las cantidades de policloruro de vinilo y de polímero injertado, por una parte, y por otra el grado de caucho butilo clorado en el polímero injertado.

30.



- Los dos constituyentes se presentan en forma de polvo, y su mezcla es de realización particularmente fácil en cualquier instalación clásica apropiada tal como, entre otras, y sin que esta lista sea limitativa: mezclador de paletas o de cintas, mezclador interno del tipo "Werner" o "Henschel".
- 5.

- Las composiciones así obtenidas poseen, a igual grado de caucho butilo clorado, propiedades de resistencia al choque y temperaturas de flexión netamente superiores a las del polímero injertado que ha servido para su preparación.
- 10.

- El invento tiene además por objeto las aplicaciones de las composiciones que han sido anteriormente descritas. Entre estas aplicaciones se pueden citar, amén de otras, las que necesitan la obtención de objetos de gran resistencia al choque, y, principalmente, las que llevan dichas composiciones a un contacto con productos alimenticios, estando clasificado el caucho butilo clorado entre las materias no tóxicas.
- 15.

- A continuación, y a título indicativo y no limitativo, se facilitan ejemplos de realización del invento.
- 20.

EJEMPLO 1.

- Se prepara un polímero injertado introduciendo en un autoclave vertical de 100 litros, de acero inoxidable, 35 Kgs. de cloruro de vinilo y 2 Kgs. de caucho butilo clorado industrialmente disponible bajo la denominación "Enjay Butyl H T 1066". Se calienta a 62°C durante 2 horas con el fin de disolver el caucho butilo clorado en el monómero, y a continuación se in-
- 25.
- 30.

3 09671 - 7 -



- introduce azobis-isobutironitrilo como catalizador a razón de 0,03% en peso con relación al cloruro de vinilo. Se mantiene 11 horas a 62°C, siendo la presión autógena de 9.5 bares. Se desgasifica el cloruro de vinilo que no haya reaccionado y se obtiene, con 49,4% de rendimiento con relación al peso de cloruro de vinilo realizado, un polímero injertado que contiene 10,3% en peso de caucho butílo clorado cuya viscosidad compuesta medida en forma análoga a la descrita en la norma francesa NF T 15-013, es de 131.
- 5.
10. Se efectúan mezclas del polímero injertado así obtenido con policloruro de vinilo de índice K 72,6 preparado por polimerización en masa.
15. La composición así preparada es trabajada a 160°C durante 10 minutos aproximadamente, en un mezclador de cilindros, incorporando estearato de cal a razón de 1,2% en peso de la composición y glicerina a razón de 1,2% en peso de esta composición. Las hojas que se obtienen son prensadas 18 minutos aproximadamente a 170°C en una plancha en la cual se recortan muestras de 60 mm de largo, 15 mm de ancho y 4 mm. de espesor, que comprenden en el medio de una de las grandes superficies una muesca en U de fondo plano de 0,8 mm. de anchura y cuya profundidades igual a 1/3 del espesor de la muestra. Se determina, sobre 20 de estas muestras, la resistencia al choque con ayuda de un "mouton-pendule" Charpy, colocándose las muestras de canto sobre los soportes del péndulo Charpy, siendo la distancia entre los apoyos de 40 mm.
- 20.
- 25.
30. Se determina también la temperatura de



flexión en torsión. La temperatura de flexión en torsión es la temperatura por la cual el módulo de torsión es igual a  $31,5 \text{ kg/mm}^2$  para una muestra paralelepípeda de dimensiones  $100 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ , sometida a un esfuerzo de torsión en un plano perpendicular a su mayor dimensión, en un aparato del tipo industrialmente conocido bajo la denominación "Clash et Berg".

