



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

(10) ES	(11) NUMERO 437.125	(19) A I
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 28-4-1975	

A1 437125 770501 C08L 27/06

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO 465.403	29-4-1974	Estados Unidos

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION

UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION DE CLORURO DE POLIVINILO.

CONFIRMADA
12 ENE. 1977

(71) SOLICITANTE (S)

HOOKER CHEMICALS & PLASTICS CORPORATION

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Niagara Falls, New York, ESTADOS UNIDOS

(72) INVENTOR (ES)

Axel W. Tybus y Leonard A. Fabrizio ambos de nacionalidad estado-unidense.

(73) TITULAR (ES)

X

(74) REPRESENTANTE

D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

BAD ORIGINAL

RESUMEN DE LA EXPOSICION

1 Una composición de cloruro de polivinilo que contiene
por 100 partes en peso de cloruro de polivinilo, aproxima-
damente 7,5 a 8,5 partes de plastificante de cloruro de po-
5 livinilo, aproximadamente 10 a 14 partes de un moderador
de impacto, aproximadamente 1,5 a 2,1 partes de un mejora-
dor de procesado, y aproximadamente 1,25 a 2 partes de por
lo menos un lubricante. La composición se estabiliza prefe-
riblemente con un total de aproximadamente 6 y 9 partes de
10 estabilizador y combinación generadora de estabilizador. La
composición es moldeable a temperaturas por encima de apro-
ximadamente 54,4°C y es un sólido que conserva la forma a
la temperatura ambiente.

15 Esta invención proporciona composiciones de cloruro
de polivinilo que tienen propiedades estimables.

MATERIA OBJETO DE LA INVENCIÓN

20 La presente invención proporciona composiciones de
cloruro de polivinilo perfeccionadas que contienen 7,5 a
8,5 (preferible aproximadamente 8) partes de un plastifi-
cante por 100 partes de cloruro de polivinilo, aproximada-
mente 10 a 14 partes de un modificador de impacto y aproxi-
madamente 1,5 a 2 partes de un mejorador de procesado. Las
composiciones también contienen aproximadamente 1,25 a 2
partes de lubricantes y aproximadamente 6 a 9 partes de
25 estabilizadores y generadores de estabilizadores de cloruro
de polivinilo, que preferentemente constan de aproximadamen-
te 0,8 a 1,1 partes de estabilizador y aproximadamente 5 a
8 partes de generador de estabilizador. Los estabilizadores
y generadores de estabilizadores están preferiblemente en
30 cantidad de aproximadamente 6 a 7,5 partes. Las composicio-

1 nes normalmente también contienen pigmentos en una cantidad de aproximadamente 5 partes. Todas las proporciones precedentes se expresan por 100 partes en peso de cloruro de polivinilo.

5 El cloruro de polivinilo es preferentemente un polímero que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 20.000 a 23.000.

10 Los plastificantes son los utilizados para resinas de cloruro de polivinilo. Los plastificantes preferibles son los ftalatos, por ejemplo, ftalato de di-(2-etilhexilo) también comúnmente conocido como ftalato de dioctilo, y otros ftalatos tales como el ftalato de dibutilo, ftalato de butil decilo, y similares. El ftalato de di-(2-etilhexilo) es particularmente preferido. Otros plastificantes útiles son fosfatos tales como fosfato de tri-2-etilhexilo, fosfato de tricresilo; los adipatos, por ejemplo, adipato de dibutilo, adipato de dihexilo, adipato de dioctilo; y los correspondientes sebacatos, y similares. Las composiciones preferidas contienen ftalato de di-(2-etilhexilo), preferiblemente en cantidad de aproximadamente 8 partes, por 20 100 partes de cloruro de polivinilo.

Los moderadores de impacto son polímeros del tipo metacrilato de metilo-butadienestireno, y polímeros del tipo del acrilonitrilo-butadienestireno; el primero es el preferido.

25 Los moderadores de impacto se emplean preferiblemente en cantidad de 12 partes.

Los mejoradores de procesado del cloruro de polivinilo se utilizan en cantidad entre aproximadamente 1,5 y 2,1 partes, y preferiblemente en cantidad de aproximadamente 30 1,8 partes. El mejorador de procesado preferible es un poli-

1 mero del tipo acrílico, tal como los comercializados con
las denominaciones comerciales Rohm & Haas K-120 N y Kana-
gafuchi PA20.

