

319554

-5



Nº 319.554.

319554

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: THE DOW CHEMICAL COMPANY

RESIDENCIA: 929 East Main Street, Midland, Michigan,

EE. UU.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE UNA
COMPOSICION POLIMERA DE ESTIRENO TER
MOPLASTICA Y NORMALMENTE SOLIDA".

Prioridad: Patente estadounidense n.º 427.962 del 25.1.65.

319554



1

Esta invención se relaciona con polímeros estire-
nos que contienen ácido behénico y con un método de produc-
ción de tales composiciones. Se relaciona más particular-
mente con composiciones de moldeo consistentes esencialmen-
te en polímeros estirenos termoplásticos resinosos que tie-
nen una pequeña cantidad de ácido behénico íntima y unifor-
memente incorporada en los mismos.

5

10

Es conocido el empleo de ácido esteárico o de sales
del mismo, por ejemplo estearato de cinc, estearato de cal-
cio, estearato de magnesio o estearato de aluminio, como -
agentes separadores de moldes, agentes antibloqueadores ó
agentes antigrumo o antiaglomerantes, en la fabricación y
tratamiento de polímeros termoplásticos. "a patente estado
unidense nº. 2.675.362 describe un procedimiento de produc-
ción de polistireno, que comprende la disolución de un áci-
do alifático saturado que contiene de 12 a 20 átomos de -
carbono en monómero estireno y ulteriormente el calenta-
miento de la solución en masa para formar un polímero só-
lido que contiene al ácido uniformemente distribuido en -
el mismo.

15

20

25

30

Se ha descubierto ahora la posibilidad de incorpo-
rar fácilmente ácidos monocarboxílicos alifáticos satura-
dos que contengan de 22 a 25 átomos de carbono en la molé-
cula, y particularmente el ácido behénico, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{20} \cdot$
 CO_2H en polímeros estirenos, mediante una técnica de poli-
merización en masa o mediante plastificación por calor del
polímero en mezcla con el ácido alifático y el laboreo ó
composición mecánica de los ingredientes en una composición
uniforme a las elevadas temperaturas requeridas para re-
blandecer y/o fundir los ingredientes, para formar compo-



319554

1 siciones dotadas de propiedades perfeccionadas. Se ha des-
cubierto además que los ácidos monocarboxílicos alifáticos
saturados que contienen de 22 a 25 átomos de carbono en la
molécula pueden emplearse sustancialmente en cantidades me-
5 nores que las requeridas para producir un resultado simi--
lar, por ejemplo en cuanto a propiedades de separación del
molde cuando se emplean los ácidos alifáticos conocidos en
composiciones polímeras de estireno por lo demás similares.

El ácido monocarboxílico alifático puede constar -
10 de un ácido o una mezcla de ellos que contenga de 22 a 25
átomos de carbono o constar predominantemente, por ejemplo
de un 75% por lo menos en peso de un ácido o una mezcla de
ellos que contenga de 22 a 25 átomos de carbono en la molé-
cula, conteniendo no más del 25% en peso de ácidos grasos
15 un número menor de átomos de carbono, por ejemplo de 18 a
20. Entre los ácidos alifáticos adecuados que contienen -
de 22 a 25 átomos de carbono, figuran el ácido behénico,
el ácido tricosanoico, el ácido tetracosanoico y el ácido
pentacosanoico. El ácido behénico o un grado comercial del
20 mismo, que contenga por lo menos un 70% en peso o más de
dicho ácido, es preferible. El ácido carboxílico alifáti-
co puede emplearse en cantidades del 0,01 al 2% y preferi-
blemente del 0,01 al 0,08% en peso del polímero estireno.

Las composiciones pueden prepararse disolviendo el
25 ácido monocarboxílico alifático saturado, o mezcla de áci-
dos, que contenga de 22 a 25 átomos de carbono, en el mono-
mero estireno o mezcla de monómeros consistente predominan-
temente en un monómero estireno, y calentando la solución
a temperaturas de 80 a 240°C aproximadamente, para polime-
30 rizar el monómero y formar un polímero estireno normalmen



319554

1 te sólido que tenga uniformemente incorporado el ácido ali
fático.

