

Int. Cl.: B01F, B29D  
B01F, B29D



PATENTE DE INVENCION  
=====

Ref: 1000.E22.12E.3.

424089

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

Procedimiento para la obtención de una mezcla madre para una composición en polvo a base de cloruro de polivinilo.

=====

*Solicitante:*

GUY EMERY, de nacionalidad francesa, residente en 27380 RADEPONT par Fleury-sur-Andelle, Francia.

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de una mezcla madre para una composición en polvo a base de cloruro de polivinilo.

Entre los procedimientos conocidos para la preparación de una fórmula a base de cloruro de poli



vinilo, propia para la fabricación de objetos, se conocen principalmente dos, a saber:

5 a) el procedimiento de granulación en el que se mezclan los diferentes coadyuvantes, a saber: lubricantes, estabilizadores, agentes que facilitan la entrada en máquina, antichoques y cualquier otra resina aditiva, sobre la resina madre, ya sea bajo presión en una mezcladora interna, o mediante una mezcla previa antes del paso al interior de una extrusora geladora o sobre cilindros de caldeo de donde sale una banda que, cortada en gránulos, forma la materia prima de la que se dispone para pasar ya sea en inyección o en extrusión a fin de realizar el objeto deseado.

10 b) el procedimiento denominado "dry-blend" o por polvo seco, que consiste en mezclar al cloruro de polivinilo los coadyuvantes mencionados; este procedimiento permite, después de la subida de temperatura por fricción mecánica de los granos entre sí, hacer absorber los diferentes ingredientes por el cloruro de polivinilo. Después de enfriarse, el conjunto proporciona un polvo seco, ahorrándose así la operación de granulación. Este polvo seco se aplica directamente por inyección, extrusión o extrusión inyección. Esta operación de polvo seco puede también ser efectuada en una mezcladora lenta (mezcladora de cintas) cuyas paredes calientes aportan a la resina las calorías necesarias para su apertura, permitiéndola absorber los distintos ingredientes.

20 Los inconvenientes de los dos primeros procedimientos indicados en los párrafos "a" y "b", son el uso prematuro, por un primer calentamiento del polvo seco y un segundo calentamiento del granulado, de las cualidades de la resina virgen y de sus coadyuvantes, lo que se traduce por una menor resisten-



cia a los choques y una degradación térmica demasiado rápida.

La presente invención tiene por objeto un procedimiento que evita los inconvenientes de los procedimientos conocidos, y permite operar más económicamente, abaratando considerablemente el precio de coste de la operación.

Con tal objetivo, este procedimiento de preparación de una mezcla maestra para una composición en polvo final, en el momento del empleo, a base de cloruro de polivinilo o uno de sus copolímeros, susceptible de ser trabajada después de caldeada sobre todo por moldeo, estando esta mezcla madre destinada a ser añadida en frío en el momento de su paso a la máquina, al cloruro de polivinilo virgen y/o a desechos de fabricación de objetos en cloruro de polivinilo, molidos, este procedimiento, repetimos, se caracteriza porque se prepara en un mezclador rápido y en caliente, un primer constituyente formado por una mezcla de una cantidad de cloruro de polivinilo o, al menos, una resina adicional, como la resina anti-choque, resina impermeabilizante o barrera, resina llamada "ayuda-processing" que facilita la entrada en máquina, resina polímero que tiene una función solubilizadora entre el cloruro de polivinilo y las otras resinas, y coadyuvantes que serán absorbidos en caliente por el cloruro de polivinilo o las resinas adicionales, siendo la cantidad de resina de cloruro de polivinilo, cuando está presente en la mezcla, inferior siempre a la cantidad de resinas adicionales introducida después; otra característica es que después de un periodo de tiempo suficiente para la obtención de la absorción total de los coadyuvantes líquidos en la o en las resinas del primer constituyente, se vierte este primer constituyente en una segunda mezcladora en frío que ya contiene o recibe entonces un



segundo constituyente que contiene resinas adicionales y/o  
coadyuvantes secos mezclados en frío, con vistas a obtener una  
disipación rápida de las calorías y una buena mezcla final de  
la totalidad que forma, después del enfriamiento, la mezcla  
maestra.

