

322558

3 FEB.



322558

MEMORIA DESCRIPTIVA

PATENTE DE INVENCION

DURACION: 20 AÑOS

OBJETO: METODO DE OBTENCIÓN DE COMPOSICIONES PARA MOLDEO
O REVESTIMIENTO QUE COMPRENDEN UNA RESINA TERMO-
PLASTICA MEZCLADA CON UNA CERA

A favor de: ETHYLENE - PLASTIQUE, S.A.

Residente en: PARIS

Nacionalidad: FRANCESA

Inventor: D. FRANCIS EUGENE GOULD

.....

322558

- 2 -



3

5 La presente invención, tal como su enunciado indica, se refiere a un método de obtención de composiciones para moldeo o revestimiento que comprenden una resina termoplástica mezclada con una cera, de acuerdo con la descripción que de la misma se realice, que ha de entenderse en su más amplio sentido y no limitativamente.

10 Las ceras, con la petrocera y otras, se han utilizado antes de ahora para la fabricación de diversas composiciones para revestimiento o moldeo. Recientemente, se han añadido ciertas resinas termoplásticas, como -- los copolímeros de etileno con acetato de vinilo, y similares, a estos materiales cerosos con el fin de mejorar la resistencia a la abrasión, la flexibilidad y las propiedades traccionales del producto compuesto.

15 La cantidad de copolímero de acetato de vinilo de etileno requeridos en una mezcla con cera para conseguir resistencia y flexibilidad en la composición es de un 40 a un 60 por ciento por peso. De este modo la composición contiene una gran parte de polímero y, por consiguiente, es más cara que la propia cera. Por 20 lo tanto, podría lograrse un adelanto en la industria mediante mezclas de resinas y ceras, en las que se requiere menos polímero para conseguir la resistencia a la abrasión, las propiedades tensiles y la flexibilidad del producto final, y su costo podría mantenerse o reducirse. 25



322558

Estas son las finalidades a que apunta la invención.

30 Por lo tanto, es una finalidad de la presente invención proporcionar una mezcla o mixtura - de una resina termoplástica y cera que sea relativa- mente baka de costo y que posea una notable resisten- cia a la abrasión, propiedades tensiles y un alto - grado de flexibilidad.

35 Se ha descubierto que el polibuteno-1 iso- táctico o amorfo es compatible con la cera de petró- leo y otras ceras y es sorprendente tenaz y flexible en oposición a mezclas de polietileno con cera, que son muy frágiles. También se ha descubierto que el- índice de fusión y la isotacticidad, según se indi- 40 ca por la insolubilidad en el éter distílico de la- resinas y la cantidad de cera presente en la composi- ción, guardan una relación definida con la aprobabi- lidad del producto final. Asimismo, se ha descubier- to que para lograr un nivel dado de propiedad físi- 45 cas de una mezcla de ceras (resistencia a la trac- ción, flexibilidad, etc.) se requiere una proporción más baja de polibuteno isotáctico en alto grado, de alto peso meolecular, que si se utilizara un polibute- no-1 conteniendo cantidades relativamente grandes de 50 polímero amorfo.



322558

Las mezclas de polibuteno y cera de la presente invención son útiles como revestimiento y adhesivos para cierta variedad de substratos y laminaciones, además de ser apropiadas para diversas aplicaciones de moldeo.

55

Los revestimiento de mezclas de polibuteno y cera sobre productos de papel, como son el papel kraft, cartón, papel pergamino y cartulina, son resistentes y duraderos y proporcionan una excelente película impermeable para evitar la absorción de humedad. La adición de varios materiales derivados de la colonia a estas composiciones o mezclas puede utilizarse para conseguir altos revestimientos de superficie de brillo.

60

Las mezclas de polibuteno y de cera también forman metálicos, y pueden rasarse fácilmente del substrato metálico. Sin embargo, si se incluye un aglutinante en la mezcla de polibuteno y cera, se obtiene una excelente adherencia al metal y la remoción del revestimiento es difícil.

65

70

Las mezclas de polibuteno y de cera formuladas con resinas aglutinantes o sin ellas son también de utilidad como revestimientos cerrados por calor sobre papel y películas de plástico, incluyendo el polietileno, el poliprolino, el polietileno tereftalato, los policarbonatos, el polibuteno-1, los polímeros y copolímeros

75

322558



del cloruro vinílico, el cloruro de polivinilideno, los ácidos metacrílicos y acrílicos y sus ésteres, acrilonitrilo y celofán.