5 Como variante, el polímero estireno puede plastifi
carse por calor, es decir calentarse a temperaturas sufi
cientemente elevadas para plastificarlo, en mezcla con el
ácido alifático, en una extrusionadora de plásticos, una
mezcladora Banbury o en cilindros de composición, y a tem
peraturas superiores al punto de fusión del ácido alifáti
co, elaborándose y trabajándose mecánicamente la mezcla re
10 blandecida por calor, en un producto homogéneo.

Entre los polímeros estirenos que pueden emplearse
en la invención, figuran los homopolímeros y copolímeros -
de hidrocarburos aromáticos vinilidenos y los hidrocarburo
s aromáticos vinilidenos halogenados nucleares, tales co
15 mo estireno, viniltolueno, vinilxileno, ar-etilvinilbence
no, isopropilestireno, butilestireno, terciario, cloroesti
reno, ar-cloroviniltolueno, copolímeros de una cantidad -
predominante, por ejemplo del 50% en peso o más, de uno -
cualquiera o más de tales compuestos aromáticos vinilide
20 nos y una cantidad menor (no superior al 50%) en peso de -
uno o más monómeros vinilos o vinilidenos distintos, copo
limerizables con aquellos, tales como metacrilato de meti
lo, acrilonitrilo, o alfa-metil-estireno, y polímeros esti
renos reforzados con caucho, tales como los copolímeros del
25 1 al 15% en peso de un homopolímero elástico de butadieno
o un copolímero de una proporción principal de butadieno y
una proporción menor de estireno, y del 99 al 85% en peso
de estireno o una mezcla de una cantidad predominante de
estireno y una cantidad menor de metacrilato de metilo, --
30 acrilonitrilo o alfa-metil-estireno.

319554

- 5



1 Las composiciones son útiles para el moldeo de ar-
tículos plásticos, tales como por ejemplo tazas, recipien-
tes, cajas, películas y láminas. Las películas o láminas
pueden configurarse mediante formación al vacío para for-
5 mar tazas, bandejas, recipientes de alimentos y productos
similares.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

EJEMPLO 1

10 En cada uno de una serie de experimentos, se mez-
cló un polistireno de grado moldeable granular, de una vis-
cosidad de 39,3 centipoises, determinada para una solución
al 10% en peso del polistireno en tolueno a 25°C, y cuyo -
polistireno tenía un punto de reblandecimiento Vicat de -
216°F (102°C) con un ácido behénico de grado comercial fi-
15 namente dividido, es decir un ácido carboxílico alifático
de un 80% de C₂₂, 12% de C₂₀, y un 8% de C₁₇, en las pro-
porciones indicadas en la siguiente tabla. La mezcla se in-
rodujo en un extrusionador para plásticos "National Rubber
Machine" provisto de un tornillo sin fin de una pulgada --
20 (2,54 cm) de diámetro, en el que los materiales fueron ca-
lentados, fundidos, prensados y mecánicamente elaborados e
íntimamente incorporados entre sí a temperaturas de 420 a
425°F (215 a 218°C) aproximadamente, extrusionándose luego
en forma de una serie de hebras y enfriándose y cortándose
25 en una forma granular adecuada para el moldeo. Se moldear-
on por inyección porciones del producto a una temperatura
de 370°F (189°C) y 600 libras por pulgada cuadrada (42 kg.
por cm²) de presión, empleando un ciclo de moldeo de 45 -
segundos en una máquina de moldeo por inyección Watson-
30 Stillman de una onza (28,3 gramos) para formar tapas de -



319554

1 botella de tipo tornillo de rosca internacional, de una -
 pulgada (2,54 cm) aproximadamente de diámetro. Después del
 moldeo de la tapa de botella, se retiró la porción hembra
 del molde, quedando la tapa moldeada adherida a la porción
 5 macho fileteada del molde, que se dotó de un mango. El mol
 de que contenía a la tapa se aseguró en un ensayador de par
 de fuerzas elástico Owens-Illinois. La tapa moldeada se fi
 jó a una palanca y se torció para retirar o desatornillar
 la tapa de la porción macho fileteada del molde, al tiempo
 10 que se observaba la fuerza en pulgadas-libras necesaria -
 para liberar inicialmente la tapa moldeada del molde file-
 teado. La fuerza en pulgadas-libras necesaria para liberar
 la tapa moldeada de la rosca del molde es una medida de la
 capacidad de separación del plástico moldeado del molde. -
 15 Los resultados se indican en la tabla I.