5 Los estabilizadores son los conocidos para estabili-
zar el cloruro de polivinilo contra la degradación por el
calor y por la luz. Estos incluyen las sales metálicas de
ácidos grasos y especialmente las de calcio, cinc, estaño,
bario y magnesio, y los compuestos di-organoestánnicos. Los
10 estabilizadores preferidos son los autorizados para utili-
zar en aplicaciones de envasado de alimentos por la Food
and Drug Administration e incluye los estearatos y ciertos
compuestos dioctílicos del estaño (IV) entre los que están
el estannobis-isooctilmercaptoacetato de dioctilo, y simi-
lares. La combinación de estabilizadores preferida consta
15 de estearato cálcico, estearato cincico, y estearato estan-
noso. La cantidad de combinación de los tres estabilizado-
res citados está entre aproximadamente 0,8 a 1,1 partes. La
cantidad preferida de dichos estabilizadores es aproxima-
damente 1 parte por 100 partes de cloruro de polivinilo.

20 Los generadores de estabilizadores de cloruro de poli-
vinilo incluyen fosfitos, aceites epoxidados, y alcohol po-
livinílico. Son preferidos los fosfitos de di- y tri-(nonil-
fenil), los aceites epoxidados (especialmente el aceite de
soja epoxidado), y el alcohol polivinílico. Los generadores
25 de estabilizadores están preferiblemente en cantidad de a-
proximadamente 5 y 6,5 partes.

30 Estas composiciones de cloruro de polivinilo son ap-
tas para ser moldeadas en material en hojas (como se descri-
be mas adelante), por ejemplo, hojas plásticas entre 1,3 y
3 mm de espesor, que tienen las siguientes propiedades: una

1 resistencia a la tensión en el límite plástico entre 140
y 700 atmósferas y alargamiento en el límite plástico entre
3 y 30%, una resistencia a la flexión entre 210 y 980 at-
mósferas, un módulo de flexión entre aproximadamente $0,35 \times$
5 10^4 y 5×10^4 atmósferas, un muescado Izod entre 0,016 Kgm
por cm y 1,6 Kgm por cm, una dureza Rockwell entre 15 en la
escala R y 55 en la escala D, y un punto de reblandecimien-
to de Vicat entre 60°C y 80°C.

Las mezclas de homopolímero de cloruro de polivinilo
10 y copolímeros moderadores de impacto son materiales relati-
vamente difíciles de procesar mediante las técnicas conven-
cionales de procesado, incluyendo la molienda y calandrado
y extrusión. Se proporcionan lubricantes de cloruro de poli-
vinilo en cantidades de aproximadamente 1,25 a 2 partes y
15 preferiblemente aproximadamente 1,5 partes. Lubricantes de
cloruro de polivinilo conocidos son aceite mineral, ácidos
grasos, ceras sintéticas de los tipos de amidas y ésteres
grasos, estearato de octilo, estearato cálcico, los corres-
pondientes citratos y ésteres de citratos, especialmente
20 los ésteres de citratos medios, por ejemplo, ácidos carbo-
xílicos que comienzan en aproximadamente 10 átomos de car-
bono y de cadena larga. Los ésteres glicéridos y especial-
mente los de ácidos carboxílicos saturados y no saturados
medios y de cadena larga y los ácidos carboxílicos hidro-
25 genados medios y de cadena larga son lubricantes útiles. Al-
gunos de estos lubricantes conocidos y particularmente los
estearatos y ésteres de citratos también tienen efecto es-
tabilizante y por ello son preferidos para por lo menos una
parte del contenido de lubricantes de la composición. Los
30 lubricantes preferidos son los citratos, glicéridos, y áci-

1 dos carboxílicos no saturados hidrogenados.

5 Otros materiales útiles y convencionales utilizados en las composiciones plásticas de polivinilo, tales como estabilizadores frente a la luz ultravioleta, agentes colorantes, pigmentos y similares, también se pueden utilizar. La cantidad de tales productos y particularmente los pigmentos es de hasta aproximadamente 5 partes y preferiblemente son de aproximadamente 2,5 a 3,5 partes. El dióxido de titanio y varios colorantes orgánicos se emplean a menudo como pigmentos. Los pigmentos no son necesarios cuando el color no es importante o se desean plásticos incoloros (transparentes).

10

15 A continuación se dan las composiciones preferidas de la presente invención juntamente con una composición ejemplificada:

Componentes	Intervalo preferido (partes)	Composición preferida (partes)
Resina homopolímero de PVC (20.000-23.000)	100	100
20 Moderador de impacto (polímero metacrilato de metilo-butadieno-estireno)	10-14	12,0
Mejorador de procesado (tipo acrílico)	1,5-2,1	1,8
Lubricante		
mezcla de monoglicérido olefínico y oleina hidrogenada	1-1,5	1,25
25 Citrato de triestearilo	0,25-0,35	0,3
Plastificante (ftalato de di-2-etilhexilo)	7,5-8,5	8,0
Generadores de estabilizantes		
aceite de soja epoxidado	4-6	5,0
fosfito mixto de di- y trinonilfenilo	1,25-1,75	1,5
30	(continua...)	

