

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial

Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.



ESPAÑA

(11) NUMERO	472.885
(21)	
(22) FECHA DE PRESENTACION	28-8-1978

(10) A1

78 FEB. 1979

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
77/26780	29-8-1977	Francia

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(61) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08L;B29D;C08K	

(54) TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION PARA EXTRUSION A BASE DE POLI(CLORURO DE VINILO) RIGIDO"

(71) SOLICITANTE (ES)

SEPEREF-TMP Société pour l'Equipement des Réseaux en Canalisations de Matières Plastiques (4109 ES 1414 SP/gi)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

QUINCIEUX, 69650 SAINT GERMAIN AU MONT D'OR, Francia

(72) INVENTOR (ES)

Gilbert MOZZO y Jean Claude KURANDA

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-69.758)

jga

La invención se refiere a una composición mejorada, a base de poli(cloruro de vinilo) (PCV) rígido, especialmente para la extrusión de tubos, de perfiles y de productos similares; se refiere igualmente a los objetos configurados con tal composición.

La extrusión de tales artículos de PCV rígido puede efectuarse de manera más o menos fácil, según la composición de la preparación utilizada, que se presenta habitualmente en forma de una mezcla en polvo o granulada de los siguientes ingredientes: PCV, agentes estabilizadores, lubricantes de carácter interno o externo, cargas minerales, aditivos contra la luz ultravioleta, colorantes, agentes modificadores del comportamiento reológico, etc.

Actualmente, existen numerosas preparaciones disponibles, puestas a punto después de ensayos empíricos. Frecuentemente se ha comprobado que estas composiciones no son siempre satisfactorias y pueden conducir incluso, en algunos casos, a malos resultados, bien sea desde el punto de vista del aspecto, bien sea incluso en el plano de las propiedades mecánicas de los artículos configurados o, en fin, desde el punto de vista de la rentabilidad económica global de la operación.

Por otra parte, se conoce, según la patente francesa 2.256.930, un procedimiento de fabricación de PCV no adherente, para la fabricación de películas, hojas, etc., mediante calandrado. La composición a base de PCV objeto de la presente invención, se utiliza por el contrario para la extrusión. Además, la composición para la puesta en práctica del procedimiento de acuerdo con la patente francesa 2.256.930 antes citada, por una parte no reproduce la compo

sición de acuerdo con la invención en la proporción particular de cada uno de los constituyentes y, por otra parte, es diferente el tipo de agente estabilizador.

5 Se ha encontrado, y esto es lo que constituye el objeto de la presente invención, una nueva composición para la extrusión, a base de poli(cloruro de vinilo) rígido, económica, fácil de emplear y que proporciona excelentes resultados, tanto en el plano de las propiedades mecánicas, como en el del coste de la operación de configuración. Esta
10 composición a base de PCV, que contiene además por lo menos un agente estabilizador térmico, un agente lubricante y cargas minerales, se caracteriza porque por cada 100 partes de polímero, contiene:

15 - una cantidad comprendida entre 0,1 y 0,5 partes de una mezcla de agentes estabilizadores térmicos, constituida en una parte esencial por una sal de estaño y por una sal alcalinotérrica,

20 - una cantidad comprendida entre 1,2 y 4 partes de una mezcla de lubricantes, constituida en una parte esencial por cera de parafina y por cera de poliolefina, - y de 0,1 a 50 partes de cargas minerales.

25 Por "composición a base de poli(cloruro de vinilo)" se entienden composiciones en las que el polímero es un poli(cloruro de vinilo) homopolímero o eventualmente un copolímero. Este copolímero es el obtenido más generalmente mediante copolimerización de cloruro de vinilo con otros monómeros, que presentan un enlace etilénico polimerizable, por ejemplo etileno, ésteres acrílicos, estireno, ésteres
30 vinílicos, ácido o anhídrido maleico, ésteres maleicos. El acetato de vinilo y el cloruro de vinilideno son los más

frecuentemente utilizados. La invención se aplica en particular a los copolímeros que contienen por lo menos un 80% en peso de cloruro de vinilo. Puede ser conveniente cualquier tipo de homopolímero de cloruro de vinilo, cualquiera que sea su modo de preparación: polimerización en masa, en suspensión, en dispersión o de cualquier otro tipo, y cualquiera que sea su viscosidad intrínseca.

Las composiciones según la invención pueden contener, además, todos los coadyuvantes habitualmente utilizados, tales como agentes modificadores de la resistencia al choque, pigmentos o colorantes, agentes modificadores de la estructura, como por ejemplo agentes porógenos. A estas composiciones pueden añadirse agentes oxidantes o agentes estabilizadores contra la luz visible o ultravioleta.

