



349392

Case 492

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES A BASE DE  
POLIMEROS DE CLORURO DE VINILO", a favor de la firma ita-  
liana MONTECATINI EDISON, S.p.A., residente en MILAN  
(Italia), Foro Buonaparte 31.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Este invento se refiere a composiciones poliméricas termoplásticas a base de polímeros de cloruro de vinilo, dotadas de altas características de resistencia térmica, rigidez e impermeabilidad al aire y a los gases. Más particularmente, se refiere a composiciones poliméricas termoplásticas con tales características reológicas, tecnológicas, químicas y fisicoquímicas que las convierten en composiciones elaborables según las técnicas de elaboración convencionales y permiten a continuación utilizarlas convenientemente como
5. productos acabados en el campo de los envases atóxicos e
- 10.

**POOR  
QUALITY**



industriales (como, por ejemplo, frascos, hojas, placas y películas), lo mismo que en otros campos de aplicación en los que se requiere gran resistencia térmica.

- Sabido es que la temperatura de elaboración del cloruro de polivinilo rígido está cercana a su temperatura de descomposición térmica; además, la elaboración del cloruro de polivinilo rígido es bastante difícil a causa de la gran viscosidad del material en el estado de fusión.

- Se sabe también que puede lograrse una mejora de la capacidad de elaboración de este material, o sea la reducción de su viscosidad en estado de fusión, por medio de una composición apropiada del polímero de partida, en este caso específico el cloruro de polivinilo. Con tal fin, según la técnica conocida, se ha sugerido el uso de resinas de cloruro de polivinilo de peso molecular bajo, solas o en mezcla con:
15. a) copolímeros de cloruro de vinilo con pequeñas cantidades de otros monómeros, tales como fumaratos, maleatos y acrilatos de alquilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, etc.; o
  20. b) resinas fluidificantes del tipo acrílico y/o metacrílico; o
  - c) pequeñas cantidades de plastificantes.

- Sin embargo, la mejora de la capacidad de elaboración que así se logra conduce a un aumento de la resistencia a la deformación frente a las acciones térmicas y/o mecánicas,
- 25.



lo mismo que a un descenso de las características de resistencia a los agentes químicos, de la impermeabilidad al aire y a los gases en general y de la resistencia a los agentes atmosféricos naturales y/o artificiales.

5. Se sabe también que para el uso a que se destinan los géneros rígidos acabados que así se obtienen (sobre todo en el caso de recipientes), se requieren en realidad las características siguientes:
- 1) gran resistencia térmica para poder soportar sin ningún daño la esterilización o pasteurización ordinaria;
  - 2) excelente impermeabilidad al aire y a los gases, sobre todo respecto al oxígeno, cuya acción es, en la mayoría de los casos, causa de un rápido deterioro del producto contenido en el envase;
  15. 3) buena impermeabilidad a la radiación ultravioleta, cuya acción general acelera el proceso de deterioro de los productos contenidos en los envases;
  20. 4) buena rigidez mecánica, para resistir los esfuerzos a que se somete el recipiente durante el ciclo de envasado del producto contenido en él (por ejemplo, taponamiento, etiquetado, etc.).
25. Así pues, el objeto de este invento es proporcionar una composición a base de polímeros de cloruro de vinilo que tenga características tales que la eximan de los inconvenientes que se han citado antes.



Este objeto y otros todavía se logran por medio de las composiciones poliméricas termoplásticas rígidas que, además de los aditivos corrientes utilizados para facilitar la elaboración, tales como por ejemplo estabilizadores térmicos,

5. estabilizadores ópticos, absorbedores de la radiación ultravioleta, antioxidantes, agentes antibloqueadores y, eventualmente, colorantes, están constituidas, conforme a este invento, por una mezcla que contiene:

10. a) a lo menos un polímero y/o copolímero de cloruro de vinilo de peso molecular bajo;
- b) a lo menos un polímero y/o copolímero postclorado de cloruro de vinilo; y
- c) a lo menos un copolímero obtenido por injerto de cloruro de vinilo a una poliolefina halogenada.