5

Según una característica complementaria de la invención  
mientras se prepara la mezcla en caliente que forma el primer  
constituyente, se mezcla y enfría en el segundo mezclador en  
frío el precedente primer constituyente obtenido a partir del  
mezclador en caliente, con el segundo constituyente, para ob-  
tener un ciclo operativo rápido simultaneo de las operaciones  
en los dos mezcladores.

10

Los estabilizantes usados habitualmente tienen objeti-  
vos distintos, a saber, ya sea la estabilización a largo pla-  
zo de la resina, ya sea la inhibición rápida que puede actuar  
sobre la coloración y la protección del primer estado de fa-  
bricación, es decir, antes de la gelificación de la materia.  
Entre los estabilizantes a largo plazo, el aceite epoxidado,  
estabilizantes líquidos, quelantes líquidos, así como ciertos  
lubricantes líquidos o de bajo punto de fusión, y ciertas car-  
gas cuya acción con el aceite epoxidado pueden aportar cuali-  
dades específicas que se juzguen de interés, tienen la venta-  
ja de ser absorbidos por una pequeña cantidad de cloruro de  
polivinilo (o resinas adicionales) una de cuyas característi-  
cas principales es la de absorber fácilmente todos los líqui-  
dos por simple calentamiento para no devolverlos sino en esta-  
do de gelificación, es decir, restituirlos a un periodo deter-  
minado de su paso por la extrusionadora.

15

20

25

Es, pues, interesante, que estos estabilizantes actúen  
exactamente en el momento en que la masa de cloruro de polivi-

30



nilo tenga necesidad de su presencia.

5 En el procedimiento según la invención, los coadyuvantes se añaden a una cantidad predeterminada de cloruro de polivinilo (o de resina adicional como la resina anti-choque, resina impermeabilizante o de barrera, resina llamada "ayuda-processing" o que facilita la entrada en máquina, resina polímero que tiene una función solubilizadora entre el cloruro de polivinilo y las otras resinas), en una mezcladora rápida y en caliente, para formar el primer constituyente.

10 Por lo demás, los otros estabilizantes y lubricantes que deben actuar ya sea al principio, cuando el cloruro de polivinilo o la resina adicional están aún en polvo, o al comienzo de la gelificación, en el procedimiento de esta invención se incorporan, mediante mezcla en frío, a un soporte  
15 tal como la resina anti-choque o de ayuda a la entrada en máquina, o bien incluso a otra resina (distinta al cloruro de polivinilo) cuyas cualidades específicas se estimen de interés, para formar el segundo constituyente.

20 La incorporación en frío, bajo el efecto mecánico de la mezcladora que hace igualmente el papel de enfriador, se traduce por una adsorción, alrededor del grano de estas resinas adicionales, de los coadyuvantes que luego serán inmediatamente liberados en las primeras zonas de caldeo, en el momento de entrar en máquina, y una puesta en contacto con el  
25 cloruro de polivinilo virgen al que, a la entrada de la tolva, se habrá incorporado la mezcla maestra obtenida.

Seguidamente daremos algunos ejemplos de aplicación del procedimiento según esta invención, comparativamente a otros procedimientos conocidos.



Ejemplo 1

Trabajando sobre muestras de cloruro de polivinilo fabricadas a partir de polvo seco corriente con ayuda de un plastógrafo del tipo "brabender", regulado a una temperatura de 190° y con una velocidad de 75 revoluciones por minuto en una cubeta de 30 gramos, se obtienen tiempos de descomposición que varían de 7 a 12 minutos, con curvas térmicas cuyo punto medio se sitúa hacia los 195°C. En el ensayo de gelificación a partir del polvo seco corriente, bajo presión, con temperatura de 150°C y una velocidad de 30 revoluciones por minuto, se obtienen curvas de gelación que ponen en evidencia el comienzo de gelación entre medio y un minuto.

Trabajando sobre la misma fórmula de polvo seco, pero fabricado por el procedimiento de esta invención, se nota una resistencia a la descomposición aumentada en 1 a 5 minutos, y un descenso de la media de la curva térmica de 1 a 5°C. Esto demuestra una disminución muy acusada del auto-calentamiento en el seno de la materia. Además, el tiempo de gelación se vé reducido a la mitad.

Ejemplo 2

A continuación se expone un ejemplo tipo de una composición utilizable, por ejemplo, en extrusión-soplado, y se compararán los resultados obtenidos según los procedimientos de fabricación. Es de notar que los productos que se indican pueden variar en proporción o en equivalencia de determinada misión, según el tipo de máquina utilizada o el objeto que se desea fabricar.

