



17 OCT

Int. Cl.:	B32B, B29D

419884

PATENTE DE INTRODUCCIÓN

por 10 años

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE LAMINADOS DE MATERIALES TERMOPLÁSTICOS, DE NÚCLEO ELÁSTICO", a favor de PLÁSTICOS CELULÓSICOS, S.A., de nacionalidad española, domiciliada en BARCELONA - Murcia, 35.

=====

MEMORIA DESCRIPTIVA

En ciertas aplicaciones, el empleo de material "ABS" ha sido imposible hasta la actualidad a causa de la baja resistencia de impacto a temperaturas reducidas. Este problema ha presentado dificultades a los usuarios de

5. materiales laminados o compuestos, de material plástico. De acuerdo con la presente Patente de introducción, se ha encontrado que una lámina de copolímero elastómero (de la configuración general A-B-A tal como queda definido), empleado como núcleo central entre dos láminas externas de

10. material ABS, da como resultado un material laminar con una elevada resistencia contra el impacto mediante la prueba Izod, incluso a temperaturas bajas.

La expresión "plástico ABS" se utiliza en esta memoria en el sentido convencional, designando un plásti-



co elástico derivado de los monómeros acrilonitrilo, butadieno y estireno. Tal como es bien conocido por los técnicos en la materia, el material plástico ABS puede ser de tipo copolímero o mezcla física (mezcla múltiple), o

5. combinación de las dos modalidades. Los copolímeros ABS copolimerizados convencionales están realizados al copolimerizar monómeros formadores de resinas, principalmente estireno y acrilonitrilo sobre un núcleo previamente preparado de polibutadieno o de un núcleo de goma de copolímero butadieno estireno; suponiéndose que en el copolímero final la parte de resinas y la parte de goma se encuentran en su mayor parte combinadas químicamente.

10.

El tipo de ABS de mezcla física es típicamente una mezcla de goma butadieno-acrilonitrilo con una resina

15. separadamente preparada de estireno-acrilonitrilo. En algunos casos, el polímero ABS es mezclado con una resina adicional preparada de forma separada de estireno-acrilonitrilo. Si se desea, otros monómeros tales como el alfa-metilestireno pueden quedar substituidos por una parte o

20. por la totalidad del estireno, particularmente en la parte de resina estireno-acrilonitrilo del ABS. Usualmente la proporción de componente de goma en el ABS se encuentra entre 5 y 35%, mientras la proporción de resina es de forma correspondiente de 95 a 65%. La proporción general

25. de acrilonitrilo, butadieno y estireno se encuentra usualmente en la escala: 10% a 40% de acrilonitrilo, 5% a 65% de butadieno y 25% a 85% de estireno. Tal como se ha indicado, el material ABS forma las capas externas o caras del material laminado al que se refiere la presente Patente.

30. El bloque elastómero de copolímero utilizado co

- 3 - 479884

17 00



mo capa de núcleo, comprendido entre dos capas externas de ABS en el laminado de la patente, tiene la configuración general A-B-A y se describe de modo detallado en una comunicación de Holden y otros "Thermoplastic elastomers",

5. Journal of Polymer Science, part C, nº 26, págs. 37-57, 1969, así como la Patente U.S.A. nº 3.265.765. En el copolímero bloque de configuración A-B-A, cada A es un hidrocarburo monovinil aromático no elastómero, independientemente seleccionado (preferentemente estireno), que tiene

10. un peso molecular promedio de 2000-100000 (preferentemente 5000-50000) y una temperatura de transición a cristal por encima de 25°C (preferentemente por encima de 50°C). El contenido total del bloque A es de 10-50% (preferentemente 15-40%) en peso del copolímero y B es un bloque po-

15. límero de un dieno elastómero conjugado, (preferentemente butadieno) que tiene un peso molecular promedio entre 25.000 y 1.000.000 (preferentemente 50.000-500.000) y un punto de transición a cristal por debajo de 10°C (preferentemente por debajo de -25°C) teniendo dicho copolímero

20. una resistencia a la tracción superior a 100 Kgs/cm² (1400 libras por pulgada cuadrada) a 23°C. Como ejemplo se puede considerar un bloque copolímero que contiene 40% de estireno y 60% de butadieno unidos en la configuración S-B-S en una proporción aproximadamente de 1:3:1, con un

25. peso molecular entre 30 y 90000, representado por los materiales comerciales Shell Kraton 1101 o Shell Thermolas-tic 101, teniendo un punto de transición a cristal con una temperatura de 100°C, determinado por un comprobador diná-mico Wallace a 8,5 ciclos por segundo y deformación de 1%