80 Estas composiciones pueden aplicarse mediante técnicas de fusión en caliente, como es el revestimiento por laminador y aplicación de la raqueta.

85 Alternativamente, las composiciones pueden producirse como película autoestable que puede colocarse como capa intermedia en un laminado que se caliente subsiguientemente de 150° a 250° F. -- (65,5° a 121,1° C).

90 Las ceras de interés en esta invención son mezclas de parafinas predominantemente lineales derivadas o aisladas del petróleo y están caracterizadas, generalmente, por sus puntos de fusión. Las ceras del petróleo que tienen puntos o temperaturas de fusión que oscilan de 120° F a 190° F (48,9° C a 87,7° C)

95 son aplicables.

Las resinas apropiadas para contribuir al alto brillo y a una mejor adherencia a las mezclas de polibuteno-1 con cera de petróleo, incluyen: el terpeno, el indeno cumarónico, las resinas de indeno cumarónico modificadas con estierno, como el Picotex, Picclyte y Piccopale

100



322558

105 que son resinas fabricadas por la Pennsylvania Industrial Chemical Corporation; la colofonia y las resinas derivadas de la colofonia, como la colofonia de madera W.W., la resina de Staybellite y el éster, el Tentalyne A, Pentalyne H. las resinas de polypale y ésteres, fabricados por la Hercules Powder Corporation, y ciertos derivados ácidos abiéticos; los polifenilos policlorados, como son los materiales de arocloro fabricados por Monsanto Chemical Corporation, y ciertos formaldehidos fenólicos o resinas fenolicas, como la super becjacita, fabricada por la Reichol Chemical Company, o cualquier combinación de ellos.

110

El polibuteno-1 en la mezcla de cera puede oscilar de un 10 a un 60 por ciento, según el tipo de polibuteno-1 utilizado y las propiedades que se desee presente la composición final.

115

También se ha descubierto que, al preparar la mezcla de cera y polímero un polibutano en alto grado teniendo un 80 por ciento de insolubilidad del éter o más debe tener un índice de fusión que oscile de 0.2 a 20 según medición por el procedimiento de la Sociedad Americana de Prueba de Materiales ASTM D-1238-57. Preferentemente, el índice de fusión es de 0.5 a 15. Las mezclas de cera preparadas con polímeros isotácticos de alto índice de fusión tienden a ser más frágiles. Asimismo, se

120

125



130 ha descubierto que el peso molecular del polibuteno-1 según se indica por el índice de fusión, no afecta la flexibilidad de una mezcla de cera y polímero si el polímero contiene de un 20 a un 60 por ciento de material amorfo. Los pesos moleculares, según se indica por el índice de fusión, que lleguen a ser tan bajos como de 5.00, son apropiados.

135 Los ejemplos, no limitativos, que siguen, se han como incorporaciones e ilustraciones preferidos de la invención y no han de interpretarse como limitadores de la nueva composición de sustancia y procedimiento del solicitante. Todas las "partes" a que se hace referencia en los ejemplos siguientes son partes por peso. La insolubilidad en éter se refiere al éter dietílico en toda la solicitud.

140 EJEMPLOS I a V

145 Cincuenta partes de cera de parafina (M.P. 145°F -punto de fusión-) se funden y calientan a 200°F en un recipiente apropiado, sobre una placa caliente. La cera fundida se agita y se van añadiendo lentamente 50 partes del polibuteno de diversos pesos moleculares (medidos por el índice de fusión) y teniendo varios grados de isotacticidad (medidos por la insolubilidad en éter). Después de que la disolución del polímero en la cera fundida se ha completado, se modelan láminas de 1/16 pulg. de espesor
150 de la mezcla. Las láminas modeladas se someten a un doblez



322558

de 180° alrededor de un mandril de 3/4 de pulgada, para determinar la flexibilidad. Los resultados se indican en la Table I.

155

TABLE I
Polibuteno-1

Ejemplo	Indice de fusión	% de insolubilidad en éter	Resultados de la flexión a 180°
I	1.8	91	Flexible
160 II	6.9	58	Flexible
III	24.0	96	Frágil
IV	28.0	45	Flexible
V	129.0	91	Frágil

165

Las propiedades de la mezcla de polímero y cera, según se ilustra en la Table I, indica que los polímeros de polibuteno-1 insolubles en éter, relativamente bajos, o insolubles en éter de índice bajo de fusión dan resultados óptimos.

