



PATENTE DE INVENCION

254440

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA REVESTIR EL POLIESTIRENO"

-----  
Solicitante: FINAPLAX, S.A. HOLDING, de nacionalidad  
Luxemburguesa, residente en LUXEMBURGO,  
Gran Ducado de Luxemburgo, 103 Grand Rue.

Inventor : Mr. Howard A. Scoop, de nacionalidad norteamericana, residente en 24 William Circle,  
Suffield, Conneticut, County of Hartford, USA.

-----  
La presente invención se refiere al poliestireno y, muy particularmente a las composiciones que sirven de revestimiento para el poliestireno, los métodos de aplicación de estas composiciones y los soportes de poliestireno así  
5 revestidos.

La relativa facilidad con la que el poliestireno, tanto bien orientado como no-orientado, puede polimerizarse y moldearse, al mismo tiempo que sus numerosas propiedades útiles,

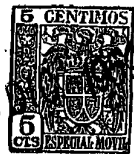


10 presentan al poliestireno como muy conveniente para un gran número de aplicaciones. La transparencia el lustre y la resistencia del poliestireno orientado hacen apropiada su utilización para películas u hojas de embalaje así como para formar objetos de constitución pesada, rígida. Aunque el poliestireno orientado sea un polímero resistente, su superficie es sin embargo fácilmente perjudicable, empañado, es muy susceptible a la acción de los disolventes orgánicos y, además, es permeable a numerosos gases y al vapor de agua. Por consecuencia, para utilizar completamente las posibilidades del poliestireno, es necesario aplicar revestimientos de otras sustancias polímeras que suprimen los defectos del poliestireno. De preferencia, el revestimiento aplicado debe ser transparente de tal suerte que la limpidez y el aspecto de la superficie del poliestireno no sean modificados.

25 Los ensayos para revestir el poliestireno han encontrado diversos obstáculos. Un obstáculo importante ha sido la ausencia de adherencia de las composiciones de revestimiento sobre el poliestireno. Los revestimientos tienen una tendencia a ser, bien completamente no-adherentes, bien a no adherirse más que por algunos puntos al poliestireno. Además, las superficies del poliestireno están expuestas a los agrietamientos que destruyen el buen aspecto del artículo revestido. Los esfuerzos para obtener la adherencia de un revestimiento a la vez que se evitan las resquebrajaduras de la superficie del poliestireno, deben igualmente evitar la destrucción de la transparencia de dicho revestimiento. Por otra parte, los métodos de revestimiento deben ser económicos y adaptarse fácilmente a los métodos de tratamiento rápido.

35 Por consecuencia, uno de los objetos principales de la

254440



presente invención es el de prever revestimientos de polies-  
40 tireno que le sean adherentes. Otro objeto de la invención es el  
de prever revestimientos adherentes del poliestireno que no le  
provocuen resquebrajaduras superficiales. Otro objeto más, es  
el de prever revestimientos adherentes del poliestireno que  
mejoren la resistencia a la abrasión del objeto formado en  
45 poliestireno. Otro objeto de la presente invención es el de  
prever revestimientos adherentes del poliestireno que mejoren  
la impermeabilidad del objeto a los gases y al vapor de agua  
y, resumiendo, son también objetos de la invención el obtener  
revestimientos adherentes del poliestireno que sean práctica-  
50 mente transparentes y que no anulen el lustre o la limpieza del  
poliestireno; que puedan ser aplicados de manera económica y,  
finalmente, la obtención de un poliestireno revestido que no  
presente empañamiento de la superficie.

Según la presente invención, se prevé un método de reves-  
55 timiento del poliestireno que comprende el mojado del polies-  
tireno con una emulsión acuosa que contiene:

1º. Del 15 al 40%, alrededor en peso, de una materia po-  
limera termoplástica que contenga del 58 al 98%, en pesos calcu-  
60 lados con referencia a los monómeros polimerizados, de una ma-  
teria elegida en un grupo constituido por el cloruro de vinili-  
deno, el cloruro de vinilo, el acetato de vinilo y las mezclas  
de estas sustancias, y del 2 al 42%, en pesos calculados con  
respecto a los monómeros polimerizados, de una substancia elegi-  
da en el grupo constituido por el acrilonitrilo y los esteres  
65 alcoilados de los ácidos acrílico y metacrílico así como las  
mezclas de estas sustancias; conteniendo también dicha emulsión  
del 0.004 al 0.046 % equivalentes de grupos carboxilos para 100  
partes en peso de la emulsión, estando provistos dichos grupos



70 por un ácido carboxílico elegido en el grupo constituido por los ácidos mono- y policarboxílicos saturados y no saturados que tienen aproximadamente menos de 8 átomos de carbono por molécula.

2º. Del 0'2 al 4 %, en peso, de una resina amino-aldehído de fase intermedia endurecible por calor y soluble al agua, y

75 3º. Calefacción adecuada para secar el revestimiento.

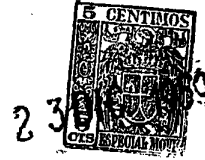
La invención cubre igualmente las superficies de poliestireno que poseen un revestimiento adherente aplicado por el método descrito anteriormente.

80 Realizando en la práctica dicha invención, se obtienen revestimientos adherentes que mejoran la resistencia del poliestireno a la abrasión, la resistencia al empañamiento, la impermeabilidad a los gases y al vapor de agua y su resistencia ante los disolventes. En la práctica, la invención produce películas y hojas que son flexibles, prácticamente transparentes y endurecibles por el calor.