TABLA I

Operación nº	Materiales iniciales		Producto	
	Partes de polistire no	% de ácido behéni- co	Par de fuerzas para li- berar la tapa de bote- lla	
			Pulgadas libras	Kilogramos
1	100	ninguno	106	48,1
2	100	0,05	36	16,3
3	100	0,10	28	12,7
4	100	0,15	27	12,2
25 5	100	0,25	20	9,1

EJEMPLO 2

30 Se polimerizó estireno que contenía un 0,25% en pe
 so de ácido behénico de grado comercial (80% C₂₂, 12% C₂₀,
 8% C₁₈) calentándolo en masa en un recipiente cerrado bajo
 las siguientes condiciones de tiempo y temperatura: 2 ho-

319554-5



1 ras a 155°C; 1 hora para calentar de 155 a 235°C; y 3,75
horas a 235°C. El polímero se enfrió, retiró del recipien-
te y trituró en forma granular. Se moldearon por inyección
5 porciones del polímero para formar tapas de botella y se-
sometieron a ensayo para medir la capacidad de separación
del molde del producto, empleando un procedimiento similar
al utilizado en el ejemplo 1. El producto presentó una ca-
pacidad de separación del molde de 24 pulgadas-libras (27,6
kg/cm).

10 En contraste, un polistireno que contenía un 0,25%
en peso de ácido esteárico y había sido preparado de mane-
ra similar, presentó un valor de capacidad de separación -
del molde de 43 pulgadas-libras (49,4 kg-cm).

15 El polistireno que contiene ácido esteárico y que
ha sido preparado de manera similar, requiere un 2,5% en -
peso de ácido esteárico para poseer un valor de capacidad
de separación del molde de 24 pulgadas-libras (27,6 kg/cm)
aproximadamente.

EJEMPLO 3

20 En cada uno de una serie de experimentos, se plas-
tificó por calor un copolímero de estireno y acrilonitri-
lo, tal como más adelante se identifica, y se mezcló con
un grado comercial (80% C₂₂, 12% C₂₀, 8% C₁₈) de ácido be-
hénico en un extrusionador de plásticos a una temperatura
25 de 450°F (232°C) aproximadamente, luego se extrusionó, se -
enfrió y se trituró en forma granular. Se moldearon por --
inyección porciones del polímero triturado para formar ta-
pas de botella y se ensayó para determinar su capacidad -
de separación del molde. La tabla II identifica los expe-
30 rimentos y señala los valores determinados para el políme-
ro.

319554

-5



TABLA II

Operación nº	Materiales iniciales			Producto	
	% estire- no	% VCN	% ácido behénico	Par de fuerzas para se parar la tapa de la bo tella	
				Pulgadas libras	Kilogra- mos
1	77	23	ninguno	150	73,0
2	77	23	0,25	55	30,5
3	77	23	0,50	45	25,9
4	80	20	0,75	54	30,0

EJEMPLO 4

En cada uno de una serie de experimentos, se extru-
sionó polistireno conteniendo ácido behénico, de grado co-
mercial (80% C₂₂, 12% C₂₀, 8% C₁₈) en la cantidad expuesta
en la siguiente tabla, en forma de lámina y se sometió a -
estirado para producir una película biaxialmente orientada,
de 10 milésimas de pulgada (254 micras) de grosor, adecua-
da para moldeo mediante técnica de formación al vacío. Se
prensaron porciones de la película mediante presión de -
aire contra una placa metálica calentada a una temperatura
de 270°F (132°C) durante un periodo de 5 segundos aproxima-
damente, suficiente para calentar la película en su totali-
dad, retirándose luego del contacto con la placa calentada
mediante presión de aire y colocándose sobre un molde. Se
observó y anotó la capacidad de separación de la película
de la placa calentada. Se moldearon por inyección otras -
porciones del material inicial de polistireno granular con-
teniendo al ácido behénico, para formar tapas de botella
de tipo de tornillo y se determinó para el producto un va-
lor sobre capacidad de separación del molde. Se emplearon
otras piezas de ensayo moldeadas del polistireno para de-