15. De hecho, se ha descubierto sorprendentemente que las composiciones poliméricas formuladas según este invento se caracterizan por:

- altas características de resistencia térmica;
- alta impermeabilidad al aire y al oxígeno;
- 20. - buena capacidad de elaboración en las máquinas de tratamiento corrientes;
- resistencia satisfactoria al impacto y
- buenas características de rigidez mecánica.

25. Para los fines de este invento, con la expresión "productos de polímeros de cloruro de vinilo" se significan



los obtenidos por la polimerización del cloruro de vinilo, solo o en mezcla con otros monómeros polimerizables con él, que contenga a lo menos 75% en peso de cloruro de vinilo combinado químicamente.

5. En el caso del cloruro de polivinilo, se prefiere, conforme al invento, utilizar un homopolímero obtenido por los procedimientos de polimerización convencionales, que tenga un peso molecular, definido por mediciones de la viscosidad en ciclohexanona a 0,40% en peso/volumen y a 25°C, correspondiente a un índice de viscosidad de 0,20 a 0,35 y que tenga un tamaño de partícula comprendido entre 150 y 50 micras.

10. Los polímeros y/o copolímeros postclorados de cloruro de vinilo que han de usarse en las composiciones según este invento pueden elegirse entre una amplia gama de materiales poliméricos preparados según técnicas bien conocidas por los expertos en la materia.

15. Se prefiere utilizar productos obtenidos por la cloración del cloruro de polivinilo o de copolímeros de cloruro de vinilo que contengan a lo menos el 50% (pero de preferencia más del 80%) en peso de cloruro de vinilo combinado químicamente y que presenten un índice Fichentscher K comprendido entre 40 y 80 , pero preferentemente entre 45 y 60.

20. Particularmente aptos para los fines de este invento han resultado ser los productos de cloración de polímeros y/o copolímeros de cloruro de vinilo preparados según uno de
- 25.



los procedimientos descritos y reivindicados en la solicitud de patente italiana nº 6479/66 y las patentes italianas nº 719.897 y Nº 759.847, todas registradas a nombre de la peticionaria.

5. Estos materiales poliméricos, en el caso del cloruro de polivinilo postclorado, se caracterizan por una viscosidad específica en ciclohexanona (a 0,40% peso/volumen y 25°C) que varía de 0,20 a 0,35, por un peso específico que varía de 1,45 a 1,60 g/cc a 25°C (o sea un contenido de cloro combinado químicamente que varía de 60% a 69%) y por una temperatura de penetración Vicat (norma ASTM-D-1525-52-T modificada por un peso adaptante de 5 kg) comprendida entre 95 y 140°C.

10. Tales polímeros y/o copolímeros de cloruro de vinilo postclorado se usan en las composiciones poliméricas termoplásticas según este invento en cantidades que varían de 5 a 500 partes en peso (pero preferentemente de 50 a 250 partes en peso) de polímero y/o copolímero de cloruro de vinilo de peso molecular bajo.

15. Los copolímeros obtenidos por injerto de cloruro de vinilo a una poliolefina halogenada que han de usarse en las composiciones según este invento pueden elegirse entre una amplia gama de productos.

20. Se obtienen resultados particularmente ventajosos utilizando, conforme a este invento, un material polimérico obtenido por polimerización de cloruro de vinilo en suspen-
- 25.



sión acuosa, en presencia de polietileno clorado del tipo que se conoce en el mercado con el nombre comercial de "LD 184 y LD 408", producido por DuPont, de los Estados Unidos. Estos copolímeros de injerto contienen de 8% a 12% de poliolefinas cloradas y se caracterizan por una densidad aparente que varía de 0,5 a 0,7 g/cc, con tamaños de partículas tales que se obtiene en un tamiz de 40 mallas un residuo del 10% y en un tamiz de 140 mallas un residuo del 55%.

5. Estos materiales, además, se caracterizan por una viscosidad específica en ciclohexanona que varia de 0,20 a 0,40.

Los copolímeros de injerto se usan en las composiciones poliméricas termoplásticas, según este invento, en cantidades que varían de 0,50 a 250 partes en peso (pero preferentemente de 20 a 200 partes en peso) por 100 partes en peso de polímeros y/o copolímeros de cloruro de vinilo de peso molecular bajo.