85 Como en la presente invención se utilizan emulsiones acuosas, se evitan completamente los resquebrajamientos de la superficie del poliestireno, siendo muy interesante desde el punto de vista económico y se adapta fácilmente a los métodos de tratamiento rápido. Los sistemas basados en disolventes orgánicos presentan en general una tendencia pronunciada a los resquebrajamientos del poliestireno y por consecuencia, si se emplea un sistema orgánico para el revestimiento del poliestireno, frecuentemente se tiene necesidad de un disolvente complejo. Además, no solamente estas dificultades acompañan a la utilización de disolventes volátiles e inflamables sino que los sistemas de recuperación de disolvente constituyen una carga

90

95



254440

100 importante para los métodos de revestimiento rápido. Estas  
dificultades son suprimidas enteramente por la presente inven-  
ción.

Los látex de polimeros termoplásticos de las composicio-  
nes de revestimiento según la invención, tales como los copo-  
limeros de cloruro de vinilideno con el acrilonitrilo, no adhie-  
ren fácilmente al poliestireno. Se ha comprobado que los polí-  
105 meros de látex aplicados al poliestireno muestran un poder de  
adhesión muy débil y se separan fácilmente de los soportes. Los  
terpolímeros de látex del cloruro de vinilideno con el acril-  
nitrilo y de un ácido no saturado tal como el ácido acrilico  
tampoco han conseguido alcanzar una ligazón satisfactoria con  
110 el poliestireno. Igualmente, a pesar de que se han tomado me-  
didas para asegurar que los látex del cloruro de vinilideno  
mogen de manera uniforme la superficie del poliestireno, las  
películas han presentado poderes adhesivos bajos. Esto no ocu-  
rre cuando, proporciones específicas de una resina amino-alde-  
115 hido de fase intermedia, endurecible por el calor y soluble  
al agua, se incorporan a la emulsión del revestimiento en pre-  
sencia de ciertas proporciones específicas de grupos carboxi-  
los, ya que, de este modo, dichos revestimientos presentan las  
propiedades de adhesión deseadas. La modificación de las pro-  
120 porciones de resina amino-aldehido o de los grupos carboxilos  
más allá de los límites críticos, destruye la adherencia del  
revestimiento. Observando las proporciones críticas, como se  
enseña en la presente invención, se hace posible la obtención  
de composiciones de revestimiento que adhieren de manera firme  
125 al poliestireno conservando además la transparencia y la fle-  
xibilidad. Las resinas de amino-aldehido que pueden ser utili-

254440



zadas como revestimiento, según la invención, comprenden la resina urea-formaldehído, la resina melamina-formaldehído y análogos, sin que haya limitación a estos productos.

130 El constituyente polimerico termoplástico de las composiciones de revestimiento, según la presente invención, contiene del 58 al 98 %, en pesos calculados con respecto a los monómeros polimerizados, de una materia elegida en el grupo constituido por el cloruro de vinilideno, el cloruro de vinilo, el acetato de vinilo o las mezclas de estas substancias, copolimerizados con el 2 al 42 %, en pesos calculados con respecto a los monómeros polimerizados, de una materia elegida en el grupo constituido por el acrilonitrilo y los ésteres acrilicos del ácido acrílico o metacrílico que, preferentemente, tengan menos de 10 átomos de carbono en el grupo alcoilo, tales como, por ejemplo, los acrilatos o metacrilatos de metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, 2-etil, hexilo y octilo, o las mezclas de estas substancias. La materia termoplástica polimérica puede contener igualmente monómeros polimerizables suplementarios tales como los ácidos carboxilicos no saturados pero, en cada caso, los monómeros especificados anteriormente o las mezclas de los mismos, deben encontrarse presentes en cantidad comprendida entre los limites detallados. Si se desea, el constituyente termoplástico de las composiciones de revestimiento puede contener todavía no importa cuales de los plastificantes conocidos en la técnica. Dichos plastificantes comprenden, entre otros, el ftalato dibutilico, el ftalato dicaprílico, el di ( 2 etil hexil) ftalato, el metoxi etil acetil ricinoleato, los ésteres del ácido sebácico, el tricresil-fosfato y análogos. La expresión "materiales polimé-

135

140

145

150

155



254440

ricos termoplásticos" utilizada aquí, comprende el plastifi-  
cante si es que existe. Además, el plastificante no afecta  
las proporciones internas especificadas para el polímero ter-  
moplástico ya que, estas proporciones, están calculadas básán-  
dose sobre los monómeros polimerizados.

Los polímeros termoplásticos que incluyen al cloruro de  
vinilideno son particularmente recomendables para revestir el  
poliestireno. Los polímeros que comprenden el cloruro de vi-  
nilideno y acrilonitrilo, y muy particularmente los que po-  
séen al menos alrededor del 85% de cloruro de vinilideno,  
producen los revestimientos más convenientes.

Se han obtenido emulsiones prácticas de revestimiento  
cuando la materia polimérica termoplástica se encuentra pre-  
sente en cantidades que van del 15 al 40%, en peso de emulsio-  
nes de revestimiento. Una cantidad menor de materia poliméri-  
ca termoplástica produce emulsiones que son demasiado diluí-  
das mientras que, una cantidad demasiado fuerte de dicha ma-  
teria, produce emulsiones que ofrecen muy poca estabilidad.  
Las emulsiones que comprenden entre el 20 y el 35% de materia  
polimérica son las que presentan las propiedades óptimas.