Cómo: agentes estabilizadores térmicos se utiliza, según la invención, una mezcla constituida esencialmente por una sal de estaño y una sal alcalinotérrica. Esta mezcla contiene de 5 a 95% de sal de estaño, que se elige preferentemente entre las sales orgánicas de estaño, tales como los metil-estaño, butil-estaño u octil-estaño. Los otros radicales orgánicos combinados con el estaño pueden ser ésteres orgánicos exentos de azufre o, preferentemente, tioésteres. Los ésteres son habitualmente lauratos, maleatos. Los tioesteres son habitualmente octiltioglicolatos.

La mezcla de agentes estabilizadores térmicos contiene de 95 a 5% de una sal alcalinotérrica, elegida entre las sales de los ácidos alifáticos, tales como, por ejemplo, lauratos, estearatos, palmitatos, octoatos, undecilenatos, o entre las sales de los ácidos aromáticos o de los fenoles, tales como, por ejemplo, benzoatos, fenatos. Preferentemente, se utiliza

como alcalinotérreo, el calcio y, como ácido, el ácido esteárico.

5 A las concentraciones propuestas, es decir inferiores a 0,5 ppc, se ha comprobado que las concentraciones de sal de estaño inferiores al 5% conducían a resultados malos, y que las concentraciones superiores al 95%, aumentaban inutilmente el precio de venta.

10 Como lubricantes, se utiliza una mezcla de cera de parafinas y de ceras de poliolefinas. Las ceras de parafinas se caracterizan por un punto de fusión comprendido entre 72°C y 115°C. La concentración de estos productos debe estar comprendida entre 1,2 y 4 partes (ppc.) por cada 100 partes de polímero. Se ha comprobado que por debajo del 1,2% se disminuía el caudal de la operación de transformación
15 y que, más allá del 4%, se gelificaba mal. Una concentración preferida está próxima al 1,5%.

Las ceras de poliolefinas pueden ser ceras de polietileno no oxidadas u oxidadas, cuyo punto de reblandecimiento está comprendido entre 83°C y 145°C.

20 Como cargas se utilizan las cargas minerales conocidas, constituidas por óxidos de metales o por carbonatos o silicatos y, más en particular, carbonato cálcico y óxido de titanio. Las cargas minerales pueden haber recibido un tratamiento superficial. Su concentración varía de
25 0,5 a 50 ppc. preferentemente, entre 1 y 5%. Un técnico determinará estos porcentajes en función de los resultados conseguidos.

30 Las composiciones a base de PCV rígido, que contienen el PCV propiamente dicho, así como diferentes aditivos mencionados más arriba, se obtienen por mezclado en

frío o en caliente, en un mezclador rápido. Bajo el efecto mecánico del batido, la temperatura aumenta y el máximo alcanzado es función del tiempo de mezcla.

Se puede detener la operación de mezcla hacia los 40°C aproximadamente, lo que corresponde al mezclado denominado "en frío", o bien prolongar la operación hasta que se alcanza una temperatura de 110 a 120°C, lo que corresponde al mezclado denominado "en caliente". Estas composiciones pueden obtenerse indiferentemente mediante una u.
otra de estas técnicas de mezclado.

La extrusión de las composiciones a base de PCV rígido se efectúa clásicamente en extrusoras de un solo tornillo sinfín o de dos tornillos sinfín o incluso de múltiples tornillos sinfín. En los casos de las extrusoras de dos tornillos sinfín, se recomienda utilizar una temperatura media del orden de los 170°C, con un perfil de temperaturas decreciente: la primera zona de calentamiento está regulada a unos 185°C, y la última a 160°C. Estas temperaturas se dan a título indicativo y pueden ajustarse en un margen de $\pm 20^\circ\text{C}$, a fin de llegar a un nivel conveniente de potencia absorbida por la máquina, e igualmente a fin de controlar bien el nivel de gelificación del producto acabado.

La composición a base de PCV rígido según la invención, es interesante en lo que concierne a la operación de extrusión propiamente dicha y a la calidad del producto final.