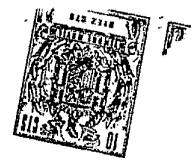
Fórmula de la composición:

- P.V.C., suspensión o masa, K-Wert de 50 a 65 100 partes (en peso)



- Anti-choque, metil-acrilonitrilo-butadieno-estireno (MABS) o MBS o ABS 5 a 15 partes
- Aceite epoxidado (estabilizante) 0,5 a 5 partes
- 5 - Complejo Ca/Zn (estabilizante), así como su quelante tipo trinonilfenilfosfito 0,05 a 0,4 partes
- $\alpha$ -fenilindol (estabilizante) 0,05 a 0,5 partes
- fenilfenoxiepoxipropano (estabilizante) 0 a 0,6 partes
- 10 - Lubricantes a base de alcohol en Cl8 y de aceite de ricino hidrogenado 0,2 a 2 partes
- Trimontanato de glicerol (lubricante) 0,05 a 0,5 partes
- 15 - Lubricante a base de montanato de Ca 0,02 a 0,4 partes
- Ayuda a entrada en máquina (ayuda-processing) 0,5 a 10 partes
- Sílice (coloidal preferentemente) 0 a 1 parte
- 20 1a) Procedimiento de preparación clásica del polvo seco tipo (según el párrafo b):

Se utiliza una mezcladora rápida de 500 litros en la que se introducen 200 kilos de resina de cloruro de polivinilo y aditivos (densidad sobre 0,5). La mezcla se eleva en temperatura entre 80 y 150°C en unos 15 minutos. A continuación se enfría la mezcla en una cubeta de 1700 litros durante otros 15 minutos. Para un ciclo completo, al hacerse las dos operaciones simultáneamente, hay pues un periodo de mezcla de 15 minutos trabajando continuamente, y esto para una cantidad total de materia de 200 kg.



1b) Procedimiento según la invención:

Las resinas adicionales intervienen de 10 a 12 partes en peso para 100 partes de cloruro de polivinilo.

5 Mediante este procedimiento, se obtiene un tiempo de fabricación sensiblemente idéntico al indicado antes. En efecto, para 170 kilos de mezcla maestra (de densidad inferior a 0,5) se tienen 15 minutos de fabricación en caliente y 15 minutos de enfriado, es decir, 15 minutos comunes para las dos operaciones.

10 Como la totalidad de la mezcla madre supone alrededor de 20 partes en peso por 80 partes de la resina virgen de cloruro de polivinilo introducido en el momento de la fabricación, se puede ver que el mismo tiempo de fabricación de 15 minutos permite utilizar en este caso 850 kilos de materia, o sea 170 kilos de mezcla madre y 680 kilos de resina virgen  
15 de cloruro de polivinilo a la que se habrá incorporado cierta cantidad de productos en cloruro de polivinilo muy triturados, en vez de 200 kilos en el caso del procedimiento de fabricación por polvo seco según el párrafo 1.

20 Siguiendo una variante, que se recomienda cuando la cantidad de coadyuvante líquido es importante, se introduce en la mezcladora rápida llamada "cuba superior" caliente por fricción, 200 kilos de materia compuesta de 3 a 6 partes en peso de cloruro de polivinilo, 0,5 a 5 partes de aceite epoxidado y cierta cantidad de quelatante. A falta de aceite  
25 epoxidado, se pueden utilizar otros estabilizantes y lubricantes líquidos cuya temperatura se elevará entre 80 y 150°C.

Mientras que los 200 kilos de materia citada se trabajan en la mezcladora rápida superior, en caliente, en una mezcladora-enfriadora o cuba inferior se introducen 320 kilos de  
30



resinas adicionales y coadyuvantes, como estabilizantes, lubricantes y cargas si son necesarias, todos en estado sólido.

5 Cuando el polvo de la cuba superior (mezcladora rápida) que constituye la primera mezcla, alcanza la temperatura óptima, se vierte en la cuba inferior (mezcladora enfriadora) que contiene la segunda mezcla de 320 kilos, y se obtiene una mezcla final que, para 520 kilos de mezcla maestra perfectamente fluida, solo habrá necesidad 15 minutos de tratamiento. Es un tiempo notablemente corto, debido a la dispersión rápida de las calorías de la primera mezcla en caliente (200 kilos) al contacto con la masa importante (320 kilos) del polvo frío de la segunda mezcla.