Las composiciones de revestimiento según la presente in-  
vención, encierran igualmente una resina amino-aldehído de fa-  
se intermedia, endurecible por el calor y soluble en el agua,  
en cantidades que oscilan entre el 0'2 y 4% (siendo preferen-  
te entre el 0'75 y 2%) en peso con respecto al peso total de  
la emulsión. Las cantidades de resina amino-aldehído, de fa-  
se intermedia y soluble al agua, inferiores o superiores a los  
límites concretados no producen revestimientos que presenten  
una adherencia satisfactoria a la vista del poliestireno. El



185 empleo de las resinas amino-aldehido está previsto en general  
para la presente invención. Estas resinas son bien conocidas  
en la técnica y comprenden, por ejemplo, la urea-formaldehido,  
la urea-melamino-formaldehido, el anilina-formaldehido, la  
tiurea-formaldehido y la biurea-formaldehido. Otras resinas  
190 análogas producidas de los aminos y otros aldehidos quedan  
igualmente encuadrados en el marco de la invención. La urea-  
formaldehido y las resinas melamino-formaldehido se encuentran  
fácilmente en el comercio y su empleo produce revestimientos  
excelentes.

195 La tercera condición esencial de la composición de re-  
vestimiento según la presente invención, es la presencia de  
grupos carboxilos provistos por un ácido carboxílico elegido en  
un grupo compuesto por los ácidos mono- y policarboxílicos satu-  
rados y no saturados, poseyendo menos de 8 átomos de carbono  
200 por molécula, o sus mezclas. Los ácidos previstos para utiliza-  
ción en la presente invención comprenden los ácidos no satura-  
dos tales como los ácidos acrílico, maléico, fumárico, itacó-  
nico y análogos, así como los ácidos saturados tales como los  
ácidos acético, propiónico, oxálico, cítrico, adipico y aná-  
205 logos. Los ácidos son empleados en cantidades suficientes pa-  
ra dar de 0'004 a 0'48, alrededor y, de preferencia, entre  
0'007 y 0'03 equivalentes de grupos carboxilos por 100 partes  
en peso de la solución de revestimiento. A menos de observar  
los límites del contenido en carboxilo, los revestimientos no  
210 se adhieren de manera satisfactoria al poliestireno.

Mientras que el ácido que provee de los grupos carboxi-  
los puede ser incorporado como constituyente separado de la com-  
posición acuosa de revestimiento, otro ácido puede ser igual-



254440

215 mente incorporado como tercer constituyente de la materia polimérica termoplástica de revestimiento. Alternativamente, una parte del ácido carboxílico puede encontrarse presente como constituyente del polímero termoplástico y el ácido adicional (de un tipo análogo o diferente) puede encontrarse presente como constituyente separado de la emulsión acuosa.

220 Las composiciones de revestimiento preferidas comprenden una emulsión acuosa que contiene:

1) del 15 al 40% de una materia polimérica termoplástica que contiene del 58 al 98%, en peso con respecto a los monómeros polimerizados, de cloruro de vinilideno, copolimerizados con el 2 al 42%, en peso con respecto a los monómeros polimerizados, de acrilonitrilo y, al menos 0'25 % aproximadamente de un ácido carboxílico no saturado, y

2) de 0'2 a 4%, en peso, de una resina amino-aldehído endurable al calor y soluble en el agua, conteniendo dicha emulsión del 0'004 al 0'046 de equivalentes de grupos carboxilos para 100 partes en peso de la emulsión.

235 Los ácidos carboxílicos no saturados conteniendo menos de 8 átomos de carbono pueden ser incorporados en la materia polimérica termoplástica en no importa que cantidad superior al 0'25% de la materia polimérica, teniendo siempre en cuenta que las condiciones relativas a los equivalentes de grupos carboxilos sean observados en la emulsión final.

240 El ácido no saturado se emplea ventajosamente en cantidades que van del 0'25 al 5% y de preferencia del 2 al 4% de la materia polimérica termoplástica.

Las emulsiones de revestimiento particularmente convenientes son las que utilizan los ácidos itacónico, acrílico o meta-

254440

23



245 crílico como constituyente de la materia polimérica termoplástica. El ácido acrílico constituye el componente ácido más ventajoso de la materia polimérica. Cuando este ácido acrílico es utilizado en cantidades que oscilan entre el 0'9 y el 5%, en peso del polímero termoplástico, se polimeriza fácilmente con el cloruro de vinilideno y el acrilonitrilo para producir látex fluidos estables. Cuando el ácido acrílico se utiliza en proporciones que sobrepasan dichos límites, los latex resultantes tienden a ser desagradablemente inestables o muy viscosos.

255 Cuando un ácido carboxílico no saturado es polimerizado con cloruro de vinilideno y acrilonitrilo para formar la materia polimérica termoplástica de la composición de revestimiento, este ácido no solo suministra los grupos carboxilos ácidos sino que, además, mejora las características de la materia termoplástica; así, el ácido sirve para la doble función de la composición de revestimiento.

260 En la preparación del compuesto de solución de revestimiento, según la presente invención, la materia polimérica termoplástica más conveniente presenta la forma de un látex preparado recientemente o disponible comercialmente. Los latex pueden ser obtenidos por cualquiera de los procedimientos conocidos en la técnica. Las materias suplementarias de la emulsión de revestimiento final tales como el agua, una resina amino-aldehído, un ácido y un agente activo en superficie, pueden combinarse entre ellas y el látex en un orden cualquiera pero es preferible que dicho látex sea añadido a una solución en agua de las restantes materias.

270 A fin de obtener revestimientos adherentes según realización práctica de la presente invención, es necesario que el poliestireno sea mojado por la composición acuosa de revestimiento.