Las composiciones poliméricas termoplásticas objeto de este invento pueden prepararse combinando mecánicamente todos los componentes en una mezcladora de cinta o, de preferencia, en una mezcladora rápida (tipo Henschel), para favorecer la dispersión mutua en todo lo posible. Puede prepararse una dispersión previa de los diversos aditivos estabilizadores, agentes lubricantes y antibloqueadores, antioxidantes, etc., necesarios para una elaboración apropiada; tal



- dispersión previa se mezcla luego a los materiales poliméricos termoplásticos (cloruro de polivinilo, cloruro de polivinil postclorado y poliolefina clorada injertada a cloruro de vinilo) que constituyen las composiciones poliméricas termoplásticas según este invento, y el conjunto se mezcla a continuación todavía según uno de los métodos que se han descrito antes. La mezcla así obtenida (mezcla seca) se somete a tratamiento a temperatura elevada (por ejemplo, 170°-190°C), empleando un molino de rodillos o una mezcla del tipo Banbury,
5. hasta obtener una masa fundida homogénea. Esta masa puede laminarse luego formando hojas, que, después de enfriadas, se usan como tales, por ejemplo para preparar muestras de ensayo que hayan de someterse a diversas pruebas, o bien puede granularse la masa en gránulos cúbicos.
10. Otra posibilidad se refiere a la extrusión directa, ya sea de la fase pulverulenta (mezcla seca), ya sea de la masa fundida homogéneamente, a través de una boquilla extrusora que tenga agujeros muy pequeños y esté provista de una cuchilla. También en este caso se obtiene un producto inter-
15. medio en forma granulada, que facilita el manejo del material. Los materiales en forma de cubitos y lentejuelas se elaboran luego en las máquinas de transformación convencionales, siguiendo las tecnologías específicas previstas para cada artículo que ha de producirse.
- 20.



El ejemplo que sigue se expone para ilustrar mejor la idea inventiva de las composiciones poliméricas que aquí se han descrito.

EJEMPLO

5. Se prepararon las composiciones poliméricas que a continuación se reseñan manteniendo iguales el tipo y la cantidad del estabilizador térmico, del coestabilizador y del lubricante, pero utilizando diferentes tipos de polímeros:

TABLA I

Muestra		A	B	C	D	E	F	G
Cloruro de polivinilo	(1)	100	-	-	35	25	60	22
Cloruro de polivinilo/polietileno	(2)	-	100	-	15	25	10	22
Cloruro de polivinilo/cloruro	(3)	-	-	100	50	50	30	56
Estabilizador térmico	(4)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Co-estabilizador	(4)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Lubricante	(4)	1	1	1	1	1	1	1



1) Cloruro de polivinilo caracterizado por:

Peso específico	= 140 g/cc
Porcentaje de cloro combinado	= 56,0 %
Viscosidad específica	= 0,300
Indice Fichentscher K	= 56.

5.

2) Copolímero de injerto de cloruro de vinilo y polietileno clorado:

conocido en el mercado como "Opalon Series 700", de la Monsanto Chem. Co., de Estados Unidos, y caracterizado por:

10. peso específico	= 1,35 g/cc
polietileno clorado	= 10 %
cloruro de vinilo combinado químicamente	= 90 %
viscosidad específica	= 0,300.

15. 3) Cloruro de polivinilo postclorado, caracterizado por:

Peso específico	= 1,58 g/cc
Porcentaje de cloro combinado	= 68,5%
Viscosidad específica	= 0,31.

20. 4) Productos corrientes del tipo bien conocido por los expertos en la materia:

En una mezcladora rápida se combinaron los componentes de las mezclas citadas antes durante 15 minutos, o sea el tiempo justamente necesario para que la masa alcance



una temperatura comprendida entre 100 y 110°C. Luego mientras se agitaba todavía a velocidad lenta, se enfriaron las mezclas hasta 30-40°C por un período de 15 minutos.