En lo que concierne a la extrusión, se observa una buena regularidad de salida de la mezcla, una gran facilidad de desgasificación, una baja potencia absorbida, y la posibilidad de extruir a un caudal alto. Además, se con

prueba que se facilita la regulación de los espesores, por el hecho de una baja dispersión de estos últimos: el coeficiente de variación de espesores, medido mediante la relación de la desviación tipo a la media, se reduce sensiblemente con relación al que proporcionan las preparaciones habituales. Por este hecho, el número de intervenciones necesarias para mantener el espesor en un margen fijado de antemano, queda notablemente reducido, lo que contribuye a facilitar la extrusión. Además, se ha comprobado que estas preparaciones no entrañan un ensuciamiento de las boquillas o hileras, y que la buena estabilidad técnica de las mezclas de PCV rígido correspondiente a estas preparaciones permite una fácil recirculación de los desperdicios y, especialmente, de los recortes de iniciación.

En lo que concierne al producto acabado, se observa, además de una buena regularidad del espesor ya mencionada más arriba, que las características mecánicas son excelentes: los valores medios son altos, mientras que su dispersión es baja, especialmente para los alargamientos a la rotura, que reflejan el nivel de gelificación. Resulta por lo tanto fácil, con ayuda de estas preparaciones, respetar las normas de calidad, tanto si estas son de orden dimensional (espesor) como si son de orden mecánico (carga y alargamiento a la rotura). Se observa igualmente que estas buenas características se extienden a diferentes dimensiones del producto acabado: no es necesario ajustar las preparaciones para pasar de productos de pared delgada a productos de pared gruesa, y ello en diferentes tipos de extrusoras. La posibilidad de utilizar una sola preparación, permite simplificar los problemas de fabricación de la mezcla, así como

los de almacenamiento de reservas de dicha mezcla.

Los ejemplos de realización que siguen, dados a título indicativo y no limitativo, permiten ilustrar la composición objeto de la presente invención, de manera que hacen aparecer claramente las ventajas procuradas por dicha composición.

EJEMPLO 1. Se fabrica un tubo de PCV rígido, de diámetro interior de 112,4 mm, y de diámetro exterior de 125 mm. La extrusora utilizada es una máquina de dos tornillos sinfín, de marca KESTERMAN y de tipo 86, con temperatura graduada. La temperatura media de extrusión es de 175°C.

En un mezclador rápido, se mezclan a 110°C:

	- PCV en polvo obtenido por polimerización en masa (marca GB 1150 de Rhône Poulenc)	100 partes
15	- Estearato de calcio	0,25 partes
	- Sal de estaño (marca 17 MOK de CIBA)	0,2 partes
	- Cera de parafina (marca MC Cérésine)	1,4 partes
	- Cera de polietileno oxidada (marca AC 316) de Allied Chemical	0,2 partes
20	- Sustancias auxiliares de la operación (marca F 130 de CIBA : modificador del comportamiento reológico)	0,5 partes
	- Carbonato cálcico	1,7 partes
	- Negro de humo	0,04 partes

El caudal alcanzado es de 180 kg/hora para un aspecto del tubo muy bueno y, especialmente, un coeficiente de variación de espesores de 3,9%.

El alargamiento a la rotura de las probetas de ensayo obtenidas a partir del tubo extruido, es igual a un 150%. La carga en el umbral de salida alcanza 510 decan/cm².

Estas medidas se efectúan según la norma NF T 54026.

EJEMPLO 2. Se extruye en una máquina de la marca KRAUSSMAFFET y de tipo KMD 90, un tubo de dimensiones 98,8 - 110 mm, utilizando la misma composición y las mismas condiciones que en el Ejemplo 1.

El caudal alcanzado es igual a 295 kg/hora, para un tubo cuyo coeficiente de variación de espesores es igual al 2,3%.

El alargamiento a la rotura es igual al 127%.

La carga en el umbral de salida es igual a 509 decaN/cm².

EJEMPLO 3. Se extruye un tubo de gran diámetro y de relación de espesor a diámetro baja, sobre una extrusora de la marca KESTERMAN y de tipo 130. Las dimensiones del tubo preparado son de 302 x 315 mm, y la composición es la misma que anteriormente.

La extrusión se desarrolla mucho mejor que con las composiciones habituales, bien sean intensamente estabilizadas con sales de plomo, bien sean intensamente estabilizadas con estearato de calcio.

No se observa especialmente ningún atasco y ninguna dificultad de regulación de espesores.

Las propiedades mecánicas son buenas:

- carga en el umbral de salida: 511 decaN/cm²
- alargamiento a la rotura: 147%.

El coeficiente de variación de espesores es igual al 4,3%, para un caudal voluntariamente limitado a 250 kg/hora.