254440<sup>23</sup>



275 Esto puede conseguirse fácilmente tratando la superficie del poliestireno para volverla hidrófila o bien, alternativamente, incorporando un agente humectante a la solución acuosa de revestimiento. Los tratamientos apropiados para volver hidrófilo el poliestireno comprenden, por ejemplo, el poner en contacto con una llama la superficie del poliestireno, o bien con el ozono o con una solución de ácido sulfúrico y bicromato de potasio, con el ácido sulfúrico o análogos. Dichos tratamientos convierten hidrófila la superficie del poliestireno y, por otra parte, no modifican el aspecto físico de la superficie.

285 Otro método para realizar el mojado de la superficie del poliestireno consiste en la inclusión de agentes no-iónicos o aniónicos activos en superficie tales como, por ejemplo, el sulfato lauril-sódico en cantidades de al menos el 0'25 %, en peso de la composición de revestimiento en exceso con respecto a todo recubridor que pueda ser empleado en la fórmula de polimerización de la emulsión. Aunque el agente activo en superficie puede ser empleado en cualquier cantidad deseada por encima del mínimo, se ha comprobado que las cantidades superiores al 3 %, en peso de la composición de revestimiento, tienden a provocar una espuma excesiva. Aunque la utilización de un agente activo en superficie en la composición de revestimiento elimina la necesidad de tratar la superficie del poliestireno para volverla hidrófila, la composición citada, con dicho agente activo incorporado, puede ser igualmente aplicada a superficies tratadas de poliestireno.

300 El revestimiento puede ser aplicado a las superficies de poliestireno siguiendo cualquiera de las técnicas conocidas para este objeto. Por ejemplo, podrá ser aplicada haciendo pasar el objeto de poliestireno por un baño que contenga la composición de revestimiento o sea por inmersión, por pulverización,



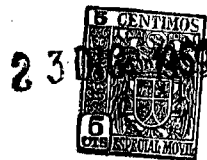
254440

305 por pintura a mano o análogos procedimientos, los cuales son bien conocidos y, por lo tanto, no se describirán.

310 De igual forma, no importa cual de los métodos de secado conocidos en la técnica pueda ser utilizado en conjunción con la presente invención. Los revestimientos pueden ser secados simplemente calentando el objeto de poliestireno revestido; las temperaturas de 165°F. han proporcionado revestimientos adherentes, no pegajosos, después de periodos de secado de 1 minuto solamente. Con periodos de secado un poco más dilatados que lleguen a alcanzar hasta media y una hora, se han obtenido igualmente excelentes revestimientos. La temperatura preferible para secar el revestimiento dependerá en gran parte de las condiciones de aplicación del proceso particular aplicado. Las temperaturas de secado más bajas necesitan, respectivamente, periodos de secado más prolongados y se obtendrá en todos los casos un revestimiento adherente. Los revestimientos secarán igualmente, bajo la forma de películas adherentes, si han sido secados a la temperatura ambiente pero el tiempo requerido para esto es excesivo.

325 La presente invención cubre igualmente los objetos fabricados comprendiendo una superficie en poliestireno que tenga un revestimiento adherente en el cual, el constituyente formador de la película consiste en:

330 1) Una materia polimérica termoplástica que contiene del 58 al 98%, con respecto a los monómeros polimerizados termoplásticos, de una materia elegida en el grupo formado por el cloruro de vinilideno, el cloruro de vinilo, el acetato de vinilo y sus mezclas, y del 2 al 42%, en peso con respecto a los monómeros polimerizados, de una materia perteneciente al grupo constituido por el acrilonitrilo y los ésteres alcoilados de ácidos acri-



254440

lico y metacrilico y sus mezclas; y

335

2) De 0'5 al 27%, en peso calculado con respecto a la materia polimérica termoplástica, de una resina amino-aldehido.

Los objetos fabricados y cubiertos por la presente invención presentan una superficie en poliestireno sobre la que va adherido un revestimiento en el cual, el constituyente formador de la película consiste en:

340

1) Una materia polimérica termoplástica que contiene del 85 al 96 %, en peso con respecto a los monómeros termoplásticos polimerizados, de cloruro de vinilideno, del 2 al 13 %, en peso con respecto a los monómeros termoplásticos polimerizados, de acrilonitrilo y del 2 al 4%, en peso con respecto a los monómeros termoplásticos polimerizados, de un ácido carboxílico no saturado elegido en el grupo formado por los ácidos acrílico, metacrílico e itacónico; y

345

350

2) Del 2'5 al 10%, en peso con respecto a la materia polimérica termoplástica, de una resina perteneciente al grupo formado por la urea-formaldehido y la melamina-formaldehido.

355

Se sobreentiende que la presente invención entre los objetos fabricados comprendiendo un poliestireno recubierto por cualquiera de los revestimientos obtenidos por el método de revestimiento descrito anteriormente. La composición de la materia que forma la película cubridora puede ser fácilmente determinada basándose sobre las proporciones de los ingredientes de la emulsión de revestimiento.

360

El procedimiento que presentamos puede ser utilizado para producir artículos rígidos en poliestireno revestido, artículos flexibles en poliestireno revestido tales como tubos y recipientes, hojas flexibles en poliestireno revestido tales como materiales de embalaje y análogos. Los objetos así produ-



254440

365

cidos tendrán una mejor resistencia a la abrasión, una aumentada impermeabilidad a los gases y al vapor de agua, una mayor resistencia a los disolventes, unas características estáticas inferiores de superficie y un empañamiento reducido de la superficie. Los revestimientos según la invención pueden ser transparentes o bien, pueden contener cualquier materia de carga, un colorante o pigmento conocidos en la técnica.

