



188820

30 JUL. 1949

MALA FEPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

188890

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

e n

E S P A Ñ A

por DIEZ años

a nombre de THE DOW CHEMICAL COMPANY, entidad norteamericana,
establecida en Midland, Michigan, E.U.A., por:

" UN METODO DE FABRICAR ARTICULOS CON POLIMEROS
DE CLORURO DE VINILIDENO ".-

Este invento se refiere a un método mejorado y específico de fabricar artículos útiles y fuertes a partir del polímero de cloruro de vinilideno y de sus copolímeros cristalinos.-

5

El polímero de cloruro de vinilideno es cristalino cuando se examina por métodos de difracción con rayos X.- Los



1949

188820

5 copolímeros de cloruro de vinilideno con otros materiales
polimerizables son también cristalinos en muchos casos.-
Parece esencial que, para que tal copolímero sea cristalino,
debe contener al menos una cantidad preponderante de cloruro
de vinilideno.- El límite superior de la cantidad de mate-
10 rial copolimerizable que puede incluirse sin destruir la
cristalinidad del copolímero varía un tanto con el material
copolimerizable particular empleado.- Cuando está presente
demasiado poco cloruro de vinilideno o, inversamente, dema-
15 siado compuesto copolimerizable, el copolímero deja de dar
una estructura cristalina característica cuando se examina
por métodos de rayos X.- Las composiciones cristalinas pue-
den reconocerse fácilmente por el método de difracción con
rayos X, y es a los cuerpos polímeros cristalinos a los que
se refiere el presente invento.-

20 Esta solicitud es continuación en parte de la so-
licitud anterior de los EE.UU número 347.299, presentada el
24 de Julio de 1.940 que, a su vez, era continuación en
parte de la solicitud número 211.055, presentada el 31 de
25 Mayo de 1.938, concedida como Patente número 2.233.442,
cuya patente reivindicaba los fuertes y flexibles artículos
que pueden producirse a partir de polímeros y de copolímeros
cristalinos de cloruro de vinilideno por orientación prefe-
rencial de los cristales o cristalitos.- Dicha solicitud
anterior número 211.055 estaba sin resolver al mismo tiempo
que la solicitud número 162.553 del mismo peticionario, pre-
sentada el 4 de Septiembre de 1.937, concedida luego como



28 JUN 1949

188820

Patente número 2.183.602, que reivindicaba en general ciertas de las operaciones que entran en juego en el método de la presente solicitud.-

5 Pueden obtenerse artículos útiles particularmente fuertes y flexibles, tales como fibras, filamentos, tubos, botellas, películas y cordelería, a partir de productos polímeros de cloruro de vinilideno cristalinos, por un método específico descrito en dichas solicitudes anteriores números 211.055 y 347.299.- Este método específico, que
10 constituye el invento que aquí se reivindica, consiste en esencia en las siguientes cuatro operaciones, aplicadas en el orden citado, a cualquiera de los productos polímeros cristalinos en los cuales el cloruro de vinilideno sea el ingrediente mayor y caracterizante.- El nuevo método, pues,
15 incluye calentar el material polímero cristalino a una temperatura entre su punto de ablandamiento y su temperatura de descomposición y, con preferencia, al menos 15 a 250 C. por encima de su punto de ablandamiento durante un tiempo suficiente para ablandar y fundir el polímero.- El polímero
20 fundido que con ello se ha hecho en esencia no cristalino, se conforma luego torzándolo a través de un orificio, por ejemplo, por expulsión o extrusión o por procedimientos de moldeado por inyección, para comunicarle la sección transversal y el contorno general adecuados que se deseen, es
25 decir, para hacer películas, tubos, filamentos, y artículos pre-formados, ya huecos, ya macizos, de cualquier forma



188820

deseada.- A continuación, el cuerpo conformado se enfría o temple, por ejemplo, por inmersión en un fluido frío según sale del orificio de la matriz de extrusión o por enfriamiento brusco del molde en el procedimiento de moldeo por inyección, para llevar el material polímero al estado superenfriado.- Mientras el cuerpo conformado está todavía en el estado superenfriado, es decir, antes de que haya tenido lugar la recristalización autógena, al menos una parte del cuerpo se estira suficientemente, es decir, mas del 100%, para efectuar una deformación permanente del mismo y llevar a cabo al menos una recristalización parcial del mismo. La operación de estirado puede ser suficiente para absorber en esencia la totalidad del estiramiento en frío de que es capaz sin romperse el artículo superenfriado.-

La recristalización autógena puede ocurrir en unos pocos minutos o durante el transcurso de varias semanas o meses dependiendo de (a) la composición del polímero, (b) la velocidad de enfriamiento empleada en la etapa de superenfriamiento, y (c) la temperatura a la cual se guarda el cuerpo superenfriado.- La orientación de los cristales o cristalitos en la porción estirada o en todo el cuerpo si éste es estirado en su totalidad, es usualmente paralela a la dirección de la magnitud mayor de estiramiento.- La recristalización y orientación pueden descubrirse fácilmente por exámen del artículo estirado por métodos de difracción con rayos X.-