30. y una resistencia final a la tracción de 260 Kgs/cm² (3600



PSI) a 50°C y 138 Kgs/cm² (1900 PSI) a 60°C, medidos a 0,25 m/minuto (10 pulgadas por minuto) de velocidad del cabezal, en láminas conseguidas mediante soluciones al 25% de tolueno. El copolímero bloque se puede utilizar

5. como tal o se puede conjuntar con materiales modificantes apropiados, por ejemplo 25 partes (por 100 partes en peso de copolímero bloque) de aceite nafténico nº 3, plastificante, representado por productos comerciales tales como el Shell Kraton 3125 o ST-125.
10. El laminado de la presente Patente se puede preparar de acuerdo con cualesquiera procedimientos convencionales de laminación de termoplásticos. El copolímero bloque elastómero de estireno y butadieno utilizado como núcleo del laminado se puede formar en láminas por medio
15. de un extrusionador, un molde, una calandra u otras máquinas para el proceso de materiales plásticos conocidas para la conformación de resinas termoplásticas, utilizando temperaturas por ejemplo entre 160°C y -217°C (320°F y -360°F), dependiendo del método y velocidad de funcionamiento.
20. La resina ABS puede ser conformada en láminas de forma usual utilizando temperaturas entre 160°C y 240°C, (320°F y -400°F). Para realizar el laminado, se puede disponer una lámina de copolímero bloque encima de una lámina de ABS en contacto cara a cara y otra lámina de ABS
25. puede quedar dispuesta encima de la lámina de núcleo y el conjunto se puede calentar por presión sobre las láminas mencionadas, por ejemplo la temperatura de unos 320°F durante media hora, para unir las láminas de material termoplástico en las caras de contacto, formando un laminado
30. único.

419884

17 OCT



- 5 -

El laminado puede ser de cualquier grosor deseado, por ejemplo de media pulgada o incluso superior. La lámina de núcleo o bloque copolímero puede tener por ejemplo entre 0,127 y 5 mm, (5 y 200 milésimas de pulgada) de grueso u otro grosor deseado, siendo las láminas exteriores de ABS frecuentemente más gruesas que la lámina de núcleo y por ejemplo pueden ser de 0,25 a 12,7 mm, (10 a 500 milésimas de pulgada) de gruesas o de cualquier otro grosor deseado.

10. Se comprenderá que el grosor deseado en cualquier capa determinada se puede lograr si ello se desea uniéndose entre sí más de una lámina del material que constituye la capa de referencia, uniéndose todas las láminas entre sí formando laminado único después de la aplicación de calor y presión (por ejemplo en una prensa o con ayuda de vacío). Si se desea, las caras externas del laminado pueden quedar dotadas de láminas decorativas o de protección (por ejemplo las dadas a conocer en la Patente Callum nº 3.356.560) o se pueden recubrir mediante un metal.

25. La resistencia tan elevada al impacto del material laminado según la presente Patente, a temperaturas bajas, hace el laminado muy útil en muchas aplicaciones en las que una lámina de ABS no puede ser utilizada por su reducida resistencia a baja temperatura. Dichas aplicaciones incluyen los cascos de protección, parachoques de automóviles y otras partes de automóviles y aviones, contenedores para mercancías y artículos de deporte. El conseguir el resultado mencionado (resistencia elevada al impacto a temperaturas bajas) utilizando un núcleo de un



bloque copolímero de elastómero estireno-butadieno del tipo descrito, es particularmente notable por el hecho de que otra serie de elastómeros no se han mostrado efectivos para la finalidad dicha al ser utilizados como capa central del laminado.

La introducción del bloque copolímero elastómero del grupo copolímero elastómero de estireno y butadieno como capa central entre las capas externas de ABS, mejora de forma significativa la absorción de energía del laminado. La mejora aumenta al aumentar el grosor del laminado. En una prueba de impacto por caída, la temperatura en el momento de la rotura mejora sensiblemente (haciéndose más reducida) para las construcciones pesadas, por la añadidura de la capa de bloque copolímero elastómero.

Una construcción equilibrada (es decir, aquella en la que las capas externas de ABS son de grosor idéntico) tiene de forma general una mayor absorción de energía que una construcción no equilibrada. El grosor de la capa externa opuesta a la cara que recibe el impacto es en muchos casos más importante que el grosor de la cara o capa que recibe el impacto o que la lámina o capa central.

El efecto beneficioso del bloque copolímero elastómero constituyendo el núcleo del laminado es evidente no solamente por las pruebas de impacto por caída sobre muestras planas, sino también en laminados ya constituidos tales como vasos realizados por termoconformación de láminas planas.