370

Mientras que el procedimiento de revestimiento, la composición de revestimiento y los objetos revestidos según la presente invención, son descritos aquí refiriéndonos muy particularmente al poliestireno, se sobreentiende que la invención cubre igualmente toda clase de soportes que contengan al menos el 70% de un poliestireno, tales como los copolímeros estireno-acrilonitrilo, copolímeros metil-estireno-acrilonitrilo y análogos.

375

380

Los modos de realización específica que siguen, se detallan solamente para describir la invención de una forma más completa, solamente a título de ejemplo y nunca deben ser interpretados como una limitación del ámbito de dicha invención.

Preparación de Polímeros.

385

Ejemplo I.- Terpolímeros que contienen cloruro de vinilideno, de acrilonitrilo y un ácido orgánico no saturado, se preparan de la siguiente manera: La cantidad de ácido orgánico no saturado indicada en la tabla I que se incluye seguidamente, ha sido disuelta en 30 partes en peso de agua y la solución ha sido completamente mezclada con 30 partes suplementarias en peso de agua conteniendo 4'9 partes en peso de sulfato lauril-sódico. Seguidamente, una solución de persulfato amónico y 30 partes de agua se mezcla con la solución de polimerización. A la mezcla así obtenida se le añaden 5'4 partes de acrilonitrilo

390



23010  
254440

mezclado con 81 - 81'9 partes de cloruro de vinilideno. Finalmente, 25 partes de agua conteniendo 0'24 partes de meta-bisulfito sódico se añaden a la solución de polimerización. La polimerización se efectúa en un recipiente mantenido en un baño de agua a una temperatura de 34°C. El recipiente se somete a rotación a una velocidad de 16 vueltas por minuto.

400 Los polimeros que contienen las cantidades especificadas anteriormente de ácido orgánico no saturado, presentan las características indicadas en la tabla I. Para establecer una comparación, el polimero A no contiene ácido orgánico no saturado y se ha obtenido partiendo de una mezcla de polimerización que contiene 405 ne 7 partes de acrilonitrilo y 82 partes de cloruro de vinilideno.

T A B L A I

	A	B	C	D
Propiedad	No-ácido	Acido itacónico (1'8 partes)	Acido acrilico (3'6 partes)	acido maléico (2'0 partes)
410 Color	gris/blanco	blanco	gris-blanco	gris-blanco
Densidad				
grs.x cm <sup>3</sup>	1'24	1'23	1'23	1'23
Tensión superficial en din x cm	80.-	54'9	48'3	59'2
415 Sólidos %	47'6	44'8	46'1	43'7
Estabilidad no modificada	12 horas	18 horas	600 horas	16 horas
Duración de la reacción, en horas	2'0	4'0	4'0	3'5
420 Dimensión aproximada de las partículas en micras	0'1 á 0'01	1	0'1 á 0'01	0'1 á 0'01



425 Las medidas físicas antedichas han sido tomadas con una temperatura del látex de  $26^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ . Las dimensiones de los granos, han sido aproximadamente determinadas sobre la base del color; las densidades han sido determinadas por medio de un hidrómetro; las tensiones superficiales han sido medidas con un tensiómetro Du Noucy y los sólidos en % han sido determinados por medio de pesadas.

430 Ejemplo II.

El método del ejemplo I ha sido repetido utilizando ácidos cítrico y adipico. Los látex producidos en presencia de las cantidades específicas de ácido, presentan las características siguientes:

435 T A B L A II

Propiedad	E Acido cítrico (0'94 partes)	F Acido adipico (1'6 partes)
Color	azul-blanco	azul-blanco
440 Densidad grs.x cm. <sup>3</sup>	1'23	1'23
Tensión superficial en dinas x cm.	61'6	59'9
Sólidos %	44'4	44'3
Estabilidad no modificada.	20 horas	16 horas
445 Duración de la reacción, en horas	7.-	2.-
Dimensión aproximada de las partículas, en micras.	1'0 á 0'1	1'0 á 0'1

Ejemplo III.

450 Le ha copolimerizado el cloruro de vinilideno, el acrilonitrilo y ácido acrílico utilizando ácidos acrílicos en las concentraciones de 0'9%, 1'79% y 5'18 %, en peso con respecto al



455 peso total del terpolímero cloruro de vinilideno-acrilnitrilo-ácido acrílico. El polímero producido empleando 0'9 % de ácido acrílico tiene una tendencia a la inestabilidad mientras que el producido empleando 5'18 % de ácido acrílico tiene la tendencia a producir un polímero muy viscoso. Las condiciones óptimas han sido alcanzadas con el polímero que contiene 1'79% de ácido acrílico.

460 Sobre la base de los ensayos anteriores se comprueba que los terpolímeros que contengan menos de 0'9 % de ácido acrílico tienden a ser inestables y los polímeros que contienen más de 5'18 % de ácido acrílico tienden a ser demasiado viscosos para poder, en la práctica, formar revestimientos.

465 Ejemplo IV

Se ha preparado un terpolímero de cloruro de vinilideno-acrilonitrilo-ácido itacónico partiendo de una solución de polimerización que contiene los siguientes elementos:

- 470 50 partes de agua  
46 partes de cloruro de vinilideno  
3 partes de acrilnitrilo  
1 parte de ácido itacónico  
1 parte de sulfato lauril-sódico  
0'1 parte de persulfato amónico  
475 0'1 parte de metabisulfito de sodio.

Ejemplo V.