1 terminar los valores de resistencia tensil y alargamiento
mediante procedimientos similares a los descritos en ASTM
D638-59T. Se determinó la resistencia a los golpes por un
procedimiento similar al descrito en ASTM D256-59T. Las -
5 composiciones y las propiedades determinadas de las mismas
eran como sigue:

TABLA III

Ensayo nº	1	2	3	4
Partes de polistireno	100	100	100	100
10 Acido behénico (80%)	ninguno	0,02	0,03	0,04
Resistencia tensil, lib/pulg.cuadrada (kg/cm ²)	5314 (373,6)	5679 (398,2)	5285 (371,5)	5226 (367,4)
Porcentaje alargamiento	1,1	1,5	1,1	1,0
15 Resistencia a los gol pes, pies-libras (kg/cm)	0,28 (3,86)	0,29 (4,0)	0,26 (3,59)	0,31 (4,28)
Punto de reblandeci- miento Vicat, °F (°C)	218 (103)	218 (103)	218 (103)	218 (103)
Viscosidad de la masa fundida, poises.	5424	4230	4670	4051
20 % Volátiles	0,60	0,71	0,69	0,40
Viscosidad de la solu- ción, centipoises	32,5	30,3	30,5	30,0
Par de fuerzas separa- ción tapa de botella, pulgadas-libras (kg.)	102 (46,2)	34 (15,4)	27 (12,2)	39,5 (17,9)

25 Cada una de las películas producidas con el polistireno
que contenía ácido behénico se separó fácilmente de la -
placa calentada, mientras que la película producida con el
polistireno solamente, era pegajosa al calentarse y tenía
tendencia a adherirse a la placa calentada y a romperse -
antes de desprenderse.

319554

- 5



1 En resumen, la Patente de Invención que se solici
ta recaerá sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento de producción de una composi
ción polímera de estireno termoplástica y normalmente sól
da, caracterizado por la mejora que consiste en incorporar
íntimamente en dicho polímero del 0,01 al 2% en peso de --
ácido monocarboxílico alifático saturado consistente en un
75% en peso, por lo menos, de un ácido dotado de 22 a 25
10 átomos de carbono en la molécula.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el
que el ácido monocarboxílico consta de un 75% en peso, por
lo menos, de ácido behénico.

15 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2
en el que el polímero estireno es polistireno.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2
en el que el polímero estireno es un copolímero del 70 al
80% en peso de estireno y del 30 al 20% de acrilonitrilo.

20 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2,
que comprende la disolución de 0,01 a 2 partes en peso de
un ácido monocarboxílico alifático saturado consistente en
un 75% en peso, por lo menos, de un ácido dotado de 22 a -
25 átomos de carbono en la molécula, en 100 partes en peso
de estireno, y el calentamiento de la solución a temperatu
25 ras de 80 a 240°C, para polimerizar sustancialmente el es
tireno y formar un polímero normalmente sólido que contie
ne al ácido uniformemente distribuido en el mismo.

30 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2
que comprende la plastificación del polímero de estireno
por calentamiento en mezcla con 0,01 a 2 partes en peso de

319554-5



1 un ácido carboxílico alifático saturado consistente en un
75% en peso, por lo menos, de un ácido dotado de 22 a 25,
átomos de carbono en la molécula, por 100 partes en peso -
de polímero estireno, a elevadas temperaturas superiores -
5 al punto de fusión del ácido alifático, de manera conocida
y la elaboración mecánica de la mezcla reblandecida por -
calor hasta obtenerse una mezcla homogénea.

7. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
10 "UN PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE UNA COMPOSICION POLIMERA
DE ESTIRENO TERMOPLASTICA Y NORMALMENTE SOLIDA".

No conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de once páginas me
canografiadas.

15

Madrid, 13 noviembre 1.966

ALFONSO UNGRIA
p.p.

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'J. Pedraza', written over a horizontal line.

20

Fdo. Juan Pedraza

25

30