1	alcohol polivinílico	0,05-0,08	0,0675
	Estabilizadores		
	estearato cálcico	0,24-0,30	0,27
	estearato estannoso	0,37-0,43	0,40
5	estearato de cinc	0,28-0,34	0,31
	Pigmentos	2,5-3,5	
	TiO ₂ del tipo rutilo		3,25
	Rojo Hosterperm		0,0054
	Naranja Indofast		0,0135
10	* Terpolímero de injerto de metacrilato de metilo y polímero butadieno-estireno.		

15 La invención se ilustra en el ejemplo siguiente. Todas las partes y porcentajes detallados a través de esta especificación y de las reivindicaciones son en peso, a menos que se indique de otro modo.

20 Se prepara una composición de cloruro de polivinilo que tiene la composición ejemplificada en la columna de la derecha de la tabla precedente. La resina de cloruro de polivinilo y una mezcla de los tres estabilizadores se transfiere poco a poco a un mezclador del tipo Henschel, mientras que el mezclador se está agitando. La resina y los estabilizadores se añaden en proporciones aproximadamente correspondientes a sus proporciones respectivas en la composición ejemplificada en la tabla. Cuando se ha añadido y mezclado
25 la cantidad total deseada de la resina y de los estabilizadores, se añaden las proporciones correspondientes de los restantes ingredientes mientras dura la agitación para obtener una mezcla homogénea. A continuación la mezcla homogénea se alimenta a una budinadora y se somete a extrusión
30 en forma de un sólido cilíndrico y se corta en pequeños tro-

1 citos de 3,18 mm x 4,76 mm. A continuación los trocitos se
utilizan para obtener material en láminas mediante extru-
sión en forma de un material en forma de cuerda de aproxi-
madamente 12,7 a 76,2 mm de diámetro que luego se muele en
5 rodillos y calandra en láminas de aproximadamente 0,38-0,51
mm de espesor. Las secciones de tales láminas se laminan
juntas en una prensa con un troquel caliente para obtener
láminas de aproximadamente 2-2,3 mm de espesor.

10 Muestras de la citada lámina plástica de aproximada-
mente 2 mm de espesor se ensayan y determina que tengan una
resistencia a la tensión media en el límite plástico de a-
proximadamente 529 atmósferas y en la rotura de aproxima-
damente 266 atmósferas (ASTM D-638). El porcentaje de alar-
gamiento medio en el límite plástico es aproximadamente 5%
15 y el porcentaje de alargamiento medio en la rotura es 14,2%.
La resistencia a la flexión media es $0,76 \times 10^3$ atmósferas
y el módulo de flexión es $0,29 \times 10^5$ atmósferas (ASTM D-790).

20 Esto aporta una combinación de propiedades físicas
del material en láminas singularmente adecuado para apara-
tos ortopédicos.

25 El punto de reblandecimiento de Vicat (ASTM D-1525-70)
de la lámina plástica anteriormente citada es 73°C (siendo
1° la precisión normal del procedimiento de ensayo). Este
es una penetración de 0,13 mm a 58°C hasta una penetración
de 1,02 mm a 73°C .

30 Cuando se enfría al aire desde 85°C, la citada lámina
de aproximadamente 2 mm de espesor exhibe la relación entre
tiempo de enfriamiento y dureza Shore D y temperatura que
se indica en la tabla siguiente:

	<u>Tiempo (minutos)</u>	<u>Temperatura (°C)</u>	<u>Dureza Shore D</u>
1	0	85	--
	1	71	33
	2	61	48
5	3	53	62
	4	48	67,5

Los límites relativamente estrechos para los distintos componentes de la composición de polivinilo de la presente invención están determinados por las exigencias algunas veces contradictorias de los materiales necesarios para obtener las propiedades físicas deseadas y también necesarios para permitir un procesado en la forma deseada.

Las composiciones plásticas de esta invención son particularmente útiles en la fabricación de aparatos ortopédicos como se expone en la solicitud resumen de ELMER ARLUCK, Serie Nº 465.404, registrada el 29 de Abril de 1974, la exposición de la cual se incorpora aquí como referencia.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de una composición de cloruro de polivinilo que es moldeable a temperaturas por encima de aproximadamente 54,5°C y es un sólido que conserva la forma a la temperatura ambiente, que consta de

100 partes en peso de cloruro de polivinilo,
aproximadamente 7,5 a 8,5 partes de un plastificante del cloruro de polivinilo,

aproximadamente 10 a 14 partes de un moderador de impacto elegido del grupo que consta de polímero de metacri-

1 lato de metilo-butadieno-estireno y de polímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno,

aproximadamente 1,5 a 2,1 partes de un mejorador de procesado de cloruro de polivinilo,

5 aproximadamente 1,25 a 2 partes de un lubricante por lo menos de un cloruro de polivinilo,

aproximadamente 0,8 a 1,1 partes de un estabilizador por lo menos de cloruro de polivinilo, y

10 aproximadamente 5 a 8 partes de por lo menos un compuesto generador de estabilizador de cloruro de polivinilo y, opcionalmente, hasta aproximadamente 5% de pigmentos y otros mejoradores del polivinilo, cuyo procedimiento se caracteriza porque consiste en:

15 a) transferir poco a poco a un mezclador mientras este se agita; la resina de cloruro de polivinilo y los otros ingredientes de la mezcla en las correspondientes proporciones;

b) alimentar la mezcla homogénea obtenida en la etapa anterior a una budinadora y someterla a extrusión.