480 Se ha preparado un copolímero calentando a 34°C una solución conteniendo 207'35 partes de agua, 4'5 partes de ácido itacónico, 1'2 partes de persulfato amónico y 4'9 partes de sulfato lauril-sódico. Cuando la solución ha alcanzado los 34°C, se han añadido 13'5 partes de acrilnitrilo, 204,75 partes de cloruro



de vinilideno y 0'6 partes de metabisulfito de sodio en 63'2 partes de agua. La mezcla se ha sometido al reflujo a 34°C ± 1°C durante 4 ó 5 horas, hasta que el reflujo cesa. La operación ha producido una concentración de sólidos de 44 a 50 %. El terpolímero anterior contenía cloruro de vinilideno, acrilonitrilo y ácido itacónico y es resultado de la reacción de los monómeros en la relación de 92/6/2.

Revestimiento del Poliestireno

490 Ejemplo VI.

Se ha preparado una solución de revestimiento utilizando 35 partes de látex según el ejemplo IV, 25 partes de agua y 1 parte de una solución acuosa al 40 % de resina urea-formaldehído de fase intermedia (Rohm y Haas - Uformite 467).

495 Se ha aplicado la solución sobre un poliestireno previamente tratado con una solución ácida de bicromato para convertir en hidrófila la superficie. El poliestireno revestido ha sido calentado para secar la película, la cual era límpida y presentaba una buena adhesión al poliestireno.

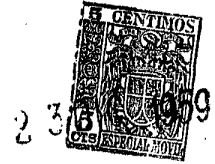
Ejemplo VII

500 Se han mezclado 56 partes de la emulsión obtenida según el ejemplo V con 43 partes de agua conteniendo una parte de la solución acuosa de resina urea-formaldehído de fase intermedia del ejemplo VI. Cuando la solución de revestimiento ha sido aplicada a una superficie de poliestireno tratada previamente con bicromato ácido, para convertirla en hidrófila, se ha producido un revestimiento límpido que adhiere bien al poliestireno.

Ejemplo VIII.

510 Se han mezclado 56 partes de las emulsiones de látex del ejemplo I con 41 partes de agua conteniendo una parte de sulfato lauril-sódico, 2'5 partes de la solución acuosa de resina urea-formaldehído del ejemplo VI y 1 parte de ácido itacónico. Las

254440



composiciones de revestimiento han sido aplicadas sobre poliestireno no tratado y el revestimiento ha sido secado, a continuación, durante una media hora, a 165° F. Las propiedades de los revestimientos en poliestireno se dan en la subsiguiente

515

T A B L A III

	A	B	C	D
Propiedad	Sin ácido	Acido itacónico	Acido acrilico	Acido maléico
Estado de los grmos.	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno
Limpidez	buena	buena	buena	buena
Adhesion	débil	mediana	buena	buena
Abrasión	buena	Buena	buena	mediana

520

El estado de los gramos y la limpidez se han determinado mediante observación visual. La resistencia a la abrasión ha sido determinada por el efecto de la acción de la uña del dedo sobre el poliestireno revestido en comparación con el poliestireno no revestido. El ensayo de adhesión consistió en separar tres bandas frescas de cinta celulósica de la superficie del poliestireno revestido.

525

530

Ejemplo IX.

Se ha repetido el ejemplo VIII, utilizando emulsiones de látex del ejemplo II. Las propiedades de los revestimiento se dan en la siguiente

T A B L A IV

	E	F
Propiedad	Acido citrico	Acido adipico
Granos	Ligeros	Ninguno
Limpidez	buena	buena
Adhesión	buena	buena
Abrasión	Buena	buena

535



254440

540 Ejemplo X.

Se ha preparado un polímero de cloruro de vinilideno-acri-  
lonitrilo-ácido acrílico en las proporciones 90/6/4, según el mé-  
todo del ejemplo I. Dicho polímero ha sido mezclado con la solu-  
ción acuosa de resina urea-formaldehído del ejemplo VI, con áci-  
do itacónico y sulfato lauril-sódico, en las proporciones indica-  
das en la tabla V en cada caso la película ha sido secada a 165°  
F. durante 30 minutos.

T A B L A V

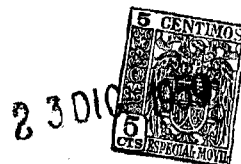
	Terpolime- ro latex	Agua uniformi- dad 467	Acido itacónico	Sulfato -sódico	Aspecto de la película	Adhesion	Abrasión	
550	40	60	0'62	0'5	0'5	limpido	buena	28 dias
	56	42	0'62	1.-	0'5	limpido	buena	28 dias
	56	42	2'5	1.-	0'5	limpido	buena	28 dias

Ejemplo XI.

Se han mezclado 56 partes del terpolímero del ejemplo V con  
42 partes de agua conteniendo 2'5 partes de la solución acuosa de  
resina urea-formaldehído del ejemplo VI y 1 parte de sulfato lauril-  
sódico. La solución ha sido aplicada sobre una superficie hidrófoba  
normal y seca. La película así producida era adherente y límpida.

Ejemplo XII

Una emulsión constituida con 42 partes de agua, 56 partes  
de látex al 50 % de sólidos de un copolímero 85/15 de cloruro de  
vinilideno-acrilonitrilo, conteniendo 20% de ftalato dibutilico  
plastificado (látex Dow Saran F 122 - A 20), 2 partes de ácido  
itacónico y 3 partes de la solución acuosa de resina urea-formal-  
dehído del ejemplo VI, y ha sido aplicada sobre una superficie de  
poliestireno que había sido tratada con una solución de ácido sul-  
fúrico y bicromato para convertirla en hidrófila. La película pre-



254440

570 sentada, después de 24 horas de maduración, una buena adhesión y era prácticamente límpida.

Ejemplo XIII.