Los artículos preparados de acuerdo con el método



188820

arriba definido de este invento son más fuertes y más útiles que lo son los artículos de igual tamaño y composición preparados por cualquiera de los métodos descritos en dicha solicitud anterior número 211.055.- Como ilustración, el
5 método aquí reivindicado produce artículos superiores a los hechos calentando el polímero, enfriando para superenfriarlo, y estirando un artículo, tal como un hilo o filamento, de la masa de material superenfriado.-

Los ejemplos siguientes ilustran la practica del
10 invento:

E J E M P L O I

Un copolímero de cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo que contiene aproximadamente 7% del último, se preparó polimerizando una mezcla de los monómeros a 40º C.,
15 en presencia de uno por ciento en peso de peróxido de benzoílo como catalizador.- El polímero se lavó con acetona, se secó, y luego se plastificó mezclando íntimamente con él, 5% en peso de fosfato tricresílico.- El copolímero plastificado se calentó a unos 180º C. (aproximadamente 25º por encima de su punto de ablandamiento) y se expulsó a través de
20 un orificio de un diámetro de aproximadamente 1.7 mm.- El filamento expulsado se hizo pasar directamente dentro de un baño de agua mantenida a 25º C. para superenfriar el polímero.- El filamento se retiró del baño mientras estaba todavía en
25 estado superenfriado y fué estirado para absorber una proporción importante del estiramiento plástico del cual era capaz sin rotura.- El cordón estirado tenía un diámetro



18.8820

2 5
de aproximadamente 1,02 mm., y una resistencia a la tracción de 13 kgs/mm².— Cuando se examinó por métodos de rayos X, el cordón estirado exhibía un diagrama de rayos X característico que indicaba orientación a lo largo del eje de las fibras.— El producto estirado tenía un punto de ablandamiento en la escala de 150 a 160° C., y era resistente al ataque por ácidos acuosos, álcalis, y disolventes orgánicos comunes.— Era tenaz y flexible y podía anudarse para hacer nudos apretados.— A partir de filamentos preparados como arriba se describe se fabricaron redes de pescar y telas bastas de filtro, comprobándose que eran muy satisfactorias para sus respectivas finalidades.

E J E M P L O I I

15 Un copolímero de cloruro de vinilideno-acetato de vinilo, preparado por polimerización conjunta a 45° C. de 85 partes en peso de cloruro vinilidénico monómero y 15 partes de acetato vinílico monómero, en presencia de 25 partes tricloroetano como agente líquido y 0.5 partes de peróxido de benzóilo como catalizador, se purificó y resultó tener un punto de ablandamiento de unos 155° C.— El copolímero se plastificó con 10% de su peso de éter di-(alfa-fenil-etilo).— El producto plastificado se expulsó a 207° C., a través de un orificio de 0.56 mm. de diámetro. 20
25 El material expulsado se enfrió rápidamente al aire a 25° C. y se estiró a la temperatura ambiente en esencia hasta el límite del cual era capaz sin rotura.— El diámetro final

REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



188820

28
del filamento estirado en frío era de 0.28 mm. y su resistencia a la tracción era de unos 40 kgs/mm².-

E J E M P L O III.

5 Un copolímero, hecho de 95 partes de cloruro de vinilideno y 5 partes de acetato de vinilo en una forma análoga a la descrita en el ejemplo II, y que contenía un plastificante en cantidad de 10%, se expulsó a unos 2000 C., a través de un orificio de 0.56 mm., se enfrió rápidamente en agua de hielo y se estiró a 250 C., bajo
10 una tensión de 0.5 kg., aplicada durante 10 minutos.- El cordón así orientado tenía una resistencia a la tracción de 30 kg/mm².-

15 Para ilustrar el efecto de condiciones diferentes en el superenfriamiento, algo del mismo copolímero se expulsó a través del mismo orificio a la misma temperatura de 2000 C.- Se dejó enfriar al aire a 300 C., y, cuando la masa hubo alcanzado la temperatura ambiente, se estiró bajo una tensión aplicada de 0.5 kg., como antes.- En este caso el cordón orientado tenía una resistencia a
20 la tracción de 16 kg/mm².-

E J E M P L O IV.