5. Las mezclas secas así obtenidas se elaboraron en un molino de rodillos por un tiempo total de 6 minutos, a diferentes temperaturas según el tipo de la mezcla, y más particularmente:

COMPOSICION:	A	B	C	D	E	F	G
10. Cilindro delantero	165°	165°	180°	170°	170°	170°	170°
Cilindro posterior	170°	170°	185°	175°	175°	175°	175°

- Las hojas brutas calandradas que así se obtuvieron sirvieron para preparar muestras de ensayo o probetas de diversos tamaños y formas, según la característica que había de evaluarse.
- 15.

A) Determinación de la temperatura de reblandecimiento Vicat:

- Las piezas de ensayo o probetas se prepararon de la manera siguiente: se depositaron 80 g de una hoja bruta sobre un bastidor de 127 x 127 x 6,2 mm. Luego se sometió el conjunto durante 5 minutos a una presión de 150 atmósferas, en una prensa de placa vertical (250 x 250 mm), con una temperatura de 175 a 180°C. La plaquita obtenida presentó un espesor de 6 mm. De esta última se obtuvieron una serie de piezas de ensayo o probetas de 35 x 35 x 6 mm, destinadas a
- 20.



la prueba de determinación. Esta se efectuó según el método descrito en la norma ASTM-D-1532-58 (modificada), es decir, adoptando una carga de 5 kg de conformidad con las normas VDE 0302 III.

5. B) Determinación de la impermeabilidad a los gases:

Las piezas de ensayo se prepararon de la manera siguiente:

10. Se colocó una hoja calandrada de 0,4 a 0,6 mm de espesor entre dos placas de una prensa de compresión vertical que actuaba a 175-180°C. Se sometió el material de ensayo a presión de 150 atmósferas durante 5 minutos, y se obtuvo así una superficie plana de 250 x 250 mm de espesor uniforme, pero lisa y brillante. Esta hoja se elaboró luego otra vez sometiéndola a estiramiento bajo calor, hasta obtener una  
15. película de un grueso de 0,1 a 0,3 mm. Las películas así obtenidas se sometieron a una prueba de permeabilidad según la norma ASTM-D-1434, a 23°C y 50% de humedad relativa.

C) Determinación de la viscosidad de la composición en estado fundido por medio de un reómetro capilar:

20. Para determinar la viscosidad de la composición en estado fundido, se utilizó un reómetro capilar de extrusión, del tipo MCR, construido por "Instron", y montado en un dinamómetro electrónico Instron del tipo TT-CM (véase Materie Plastiche, Agosto de 1962, pág. 1042, y Mayo de 1963, pág.



- 504). Los materiales granulados se examinaron en el reómetro antes descrito, provisto de un orificio cilíndrico de diámetro  $D = 1,52 \text{ mm}$  y con una relación de longitud/diámetro  $L/D = 33$ . Se extruyeron a temperatura de  $190$  a  $210^{\circ}\text{C}$  y a  $220^{\circ}\text{C}$ . Las mediciones se efectuaron así:
- 1) carga del reómetro con 20 a 30 g de la composición termo-plástica en examen, en forma granular;
  - 2) compresión del material a  $100\text{--}200 \text{ kg/cm}^2$  por 5 minutos, necesarios para alcanzar el equilibrio térmico;
  10. 3) extrusión del material a velocidades constantes, comprendidas entre 0,1 y 50 cm/minuto, lo que corresponde a una gama de gradiente de resbalamiento comprendida entre 3,5 y  $1760 \text{ segundos}^{-1}$ ;
  - 4) registro automático de la fuerza de extrusión requerida;
  15. 5) medición de la resistencia aproximada a la fricción con cámara de extrusión vacía en todas las velocidades de ensayo;
  - 6) trazado de la curva de viscosidad como función del gradiente de resbalamiento calculado a base de las características del instrumento utilizado (datos representados según ASTM-D-1703).
  - 20.