575 Se ha preparado una emulsión de revestimiento conteniendo 39'75 partes de agua, 56 partes de un látex al 50% de sólido de un copolímero 80/15 de cloruro de vinilideno-acrilonitrilo, 580 plastificado con 20% de ftalato dibutilico, 0'25 partes de ácido itacónico y 4 partes de la solución acuosa de resina urea-formaldehído del ejemplo VI. La solución de revestimiento ha sido aplicada sobre una película de poliestireno que había sido tratada con una solución de ácido sulfúrico-bicromato para 580 convertirla en hidrófila. Después de una maduración de 24 horas, el recubrimiento presentaba una buena adhesión sobre el poliestireno y era prácticamente límpida.

Ejemplo XIV.

585 Se han mezclado, 56 partes de un látex al 50 % de sólidos de un copolímero 85/15 de cloruro de vinilideno y acrilonitrilo, plastificado con 15 a 20% de ftalato dibutilico, con 42 partes de agua conteniendo 1 parte de la solución acuosa de resina urea-formaldehído del ejemplo VI. La solución de revestimiento fué aplicada sobre una película de poliestireno cuya superficie había sido tratada con una solución de ácido sulfúrico-bicromato para convertirla en hidrófila. El revestimiento, 590 una vez secado, estaba límpido y ofrecía una buena adherencia sobre el poliestireno.

Ejemplo XV.

595 Se ha preparado una solución de revestimiento conteniendo 56 partes de un látex al 50 % de sólidos de un copolímero 85/15 de cloruro de vinilideno y acrilonitrilo conteniendo 20% de un plastificante al ftalato dibutilico (látex Dow Saran F 122-A 20)

254440



600 38 partes de agua, 2 partes de una resina melamino-formaldeido  
de fase intermedia soluble al agua (American Cyanamid Cymal  
401), 2 partes de ácido acrilico y 2 partes de sulfato lauril-  
sódico. La solución fué aplicada sobre poliestireno que previa-  
mente había sido tratado para volver su superficie hidrófila.  
Esta composición ha dado una película limpida, continua y que  
605 presenta una buena adhesión sobre el poliestireno.

Ejemplo XVI

Se ha preparado una solución de revestimiento conteniendo  
56 partes de un látex al 50% de sólidos de un polimero 85/15  
de cloruro de vinilideno (acrilonitrilo) plastificado con 20%  
610 de ftalato dibutilico (Dow Saran F 122-A 20), 36 partes de agua,  
3 partes de resina urea-formaldehido de fase intermedia solu-  
ble al agua (American Cyanamid WF 101), 3 partes de ácido acri-  
lico y 2 partes de sulfato lauril-sódico. La solución fué apli-  
cada sobre una superficie hidrófila de poliestireno y fué se-  
615 cada a 165°F durante una hora. La película así producida era  
continua y limpida y poseía una buena adhesión sobre el polies-  
tireno.

Ejemplo XVII.

Se ha preparado una solución de revestimiento conteniendo  
620 do 56 partes de un látex al 50 % de sólidos de un polimero 85/15  
de cloruro de vinilideno y acrilonitrilo, plastificado con 20%  
de ftalato dibutilico (látex Dow Saran F 122-A 20), 42 partes  
de agua, aproximadamente 0'2 partes de la resina intermedia  
urea-formaldehido del ejemplo VI y, alrededor de, 0'5 partes  
625 de ácido maléico. Se ha aplicado esta solución sobre una super-  
ficie hidrófila de poliestireno y se ha secado para producir una  
película limpida que ofrecía una buena adhesión.

254440



Ejemplo XVIII.

630 Se ha preparado una composición de revestimiento disolviendo 1 parte de ácido itacónico en 37 partes de agua y añadiendo seguidamente 1 parte de una solución al 40% de urea-formaldehido soluble en el agua, 5 partes de una solución al 40% de sulfato lauril sódico y 56 partes de un látex a 50 % de sólidos de un polimero 85/15 de cloruro de vinilideno-acrilonitrilo conteniendo 20% de un plastificante al ftalato dibutilico (Látex Dow Saran F 122-A 20). Para determinar la duración mínima de secado, el revestimiento ha sido aplicado sobre una hoja hidrófila de 2 mil. de poliestireno y se ha calentado a 160°F durante un minuto. Se observó que el revestimiento presentaba una adhesión 635 satisfactoria. Según parece, se pueden obtener periodos de secado más cortos empleando temperaturas más elevadas. 640

Ejemplo XIX.

A fin de determinar la transmisión del vapor de agua, ha sido sometida a ensayos una hoja de poliestireno revestida de un terpolimero amino-aldehido al cloruro de vinilideno-acrilonitrilo-ácido itacónico, conteniendo una emulsión según la invención. Para determinar dicha transmisión del vapor de agua, se han pesado 8 sistemas vapómetros, a copa, Twing Albert, y la mitad se han llenado con agua destilada. Muestras, formando círculos de un diámetro de 3'5 pulgadas, fueron preparadas cortándolas tanto de poliestireno revestido como del no revestido. Dichas muestras fueron insertadas sobre la parte superior de la copa con ayuda de un montaje de anillo y guarnición de caucho, todo ello de forma de obtener una junta estanca. Las copas de 650 ensayo han sido dispuestas, en posición vertical, en atmósfera mantenida a la temperatura constante de 73°F y humedad permanente del 40%. Después de 24 horas se han pesado las copas y 655

254440



660 así han sido determinados los factores de permeabilidad para dar valores en gramos para 100 pulgadas cuadradas, para 1 mil., para 24 horas.