5. Los resultados de los ensayos están resumidos en la tabla que sigue, y a título de comparación se han indicado las mismas características para el policloruro de vinilo solo y el polímero injertado solo que han servido para la preparación de dichas composiciones:

P C V % en peso	Polímero injeratado % en peso	Caucho butilo clorado % en pe so de la comp.	Resistencia al choque a $20^{\circ} \text{ C}$ $\text{kg cm/cm}^3$	Temp. de flexión en torsión. $^{\circ} \text{ C}$
100	0	0	0,80	77
0	100	10,3	5 roturas por 20 muestras - ensayadas	63
50	50	5,15	2,6	72
28	72	7,5	0 roturas por 20 muestras - ensayadas.	68

15. El examen de esta tabla muestra el interés de las composiciones, tanto en lo que concierne a la resistencia al choque como a la temperatura de flexión en torsión.

20. Muestras obtenidas con la composición a base de un contenido de 50% de policloruro de vinilo y 50% de polímero injertado son sometidas a un envejecimiento acelerado con rayos ultra-violeta, con ayuda

3 096 71 - 9 -



del aparato industrialmente conocido bajo la denominación "Atlas Weather O'Meter".

5. Después de 10 horas, la resistencia al choque es de 2,3 Kg.  $\text{cm}/\text{cm}^3$ , después de 50 horas es de 2 kilos  $\text{cm}/\text{cm}^3$ , y después de 150 horas de 1,8 kg.  $\text{cm}/\text{cm}^3$ .

#### EJEMPLO 2

10. Se prepara un polímero injertado introduciendo en un autoclave horizontal de 500 litros, de acero inoxidable, 200 kg. de cloruro de vinilo y 9 kilos de caucho butilo clorado, después se calienta a 68° C agitando durante 2 horas con el fin de disolver el caucho butilo clorado en el monómero. Se introduce entonces como catalizador azobis-isobutironitrilo a razón de 0,018% en peso con relación al cloruro de vinilo. Se mantiene la mezcla reaccional 13 horas a 68°C, o sea a una presión autógena de 11,5 bares y se obtiene, después de la gasificación del cloruro de vinilo que no haya reaccionado, con un rendimiento de
15. 50,1% con relación al peso de cloruro de vinilo realizado, un polímero injertado que contiene 8,2% en peso de caucho butilo clorado, cuya viscosidad compuesta es de 103.

25. Se efectúa una mezcla de polímero injertado así obtenido con policloruro de vinilo de índice K 64,2 preparado por polimerización en masa. Sobre esta mezcla, se determina la temperatura de flexión y la resistencia al choque, tal y como ha sido descrito en el ejemplo 1. Los resultados de estos ensayos están
30. resumidos en la tabla que sigue, donde se indican igual



mente las mismas características para el polímero de vinilo solo y el polímero injertado solo que se utilizan para la preparación de dicha composición.

P C V % en peso	Polímero inertado % en peso	Caucho butilo clorado % en peso de la comp.	Resistencia al choque a 20°C Kg cm/cm <sup>3</sup>	Temp. de flexión en torsión. ° C.
100	0	0	0,65	77
0	100	8,2	2,7	65
51,2	48,8	4	3,3	73

### EJEMPLO 3

5. En el mismo aparato que en el ejemplo 2, se prepara un polímero injertado introduciendo 200 kg. de cloruro de vinilo y 16 Kg. de caucho butilo clorado. Se calienta después a 68° C durante 3 horas agitando con el fin de disolver el caucho butilo clorado en el monómero.
10. Se introduce entonces 0,024% en peso con relación al cloruro de vinilo de azobis-isobutironitrilo como catalizador. Se mantiene la mezcla reaccional a 68° C, o sea a una presión autógena de 11,5 bares durante 12 horas. Después de la desgasificación del cloruro de vinilo que no haya reaccionado, se obtiene, con un rendimiento de 46,8 % con relación al peso de cloruro de vinilo realizado, un polímero injertado que encierra 14,6% en peso de caucho butilo clorado, cuya viscosidad compuesta es de 112.
20. Se efectúan mezclas del polímero injertado así obtenido con policloruro de vinilo de índice K 67,3 preparado por polimerización en masa. Se determi-



na la resistencia al choque y la temperatura de flexión, tal y como ha sido descrito en el ejemplo 1.