D) Determinación de la dureza Rockwell:

- Se siguieron las modalidades operativas del apartado A). La placa obtenida tenía un espesor de 6 mm y de ella se tomaron piezas de ensayo o probetas de  $50 \times 50 \times 6 \text{ mm}$
- 25.



para la determinación, que se efectuó según las normas ASTM-D-785.

E) Determinación del módulo de elasticidad:

5. Siguiendo los procedimientos que se han descrito en A), pero con bastidores de 120 x 120 x 1,2 mm, se obtuvo una plaquita de la que se formaron probetas de 100 x 100 x 1 mm para la prueba de "rigidez", efectuada según las normas ASTM-D-747.

F) Determinación de la elasticidad:

10. Siguiendo los procedimientos de ensayo de A), se obtuvo una placa de 6 mm de espesor, de la que, por laminado, se hicieron piezas de ensayo de 63,5 x 12,7 x 6 mm con un corte en V. La prueba se efectuó según la norma ASTM-D-256-56 T.
15. Las características correspondientes a las composiciones de la Tabla 1 están registradas en la Tabla 1-bis y se explican a continuación.

= 15 =

-15-82



TABLA No 1 bis

CARACTERISTICAS	Unidades de medición	A	B	C	D	E	F	G
1) Capacidad de elaboración en una laminadora de rodillos (mezcladora)	-	buena	exce. lenta	mala	buena	buena	buena	buena
2) Encojimiento de la hoja bruta	-	ausente	ausente	pre ausente	ausente	ausente	ausente	ausente
3) Viscosidad en estado fundido, con gradiente de resbalamiento = 1000 segundos <sup>-1</sup>	kg/cm <sup>2</sup> seg. .10 <sup>-3</sup>	2,95	2,60	5,06	3,45	3,56	3,00	3,9
4) Temperatura de penetración Vicat (temperatura de reblandecimiento)	°C	70	69	110	91	89	81	90
5) Permeabilidad al aire (espesor de la película, 0,20 mm)	cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .24 horas	52	48	6	6	6	20	9
6) Dureza Rockwell	-	89	64	102	94	92	91	95
7) Módulo de elasticidad a la flexión	kg.cm/cm	24.000	15.000	24.000	24.000	24.000	23.000	24.000
8) Elasticidad Mod a 23°C 0°C	kg.cm/cm	2,4 2,3	61 15	2,60 2,50	2,50 2,40	2,80 2,60	2,80 2,70	2,70 2,60

**POOR QUALITY**

TABLA Nº 1 bis

	CARACTERISTICAS	Unidades de medición	A
	1) Capacidad de elaboración en una laminadora de rodillos (mezcladora)	-	buena
5.	2) Encojimiento de la hoja bruta	-	ausente
	3) Viscosidad en estado fundido, con gradiente de resbalamiento = 1000 segundos <sup>-1</sup>	kg/cm <sup>2</sup> seg. .10 <sup>-3</sup>	2,95
10.	4) Temperatura de penetración Vicat (temperatura de reblandecimiento)	°C	70
	5) Permeabilidad al aire (espesor de la película, 0,20 mm)	cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .24 horas	52
	6) Dureza Rockwell	-	89
15.	7) Módulo de elasticidad a la flexión	kg.cm/cm	24.000
	8) Elasticidad Izod a 23°C 0°C	kg.cm/cm	2,4 2,3

**POOR  
QUALITY**

-15- 875



A	B	C	D	E	F	G
buena	exce. lente	Mala	buena	buena	buena	buena
ausen te	ausen te	pre sen te	ausen te	ausen te	ausen te	ausen te
2,95	2,60	5,06	3,45	3,56	3,00	3,9
70	69	110	91	89	81	90
52	48	6	6	6	20	9
89	64	102	94	92	91	95
24.000	15.000	24.000	24.000	24.000	23.000	24.000
2,4 2,3	61 15	2,60 2,50	2,50 2,40	2,80 2,60	2,80 2,70	2,70 2,60



De los datos que se han expuesto antes puede verse como las características de las composiciones poliméricas a base de polímeros y/o copolímeros de cloruro de vinilo puede mejorarse, según este invento, a causa de la

5. adición simultánea de polímeros y/o copolímeros postclorados de cloruro de polivinilo y de copolímeros de injerto del cloruro de vinilo y polietileno clorado.