10 Se ve así que durante el tiempo de referencia de 15 minutos, necesario para la preparación de 200 kilos de compuesto completo, según el procedimiento clásico a base de polvo seco, se pueden preparar de 170 a 520 kilos de mezcla maestra que corresponden a un compuesto completo de 850 a 2600 kilos, compuesto que se realiza sin pérdida de tiempo al operar en el momento de reciclado de los productos triturados en la máquina de moldeo.

20 Es evidente que las resinas de base empleadas en estas diferentes operaciones, no han sufrido ningún calentamiento previo, y pueden tener una pequeña humedad que, no obstante, podría dar lugar a burbujas en los objetos fabricados, ello exclusivamente en máquinas que no contengan zona de desgasificación. Es, pues, indispensable, que antes de ser vertida en la tolva de la máquina, la mezcla final pase por un pequeño aparato, constituido, por ejemplo, por una cubierta caldeadora por resistencias eléctricas procedentes

25

30 de un regulador termostático con un mando accionado por un



moto-variador calculado según el trabajo de la máquina que realiza el artículo final.

5 Se han hecho ensayos comparativos sobre diversos materiales de control industrial, entre artículos fabricados por el método de esta invención, y otros sistemas clásicos de polvo seco.

10 A título de ejemplo, se han fabricado botellas de 1,5 litros en material plástico, por extrusión-soplado. Por un lado, se han hecho botellas mediante el sistema clásico de polvo seco, con un peso de 53 gramos cada una; por otro lado, se han fabricado botellas según la presente invención, que han dado un peso de 47 gramos (6 gramos de ahorro).

15 Pese a esta diferencia de peso, se ha comprobado que los ensayos de prueba a la caída daban resultados idénticos. Incluso, después de haber llenado las botellas con agua y haberlas sometido a presión creciente, por medio de un manómetro, se ha comprobado en los dos casos iguales signos de presión, del orden de 35 a 40 bares, a partir de los cuales aparecen los primeros síntomas de deformación.

20 - Ejemplo de aplicación del sistema según la invención para la fabricación de una composición impermeable al gas y a los vapores, destinada a la fabricación de objetos impermeables, sobre todo botellas para bebidas gaseosas o sensibles a la oxidación.

25 Para hacer que la composición sea impermeable al gas y a los vapores, se hace la fórmula siguiente para la mezcla madre:

- copolímero cloruro de polivinilo-
- cloruro de polivinilideno 0 a 30 partes
- 30 - Anti-choque 5 a 10 "



	- estabilizante estaño	0 a 1,5 partes
	- estabilizantes orgánicos sólidos o líquidos	0 a 1 "
	- lubricante	0 a 2 "
5	- jabón metálico	0 a 1 "
	- ayuda a la entrada en máquina	1 a 5 "
	- antioxidante	0 a 0,5 "
	- quelante	0 a 0,4 "
	- aceite epoxidado	0 a 0,5 "
10	- sílice	0 a 2 "

En este caso se aplica el procedimiento de fabricación sobre resina adicional, propiamente indicada en ausencia de cloruro de polivinilo.

Se han fabricado botellas con la fórmula antedicha y se las ha sometido a ensayos de permeabilidad al gas carbónico, a 25°C, bajo presión isostática con un permeabilizante del tipo "lissy". Las botellas sometidas a los ensayos tenían un grosor medio de 700 micrones.

La permeabilidad excesivamente débil no ha podido notarse hasta que ha demostrado ser inferior a 3 mililitros por metro cuadrado/24 horas, que constituye el límite inferior del aparato. Las botellas fabricadas así pueden ser de matiz claro y muy transparentes.

En el caso de incorporación de sílice coloidal, una mezcla maestra compuesta de anti-choque, aceite epoxidado, estabilizante (calcio-cinc) Ca/Zn, estabilizantes orgánicos, lubricantes a base de alcohol C16, C18, lubricantes internos, lubricantes externos, ayuda en el paso a máquina, incorporándose se la sílice coloidal a razón de 0,05 a 0,2 partes en peso, con esta mezcla maestra se han realizado botellas de cloruro



de polivinilo con las que se han efectuado ensayos de permeabilidad al gas mediante aparatos normalizados del tipo "lissy".