170

EJEMPLOS VI - VII

175

Se preparan mezclas de cera en la forma indicada en los Ejemplos I-V. Después de moldear las muestras para formar láminas de 1/16 de pulgada, se cortan especímenes tensiles "Troquel C" de las láminas, y se miden las propiedades tensiles a su grado de deformación de un 10 por ciento por minuto. Los resultados se indican en la Tabla II.



TABLA II
Polibuteno-1

180	Ejem Plo	Indice fusión	% de insolubilidad en éter	% a 145°F de parafina en la mezcla	Resistencia a la tracción lb/pulg ²	% de alargamiento a la rotura
	VI	6.9	58	60	419	77
	VII	1.8	91	75	502	46

185 Los ejemplos precedentes indican que las mezclas de cera conteniendo un 25 por ciento de polímero isotáctico en alto grado, de bajo índice de fusión, muestra propiedades esencialmente equivalentes a las mezclas de cera que contienen un 40 por ciento de un polímero menos isotáctico.

190 EJEMPLO VIII

195 Una mezcla de 35 partes de cera de parafina a 145° F de punto de fusión, 9 partes de cera microcristalina (Esso-Microvan de 175°) y 6 partes de resina de trémontina de madera W.W. (Hércules Powder Corporation) se funde y calienta a 225 - 250° F. A la mezcla agitada, fundida, se añaden lentamente 21 partes de polibuteno-1, teniendo un índice de fusión de 5.8 y 60 por ciento de insolubilidad en el éter. Después de completarse la disolución del polímero, una marte de la fusión se aplica como revestimiento a un
200 papel kraft, con una rasqueta, para obtener un espesor de 1 milésima de pulgada. El papel kraft se dobla sobre sí

322558



205 mismo, colocando una superficie fevestida contra la
otra y presendao ligeramente a 200° F. El papel se
rasga al intentar deslaminar la unión así formada.

EJEMPLO IX

210 Otra parte de la fusión, tal y como se ha pre-
parado en el Ejemplo VIII, se modela en forma de una pe-
lícula de 2 milésimas de pulgada sobre una superficie de
teflón y se disuelve después del enfriamiento para pro-
ducir una película autoestable. La película se coloca
entra una hoja de papel kraft y una hoja de papel de esta-
ño. El laminado se prensa entonces ligeramente a 230° F
para efectuar la unión. El papel de estaño se rasga al
215 intentar deslaminar la unión o adherencia del papel
kraft con el papel de estaño

EJEMPLO X

220 Sesenta partes de cera de parafina (punto de
fusión, 145°) y 16 partes de pentalyn H, resina derivada
de la trementina, fabricada por la Hércules Powder Corpo-
ration, se calientan a 210° F, después de lo cual, se añan-
den 24 partes de polibuteno-1, reniendo un índice de fu-
sión de un 10 a un 85 por ciento de insolubilidad en el
éter, a la mezcla agitada. Cuando se ha terminado la di-
225 solución del polímero, se aplica la fusión en forma de
revestimiento sobre cartulina blanca de un espesor de
1 milésima de pulgada. El revestimiento es claro, bri-
llante y tiene excelentes propiedades de impermeabili-

230

322558



230 zación para evitar la absorción de la humedad. Estas propiedades, perfeccionadas, de la mezcla sobre la cera sola, se muestran en la Tabla III.

TABLA III

235	Muestra	Densidad de revestimiento, g/100 pulg ² .	sin plegar plegado	Trasmisión del vapor de humedad 24 horas g/cm ²
	Mezcla de polímeto.	2		0.00
				0.00
240	Cera sola mente, a 145° F	2	sin plegar plegado	0.0216 0.0252

EJEMPLO XI

Diez partes de una mezcla de éster de staybellite 10, resina derivada de la trementina, fabricada por la Hércules Powder Corporation, 48 partes de cera de parafina de 145° F, y 17 partes de microcera (sso-Microvan 1750) se calienta a 200° F. Se añaden veinticinco partes de polibuteno-1, lentamente, agitando, hasta que se ha completado la disolución. Señaden quince partes de dióxido de titanio (Titanox RA) y la mezcla se agita hasta que se ha obtenido una excelente dispersión del pigmento. La mezcla se aplica entonces como revestimiento sobre cartón ondulado para cajas, para proporcionar una superficie blanca, brillante, con excelentes propiedades de impermeabilización para evitar la absorción del vapor de humedad.