EJEMPLO 4. Se extruye un tubo de pequeñas dimensiones:

21 mm x 25 mm, en una máquina ANGER de tipo 80, utilizando una composición y condiciones idénticas a las del Ejemplo 1:

Se observa como en los ejemplos precedentes:

- 5 - una disminución de la potencia absorbida
- la obtención de una mejor desgasificación.

El tubo obtenido presenta un coeficiente de variación de espesores igual al 2,6%, es decir un valor notablemente más bajo que aquellos a los que conducen las composiciones habituales para el mismo caudal y que es igual al 4,6%.

Las propiedades mecánicas son elevadas, como en el caso de las otras dimensiones extruídas.

Estos ejemplos ilustran bien el hecho de que con la misma composición se obtienen productos de buena calidad, cualquiera que sea la dimensión fabricada y cualquiera que sea el tipo de extrusora utilizado.

EJEMPLO 5. Se extruye la preparación siguiente, preparada en frío:

- | | | |
|----|---|-------------|
| 20 | - PCV obtenido por polimerización en suspensión (Ekavyl SL 66, de Uginé Kuhlmann) | 100 partes |
| | - Sal de estaño (octiltioestaño) | 0,15 partes |
| | - Estearato cálcico | 0,2 partes |
| | - Cera de parafina (MC de Cérésine) | 1,2 partes |
| 25 | - Cera de polietileno (AC 6A de Allied Chemical) | 0,3 partes |
| | - Sustancias auxiliares de la operación (K 120N de Rohm y Haas) | 0,5 partes |
| | - Carbonato cálcico | 1,7 partes |
| 30 | - Negro de humo para pigmentos | 0,04 partes |

La extrusora utilizada es una KESTERMAN de tipo 107, y el diámetro extruído es de 98,8 a 110 mm.

Se observa, al igual que en el caso de la composición precedente citada en los Ejemplos 1 a 4, una
5 mejor aptitud para la extrusión que con las composiciones usuales.

El aspecto del tubo y las fluctuaciones de espesor del tubo son mejoradas igualmente.

1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa- tente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1^a.- Procedimiento para la preparación de una composición para extrusión a base de poli(cloruro de vinilo) rígido, que comprende además por lo menos un agente estabilizador térmico, un agente lubricante y cargas minerales, caracterizado porque en un mezclador rápido se mezclan con el poli(cloruro de vinilo) propiamente dicho por cada 100 partes de polímero: entre 0,1 y 0,5 partes de una mezcla de agentes estabilizadores térmicos constituida en una parte esencial por una sal de estaño y por una sal alcalino-térrea, entre 1,2 y 4 partes de una mezcla de lubricantes constituida en una parte esencial por cera de parafina y por cera de poliolefina, y de 0,1 a 50 partes de cargas minerales.

15

20

25

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque se efectúa la mezcla en frío, siendo la temperatura final de la mezcla aproximadamente 40°C.

30

3^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque se efectúa la mezcla en caliente, siendo la temperatura final de la mezcla aproximadamente 110-120°C.

1 4^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1^a a 3^a, caracterizado porque se utiliza una mezcla de agentes estabilizadores que contiene de 5 a 95% de sal de estaño y de 95 a 5% de sal alcalino-térrea.

5 5^a.- Procedimiento según la reivindicación 4^a, caracterizado porque se utiliza una sal de estaño elegida entre las sales orgánicas, tales como los metilestaños, los butilestaños y los octilestaños, substituídos por radicales éster que contienen azufre.

10 6^a.- Procedimiento según la reivindicación 4^a, caracterizado porque se utiliza como sal alcalino-térrea el estearato cálcico.

15 7^a.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 6^a, caracterizado porque se utiliza una mezcla de lubricantes que contiene por lo menos 0,1 partes de cera de poliolefina de un punto de reblandecimiento superior a 100°C.

20 8^a.- Procedimiento según la reivindicación 7^a, caracterizado porque la cera de poliolefina se escoge entre las ceras de polietileno y las ceras de polietileno oxidadas, de punto de reblandecimiento superior a 100°C.

25 9^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 8^a, caracterizado porque se utilizan cargas minerales elegidas entre los óxidos, carbonatos y silicatos metálicos.

30 10^a.- Procedimiento para la preparación de una composición para extrusión a base de poli(cloruro de vinilo) rígido.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

1

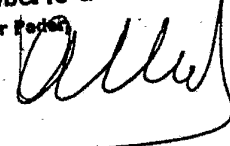
Esta Memoria consta de trece hojas escritas
a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 15. DIC. 1978

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Fedea



10

15

20

25

30

30118

JL/