25 Un copolímero preparado a partir de una mezcla de 80 partes del monómero de cloruro de vinilideno y 20 partes del monómero de acetato de vinilo tenía un punto de ablandamiento de 1380 C.- El producto se plastificó por adición de 10% de su peso de una mezcla de esteres y éteres compatibles, de elevado punto de ebullición.- La



188820

5 a formas preliminares huecas, superenfriadas, que pueden ensancharse en direcciones múltiples por ejemplo por presión de fluido dentro de un molde, y a la preparación general de artículos en los cuales se desea tener resistencia mecánica, flexibilidad y tenacidad en, al menos, una parte del artículo.-

10 El invento se ha ilustrado con respecto a su operación sobre varios copolímeros de cloruro de vinilideno.- Es aplicable también a otros copolímeros que comprenden este material en cantidad predominante con tal de que estos copolímeros sean del tipo que exhibe cristalinidad cuando se examina por métodos de rayos X.- Además de los copolímeros de cloruro de vinilideno con cloruro de vinilo y acetato de vinilo, se han producido muchos
15 otros copolímeros que, en ciertas proporciones, tienen las características cristalinas necesarias para el empleo ventajoso de las operaciones del presente invento.- Estos copolímeros incluyen el de cloruro de vinilideno con hasta aproximadamente 12 a 15% de estiról, o hasta aproximadamente 20% o mas de cianuro de vinilo, o hasta aproximadamente 15% de los ésteres alcohólicos inferiores de ácidos acrílico o metacrílico, o aquellos otros compuestos polimerizables como el éter divinílico o el cloro-alil-cloro-acetato.-

25 Estos copolímeros se detallan solo a modo de ejemplo, por ser aplicable el invento a cualquiera y a todos los copolímeros de cloruro de vinilideno que exhiban



188820

5 cristalinidad cuando se examinen por métodos de difracción
por rayos X.- El invento es aplicable asimismo al políme-
ro de cloruro de vinilideno solo, mas especialmente cuando
este polímero está plastificado para aumentar su aptitud
para ser trabajado.- El polímero en tratamiento puede con-
10 tener plastificantes, lubricantes, o agentes para esta-
bilizar la composición contra los efectos de descomposi-
ción del calor y de la luz, si se desea, sin alterar lo
esencial reivindicado o afectar de modo adverso a los pro-
ductos obtenidos.- También pueden incluirse en la compo-
sición sometida a tratamiento aquellos otros materiales de
efecto, tales como tintes, pigmentos, cargas o abrasivos
que el uso particular del artículo acabado pueda hacer de-
seables.-

- N O T A -

15 Los puntos de invención no propia ni nueva, pero
no establecida, practicada ni divulgada en España que se
presentan para que sean objeto de la presente solicitud
de Patente de Introducción por DIEZ años, son los siguien-
tes.-

20 1.- El método de hacer artículos fuertes y



JUN. 1949

188820

flexibles a partir de un material seleccionado del grupo
consistente en el polímero de cloruro de vinilideno y
los copolímeros cristalinos del mismo, que consiste en
esencia en las operaciones de (1) calentar el material
5 polímero cristalino a una temperatura entre su punto de
ablandamiento y su temperatura de descomposición, (2)
formar el polímero ablandado, (3), enfriar el cuerpo polí-
mero formado para llevarlo a un estado superenfriado, y
luego, (4) estirar al menos una parte del polímero formado
10 superenfriado, para efectuar una deformación permanente del
mismo.-

2.- El método que incluye: fundir un material
seleccionado del grupo consistente en el polímero de clo-
ruro de vinilideno y copolímeros cristalinos del mismo;
15 formar el polímero fundido; superenfriar el cuerpo políme-
ro formado; y estirar al menos una parte del tal cuerpo
superenfriado para efectuar al menos una recristalización
parcial del mismo.-

3.- El método que incluye: fundir un material
20 seleccionado del grupo consistente en el polímero de clo-
ruro de vinilideno y copolímeros cristalinos del mismo;
formar el polímero fundido por extrusión o expulsión a
través de un orificio; superenfriar el cuerpo polímero
formado; y estirar al menos una parte de dicho cuerpo su-
25 perenfriado para efectuar al menos una recristalización
parcial del mismo.-

4.- El método que incluye; fundir un material



30

188820

seleccionado del grupo consistente en el polímero de cloruro de vinilideno y copolímeros cristalinos del mismo; formar el polímero fundido formándolo dentro de una cavidad de molde; superenfriar el cuerpo polímero formado; y estirar al menos una parte de dicho cuerpo superenfriado para efectuar al menos una recristalización parcial del mismo.-

5.- El método que incluye: fundir un material seleccionado del grupo consistente en el polímero de cloruro de vinilideno y copolímeros cristalinos del mismo; formar el polímero fundido forzándolo dentro de una cavidad de molde para producir una forma preliminar hueca; superenfriar el cuerpo polímero formado; y estirar al menos una parte de dicho cuerpo superenfriado para efectuar al menos una recristalización parcial del mismo.-

6.- Un método de fabricar artículos con polímeros de cloruro de vinilideno.-

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y para los fines que se han especificado.-

La presente Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.-

Madrid,

30 JUL 1949

Alberto de Ezaburu
Por Poder