322558



De este modo, ha quedado descrita una nueva e inventiva composición de sustancia y artículo de fabricación, que comprende polibuteno-1 mezclado con cera, donde el polibuteno se selecciona de manera que comprende polímeros de isotacticidad relativamente baja y polímero de isotacticidad en alto grado y de bajo índice de fusión. Estas mezclas han demostrado ser muy ventajosas en la preparación de artículos de fabricación, donde la mezcla se moldea o se adhiere a un substrato, como sucede en revestimientos, laminados y similares. Pueden incluirse en la composición, otros aditivos, como son los anti oxidantes, plastificantes, lubricantes, agentes formados por productos químicos para facilitar la extracción del molde, material de carga, tintes y pigmentos.

Los materiales de carga o relleno inorgánicos o aprestos son muy conocidos en la industria o gremio y comprenden compuestos que no contienen carbono y señaden a compuestos termoplásticos, aun cuando no comunican necesariamente cualquier color que se desee. Los pigmentos orgánicos son iguales, excepto que se utilizan para comunicar colorido a un compuesto. El negro de carbón y sus equivalentes, para fines de definición, se considerarán inorgánicos. Los pigmentos orgánicos comprenden cualquier compuesto que contenga carbón que se añada con el fin de comunicar color a la mezcla. Estos materiales de



322558

carga o relleno, tintes y pigmentos se utilizan en una cantidad que va del 0 al 50 por ciento por peso de la mezcla de la cara y polibuteno.

285 Descrita suficientemente la naturaleza de la presente invención, se hace constar expresamente que cualquier modificación de detalle que pudiera introducirse, se considerará incluida dentro de la misma, en tanto no altere sustancialmente sus características fundamentales.

290 Por ello, se declaran de novedad y propia invención las siguientes:

REIVINDICACIONES

1ª.- METODO DE OBTENCION DE COMPOSICIONES PARA MOLDURAS O REVESTIMIENTOS QUE COMPRENDEN UNA RESINA TERMOPLASTICA MEZCLADA CON UNA CERA, caracterizado esencialmente por disponer una mezcla de un 10 a un 60 por ciento de peso de poli-n-buteno-1, con un 40 a un 90 por ciento por peso de cera y un 0 a un 30 por ciento por peso de una resina modificadora compatible, comprendiendo el polibuteno un polímero con un índice de fusión de 0'2 a 20 y un índice de insolubilidad del 80 por ciento en éter dietílico, conteniendo dicho polibuteno de un 20 a un 60 por ciento de polibuteno amorfo.

2ª.- METODO DE OBTENCION DE COMPOSICIONES PARA MOLDEO O REVESTIMIENTO QUE COMPRENDEN UNA RESINA TERMOPLASTICA MEZCLADA CON UNA CERA, según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que la resina se selecciona de, por lo menos, un miembro del grupo formado por tapeno, indeno cumarónico, indeno cumarónico modificando con estireno,

310



322558

315 trementina, ésteres de trementina, ácido abiético, ésteres de ácido abiético, polifenilos policlorados y resinas fénolicas mientras que la cera utilizada se selecciona de, por lo menos, un miembro del grupo que consiste en cera de parafina y cera microcristalina.

320 3ª.- METODO DE OBTENCION DE COMPOSICIONES PARA MOLDEO O REVESTIMIENTO QUE COMPRENDEN UNA RESINAS TERMOPLASTICA MEZCLADA CON UNA CERA, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el compuesto puede admitir de un 0 a un 50 por ciento por peso de una selección de, por lo menos, un miembro del grupo que consiste en pigmentos orgánicos, materiales de carga orgánicos y tintes orgánicos.

325 4ª.- METODO DE OBTENCION DE COMPOSICIONES PARA MOLDEO O REVESTIMIENTO QUE COMPRENDEN UNA RESINA TERMOPLASTICA MEZCLADA CON UNA CERA, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que la mezcla general puede realizarse sobre un substrato.

330 5ª.- METODO DE OBTENCION DE COMPOSICIONES PARA MOLDEO REVESTIMIENTO QUE COMPRENDEN UNA RESINA TERMOPLASTICA MEZCLADA CON UNA CERA.

322558

- 15 -



335 Todo ello tal y como queda expuesto en la presente Memoria Descriptiva, que consta de quince hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras y a dos espacios.

Madrid, 3 de Febrero 1.966

LUIS M.^a DE ZUNZUNEGUI
POR PODER


Firmado: FAUSTO SANCHEZ