Los resultados de estos ensayos comparativos han sido como sigue:

- 5           - Para botellas fabricadas con fórmulas corrientes, la permeabilidad varía de 0,2 a 0,4 mililitros hora por botella.
- Para botellas fabricadas según el procedimiento de esta invención, con el aditamento de sílice coloidal, la permeabilidad medida variaba entre 0,1 y 0,15 mililitros hora por
- 10           botella.

          En este procedimiento, se utiliza con preferencia sílice coloidal caracterizada por una granulometría de 5 milimicras a 100 milimicras, de superficie específica de 300 a 400 m<sup>2</sup> por gramo, con un contenido de 80 a 99,8 % de sílice pura.

15

- N O T A -

          Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas,

20           son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a dos Solicitudes de Patente, presentadas en Francia con fechas y números siguientes: 8 de marzo de 1973, nº PV. 73.08347 y, 8 de marzo de 1973, nº PV.

25           73.08348, acogiéndose por lo 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 Invención por 20 años en España, sobre:

          PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA MEZCLA MADRE PARA UNA

30           COMPOSICION EN POLVO A BASE DE CLORURO DE POLIVINILO; caracte



rizándose por lo siguiente:

5           1ª.- Procedimiento para la obtención de una mezcla madre para una composición en polvo a base de cloruro de polivinilo, o uno de sus copolímeros, susceptible de ser trabajada después de calentamiento, sobre todo por moldeo, estando destinada esta mezcla madre a ser añadida en frío, en el momento de entrar en máquina, al cloruro de polivinilo virgen, y/o desechos de fabricación de objetos en cloruro de polivinilo, triturados; caracterizado porque en una mezcladora rápida y en caliente, se prepara un primer constituyente formado por una mezcla de una cantidad de cloruro de polivinilo o, por lo menos, una resina adicional tal como resina anti-choque, resina impermeabilizante o barrera, resina llamada auxiliar de procesado, o que facilita la entrada en máquina, 10 resina polímera con una función estabilizante entre el cloruro de polivinilo y las otras resinas, y de coadyuvantes que serán absorbidos en caliente por el cloruro de polivinilo o las resinas adicionales, siendo siempre inferior la cantidad de resina de cloruro de polivinilo, cuando está presente en la mezcla, a la de resinas adicionales introducidas después; y porque, después de un periodo de tiempo suficiente para la obtención de la absorción total de los coadyuvantes líquidos en la o en las resinas del primer constituyente, se vierte este primer constituyente en una segunda mezcladora en frío, 15 que contiene ya o que recibe entonces un segundo constituyente que contiene resinas adicionales y/o coadyuvantes secos mezclados en frío, con vistas a conseguir una disipación rápida de las calorías y una buena mezcla final de la totalidad que formará, después de enfriarse, la mezcla maestra.

20           2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-





5 rizado porque mientras se prepara la mezcla en caliente que forma el primer constituyente, en un segundo mezclador en frío se mezcla y enfría el precedente primer constituyente, vertido del mezclador en caliente, con el segundo constituyente, para obtener un ciclo operativo rápido simultaneo de las operaciones en los dos mezcladores.

10 3ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la mezcla resina virgenmezcla madre, se somete en el momento de la fabricación de los objetos, a un precalentamiento destinado a eliminar los restos de gas ocluido o de humedad.

15 4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque para la fabricación de una composición a base de cloruro de polivinilo, impermeable al gas y a los vapores, destinada a la fabricación de objetos, láminas o películas impermeables, tal como botellas destinadas a contener bebidas gaseosas o sensibles a la oxidación; se incorpora sílice a la mezcla maestra.

20 5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque para la fabricación de una composición a base de cloruro de polivinilo, impermeable al gas y a los vapores, destinada a la fabricación de objetos, láminas o películas impermeables, tal como botellas que deban contener bebidas gaseosas o sensibles a la oxidación, se incorpora a la mezcla madre un copolímero de cloruro de polivinilideno.

25





6ª.- Procedimiento para la obtención de una mezcla madre para una composición en polvo a base de cloruro de polivinilo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5

Esta Memoria consta de 15 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

15 JUN. 1974

Madrid

GUY EMERY.

L. GONZALEZ AGUILO Y WODET  
p. Firmador: L. Guala Fernández