Si bien el ABS conformado por un estirado o reducción de 50% pierde propiedades de impacto, los lami-



dados fabricados según el presente procedimiento, en contraste, retienen sus propiedades de impacto en frío.

A continuación se adjunta una comparación entre el laminado de la presente Patente y un laminado de control a base de ABS, según una prueba Izod modificada:

5. trol a base de ABS, según una prueba Izod modificada:

	Temperatura, °F.	Resistencia al impacto, pies x libra
10. ABS control	74	16
D ₀	-60	11
Laminado según la Patente ...	74	10. 7
D ₀	-60	14. 8

15. Fue sorprendente descubrir que el laminado de la invención tenía una resistencia al impacto más elevada que el ABS de control a temperatura baja, a pesar del hecho de que el ABS de control tenía una resistencia mayor al impacto a temperatura ambiente.

20. La resistencia de la unión de las capas de ABS al núcleo de copolímero bloque elastómero es de forma típica de 0,36 Kgs/cm² (5 libras por pulgada²) en la prueba de adherencia de capas a 71°C (160°F) y aumenta al disminuir la temperatura.

25. Puesto que el laminado es material termoplástico, los recortes y desperdicios pueden ser reutilizados.

El ejemplo siguiente sirve para comprender de forma práctica la invención.

EJEMPLO

30. Se prepara un ABS con un contenido de 22,2% de



acrilonitrilo, 26,5% de butadieno y 51,3% de estireno, fabricado por mezola de 53 partes de un copolímero (34 partes de estireno y 16 partes de acrilonitrilo copolimerizado en 50 partes de polibutadieno) con 47 partes de resina de estireno-acrilonitrilo preparada separadamente conteniendo 71% de estireno y 29% de acrilonitrilo. Este plástico resistente y rígido es calandrado a 193°C (380°F) formando láminas de 1,1 mm. (45 milésimas de pulgada) de grueso.

10. Un copolímero bloque elastómero comercial de estireno y butadieno de la configuración A-B-A conocido como Shell Kraton 3125 se prepara por ejemplo según la patente Holden y otros 3.265.765, conteniendo 25 partes de aceite nafténico nº 3 (por 100 partes en peso de copolímero bloque) como plastificante. Este material termoplástico flexible es calandrado a 171°C (340°F) formando una lámina de 0,5 mm. (20 milésimas de pulgada) de grueso.

La lámina de copolímero bloque elastómero es dispuesta entre dos láminas de ABS y el conjunto es sometido a una presión de 12-14 PSI en vacío a una temperatura de 160°C (320°F) durante 30 minutos, para unir las láminas en sus caras de contacto, formando un laminado integral. Este laminado no muestra fallos al impacto cuando se prueba a -65°F según la prueba Izod, mientras que el ABS presenta fallo a -16°C (0°F). La elevada temperatura a baja resistencia del laminado no cambia prácticamente después de la termoconformación.

Todo cuanto no afecte, altere, cambie o modifique la esencia del procedimiento descrito, será variable a los efectos de la actual Patente.



nitrilo-butadieno-estireno de 5 a 35% según el peso del material plástico acrilonitrilo-butadieno-estireno, presentando dicho material laminar una elevada resistencia al impacto a temperatura reducida, siendo termoconformable sin

5. pérdida de la resistencia al impacto a baja temperatura.

2.- Un procedimiento para la fabricación de laminados de materiales termoplásticos, de núcleo elástico, caracterizado porque el material acrilonitrilo-butadieno-estireno es un copolímero de estireno y acrilonitrilo en

10. polibutadieno o copolímero de butadieno estireno.

3.- Un procedimiento para la fabricación de laminados de materiales termoplásticos, de núcleo elástico, según la reivindicación 1, caracterizado porque el bloque copolímero elastómero contiene 40% de estireno y 60% de bu

15. tadieno.

4.- Un procedimiento para la fabricación de laminados de materiales termoplásticos, de núcleo elástico, según la reivindicación 1, caracterizado porque el material plástico copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno es

20. una mezcla del copolímero con resina-acrilonitrilo preparada separadamente.

Sean cuales fueren las circunstancias que concurren en la esencialidad de la Patente de introducción, definida en las anteriores reivindicaciones, cuyo objeto es:

25. 5.- "UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE LAMINADOS DE MATERIALES TERMOPLÁSTICOS, DE NÚCLEO ELÁSTICO".

Consta la presente memoria de once hojas folia-

1

- 11 - 419884 OCT



das, mecanografiadas por una sola cara.

Barcelona, 17 OCT. 1973

P.A. de PLÁSTICOS CELULÓSICOS, S.A.

ALFONSO DURÁN
P. P.

Fdo.: Luis Durán Benejam

JR/ma.