En particular, las composiciones poliméricas ternarias según este invento (D y E de la Tabla 1-bis) muestran, en comparación con las constituidas por cloruro de polivinilo de peso molecular bajo (A en la Tabla 1-bis):

10. a) notable mejora de la resistencia al reblandecimiento por el calor (VICAT);  
b) notable mejora de la impermeabilidad a los gases,  
15. mientras que las demás características permanecen prácticamente inalteradas, manteniéndose al nivel de los valores típicos, ya de si perfectamente satisfactorios, del homopolímero de cloruro de polivinilo. Es decir, que se obtiene el sorprendente resultado de mejorar las características de  
20. los apartados a) y b) sin alterar las otras características, como por ejemplo la capacidad de elaboración, que notoriamente son antitéticas y se hallan en contraste con las precedentes.



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 nº 11563 A/67 del 17 de Enero de 1.967.

5. 1. Procedimiento para preparar composiciones a base de polímeros de cloruro de vinilo, dotadas de buenas características de resistencia térmica, rigidez e impermeabilidad al aire y a los gases, caracterizado porque a lo menos un polímero y/o copolímero de cloruro de vinilo de peso molecular bajo se mixtura intimamente con un polímero y/o copolímero, a lo menos, de cloruro de vinilo postclorado y con un copolímero, a lo menos, de injerto entre cloruro de vinilo y poliolefinas halogenadas.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por efectuarse la mezcla a temperatura de 140 a 200°C.
15. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que dichos polímeros y/o copolímeros de cloruro de vinilo postclorados se usan en cantidades que varían de 5 a 500 partes en peso, y preferentemente de 50 a 250 partes
20. en peso, por 100 partes en peso de polímero y/o copolímero



de cloruro de vinilo de peso molecular bajo.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en que dichos copolímeros de injerto se usan en cantidades que varían de 0,5 a 250 partes en peso, y preferentemente de 20 a 200 partes en peso, por 100 partes en peso de polímero y/o copolímero de cloruro de vinilo de peso molecular bajo.
5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que dicho polímero y/o copolímero de cloruro de vinilo de peso molecular bajo está constituido por un homopolímero de cloruro de vinilo de un peso molecular, definido por mediciones de la viscosidad a 25°C en una solución de ciclohexanona al 0,40 peso/volumen, correspondiente a un índice de viscosidad que varía entre 0,20 y 0,35 y que tiene un tamaño de partículas que varía de 50 a 150 micras.
6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado en que dicho cloruro de vinilo postclorado está constituido por un producto de cloración de polímeros y/o copolímeros de cloruro de vinilo que contiene a lo menos 50%, y preferentemente más del 80%, en peso, de cloruro de vinilo combinado químicamente, caracterizándose además dichos productos clorados por un índice K Fichentscher que varía entre 40 y 80, y preferentemente entre 45 y 60.



7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado en que dicho polímero y/o copolímero de cloruro de vinilo postclorado es un cloruro de polivinilo postclorado que tiene una viscosidad específica (en ciclohexanona, 0,40 peso/volumen, a 25°C) que varía de 0,20 a 0,35, un peso específico que varía de 1,45 a 1,60 g/cc, un contenido de cloro combinado químicamente que varía de 60 a 69% y una temperatura Vicat que varía de 95 a 140°C.

8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado en que dicho copolímero de injerto contiene de 8 a 12% en peso de una poliolefina clorada y presenta una viscosidad específica en ciclohexanona que varía de 0,20 a 0,40, con partículas de tal tamaño que en un tamiz de 40 mallas se obtiene un residuo del 10% y en un tamiz de 140 mallas se obtiene un residuo del 55% y con una densidad aparente que varía de 0,5 a 0,7 g/cc.

9. Procedimiento para preparar composiciones a base de polímeros de cloruro de vinilo.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 19 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid a 16 de Enero de 1968  
p.a.

JOSÉ RODRÍGUEZ

Firmado: JOSÉ RODRÍGUEZ