20 2. Un procedimiento según la reivindicación 1 en que la composición consta de aproximadamente 8 partes de dicho plastificante, aproximadamente 12 partes de dicho moderador de impacto, aproximadamente 1,8 partes de dicho mejorador de procesado, aproximadamente 1,5 partes de dicho lubricante, aproximadamente una parte de dicho estabilizador, aproximadamente 5,5 a 6,5 partes de dicho generador de estabilizador y aproximadamente 2,5 a 3,5 partes de pigmento.

25 3. Un procedimiento según la reivindicación 2, en que

30 dicho plastificante es un plastificante de ftalato

1

dicho mejorador de procesado es un mejorador de procesado del tipo acrílico,

5

dicho lubricante es por lo menos un lubricante elegido del grupo que consta de glicéridos, citratos y ácidos carboxílicos no saturados medios y de cadena larga hidrogenados,

10

dicho estabilizador de cloruro de polivinilo es por lo menos un estabilizador de estearato metálico, y

dicho compuesto generador de estabilizador es por lo menos un compuesto elegido del grupo que consta de fosfitos, aceites epoxidados y alcohol polivinílico.

15

4. Un procedimiento según la reivindicación 3 en que la composición contiene como estabilizadores estearatos metálicos, el estearato cálcico, estearato estannoso y estearato cincico; y que contiene como generador de estabilizadores aceite de soja epoxidado, fosfito mixto de di- y trinilfenilo y alcohol polivinílico.

20

5. Un procedimiento según la reivindicación 1 en que dicho cloruro de polivinilo tiene un peso molecular medio entre aproximadamente 20.000 y 23.000.

25

6. Un procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque dicho sólido que conserva la forma a la temperatura ambiente consta además esencialmente de

aproximadamente 1 a 1,5 partes de una mezcla de monoglicéridos oleofínicos con oleinas hidrogenadas como lubricante y aproximadamente 0,25 a 0,35 partes de lubricante de citrato de triestearilo,

30

aproximadamente 1,5 a 2,1 partes de un mejorador de procesado del tipo acrílico,

aproximadamente 0,24 a 0,3 partes de estearato cálcico,

1 aproximadamente 0,37 a 0,43 partes de estearato estannoso y aproximadamente 0,28 a 0,34 partes de estearato cálcico como estabilizadores,

5 aproximadamente 4 a 6 partes de aceite de soja epoxidado, aproximadamente 1,25 a 1,75 partes de fosfito mixto de di- y trinonilfenilo y aproximadamente 0,05 a 0,08 partes de alcohol polivinílico como generadores de estabilizadores, y

aproximadamente 2,5 a 3,5 partes de pigmentos.

10 7. Un procedimiento según la reivindicación 1, en que la composición consta además esencialmente de


aproximadamente 8 partes de ftalato de di-(2-etilhexilo)

aproximadamente 12 partes de moderador de impacto de polímero de metacrilato de metilo-butadieno-estireno,

15 aproximadamente 1,25 partes de una mezcla de monoglicéridos olefinicos con una oleina hidrogenada como lubricante y aproximadamente 0,3 partes de lubricante de citrato de triestearilo,

20 aproximadamente 1,8 partes de un mejorador de procesado del tipo acrílico.

aproximadamente 0,27 partes de estearato cálcico, aproximadamente 0,4 partes de estearato estannoso y aproximadamente 0,31 partes de estearato cálcico como estabilizadores,

25  aproximadamente 5 partes de aceite de soja epoxidado, aproximadamente 1,5 partes de fosfito mixto de di- y trinonilfenilo, y aproximadamente 0,0675 partes de alcohol polivinílico, como generadores de estabilizadores, y

30 aproximadamente 2,5 a 3,5 partes de pigmentos.

1

8. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita por:
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICIÓN DE CLORURO DE POLIVINILO.

5

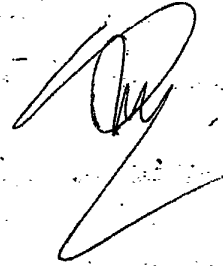
Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de trece páginas mecanografiadas.

10

Madrid, 28 de Abril de 1975

BERNARDO UNGRIA

P.P.



15

20

25

30