Los resultados comparativos de los ensayos están agrupados en la tabla que sigue:

P C V % en peso	Polímero injertado % en peso	Caucho butilo clorado % en - peso de la comp.	Resistencia al choque a 20°C kg cm/cm <sup>3</sup>	Temp. de flexión en torsión. ° C.
100	0	0	0,70	77
0	100	14,6	0 rotura/20	42
72,6	27,4	4	3	73
59	41	6	4,3	70

5. EJEMPLO 4

Se efectúan diferentes mezclas de un polícloruro de vinilo de índice K 71,5 obtenido por polimerización en masa y de un polímero injertado polimerizado a 67°C, que encierra 12,1% en peso de caucho butilo clorado y cuya viscosidad compuesta es de 126.

Los resultados de los diferentes ensayos de resistencia al choque y de temperatura de flexión en torsión, determinados como en el ejemplo 1, efectuados sobre las mezclas obtenidas, están resumidos en la tabla que sigue:

15.



P C V % en peso	Polímero injertado % en peso	Caucho butilo clorado % en pe so de la comp.	Resistencia al choque a 20 <sup>o</sup> C. kg. cm/cm <sup>3</sup>	Temp. de flexión en torsión. ° C.
100	0	0	0,80	77
83,5	16,5	2	0,95	76
67	33	4	1,8	72
50,5	49,5	6	3	71
33,9	66,1	8	3,6	68
17,4	82,6	10	3,2	66
0	100	12,1	2,8	62

El examen de esta tabla muestra que las mejores resistencias al choque asociadas a temperaturas de flexión en torsión muy satisfactorias se obtienen para grados en peso de caucho butilo clorado en las composiciones que van de un 4 a un 8%.

5.

#### EJEMPLO 5

A título de comparación, se determinan como en el ejemplo 1 las resistencias al choque y las temperaturas de flexión en torsión de un polímero injertado, por una parte, y de una composición constituida por una mezcla de un policloruro de vinilo de índice K 64 y de un polímero injertado, por otra. Dicho polímero injertado y dicha composición contienen sensiblemente el mismo grado de caucho butilo clorado.

10.

15.

Los resultados están resumidos en la tabla siguiente:



3 096 71

P C V % en peso	Polímero injertado % en peso	Caucho butilo clorado % en peso de la comp.	Resistencia al choque a 20° C kg cm-cm <sup>3</sup>	Temp. de flexión en torsión ° C.
0	100	6,1	2,3	67
42	58	6,0	3,7	71

Se observa que la composición, según el invento, presenta una resistencia al choque acrecentada en más de 60% con relación a un polímero injertado solo que encierra la misma cantidad de caucho butilo clorado. Su temperatura de flexión es también sensiblemente elevada.

N O T A

10. 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. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en

15. Francia, con fecha 25 de febrero de 1.964, bajo el número PV. 965.063, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de In-

20. vención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE COMPOSICIONES DE ELEVADA RESISTEN-

3 096 71



CIA AL CHOQUE"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento de preparación de composiciones de elevada resistencia, a base de policloruro de vinilo, caracterizado porque se mezcla un policloruro de vinilo, preparado por polimerización en masa, y un policloruro de vinilo injertado con caucho butilo clorado, también preparado por polimerización en masa, debiendo presentar estos dos constituyentes, condiciones idénticas de realización en máquinas de transformación.

2ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque el policloruro de vinilo injertado con caucho butilo clorado contiene con preferencia de 8 a 20% de caucho butilo clorado.

3ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque las proporciones de caucho butilo clorado están comprendidas con preferencia entre 4 y 8% en peso de la composición global.

4ª.- Procedimiento de preparación de composiciones de elevada resistencia al choque, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

~~PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY-SAINTE-GOBAIN,~~

GOMEZ ASEBO Y MODESTO