Las muestras de poliestireno revestido no presentaban más que una media de pérdida de peso de 0'025 gramos en 24 horas. Su factor de permeabilidad era de 1'33. Por el contrario, el poliestireno no revestido se caracterizó por una media de pérdida de peso 0'107 gramos por 24 horas y un factor de permeabilidad de 4'36.

670 Puesto que, además de los específicamente descritos, pueden presentarse otros modos de realización no concretados que serán evidentes a los que conocen estas técnicas, la invención no debe ser limitada a los ejemplos antes detallados sino que, quedarán comprendidas en ella cuantas variaciones sean permitidas sin que se llegue a alterar la esencialidad del objeto.

N O T A

675 La Patente de Invención que se solicita por veinte años para España y sus Colonias, con prioridad Norteamérica de 23 de diciembre de 1.958, patente nº 782.404, deberá recaer sobre: "PROCEDIMIENTO PARA REVESTIR EL POLIESTIRENO", de acuerdo con las siguientes,

R E I V I N D I C A C I O N E S

680 1ª.- Procedimiento para revestir el poliestireno, según el cual, se moja el poliestireno con una solución acuosa que contiene del 15 al 40%, en peso, de una materia polimérica termoplástica que contiene del 58 al 98%, en peso calculado con relación a los monómeros polimerizados, de una materia elegida en el grupo constituido por el cloruro de vinilideno, el cloruro de vinilo, el acetato de vinilo y sus mezclas, y del 2 al 40 %, en peso calculado respecto a los monómeros polimerizados, de una mate-

254440<sup>2</sup>



690

ria elegida en un grupo constituido por el acrilonitrilo y los ésteres alcoilados de los ácidos acrílico y metacrílico así como sus mezclas, y del 0'2 al 4%, en peso, de una resina amino-aldehído, soluble en el agua y endurecible al calor, conteniendo dicha emulsión alrededor de 0'004 al 0'46 equivalentes de grupos carboxilos por 100 partes en peso de emulsión, y siendo proporcionados dichos grupos por un ácido carboxílico elegido en el grupo formado por los ácidos mono- y policarboxílico, saturados y no saturados, teniendo menos de 8 átomos de carbono por molécula, y calefacción para secar el revestimiento.

695

700

2ª.- Procedimiento para revestir el poliestireno, según la 1ª reivindicación, caracterizado porque la materia polimérica termo-plástica contiene del 58 al 98%, en peso, de cloruro de vinilideno.

705

3ª.- Procedimiento para revestir el poliestireno, según la 1ª reivindicación, caracterizado porque la emulsión contiene una resina amino-aldehído elegida en el grupo constituido por la urea-formaldehído y la melamina-formaldehído.

710

4ª.- Procedimiento para revestir el poliestireno, según la 1ª reivindicación, caracterizado porque el poliestireno es tratado superficialmente para convertir en hidrófila esta superficie.

5ª.- Procedimiento para revestir el poliestireno, según la 1ª reivindicación, caracterizado porque la emulsión contiene, al menos, el 0'28% de un agente activo en superficie, en exceso con respecto a la cantidad requerida como agente emulsificante.

715

6ª.- Procedimiento para revestir el poliestireno, según la 1ª reivindicación, caracterizado porque la materia termoplástica constituya del 20 al 25 % en peso de la emulsión.

7ª.- Procedimiento para revestir el poliestireno, según



254440

720

la 6ª reivindicación, caracterizado porque la materia polimérica termoplástica contiene al menos el 85%, en peso con respecto a los monómeros polimerizados, de cloruro de vinilideno y del 2 al 15%, en peso con respecto a los monómeros polimerizados, de acrilonitrilo.

725

8ª.- Procedimiento para revestir el poliestireno, según la 7ª reivindicación, caracterizado porque la emulsión contiene del 0'75 al 2 % en peso, de una resina amino-aldehído elegida en el grupo constituido por la urea-formaldehído y la melamina-formaldehído.

730

9ª.- Procedimiento para revestir el poliestireno, según la 8ª reivindicación, caracterizado porque la emulsión contiene de 0'007 a 0'03 equivalentes de grupos carboxilos por 100 partes en peso de la emulsión, cuyos grupos están suministrados por un ácido carboxílico no saturado elegida en el grupo formado por los ácidos acrílico, metacrílico e itacónico.

735

10ª.- Procedimiento para revestir el poliestireno, caracterizado por una emulsión acuosa que contiene del 15 al 45 % en peso, de una materia polimérica termoplástica que incluye del 58 al 98%, en peso con respecto a los monómeros polimerizados, de cloruro de vinilideno copolimerizado con el 2 al 42%, en peso con respecto a los monómeros polimerizados, de acrilonitrilo y, al menos, el 0'25% de un ácido carboxílico no saturado y del 0'28 al 4 %, en peso, de una resina amino-aldehído endurecible al calor y soluble al agua, conteniendo además dicha emulsión del 0'004 al 0'048 equivalentes de grupos carboxilos por 100 partes en peso de la emulsión.

740

745

11ª.- Procedimiento para revestir el poliestireno, según la 10ª reivindicación, caracterizado porque la emulsión contiene del 20 al 35% de la materia polimérica termoplástica.



254440<sup>231</sup>

750

12ª.- Procedimiento para revestir el poliestireno, según la 11ª reivindicación, caracterizado porque la emulsión contiene alrededor de 0'007 al 0'03 equivalentes de grupos carboxilos por 100 partes en peso de la emulsión.

755

13ª.- Procedimiento para revestir el poliestireno, según la 12ª reivindicación, caracterizado porque la emulsión contiene del 0'75 al 2 %, en peso, de una resina amino-aldehído elegida en el grupo constituido por la urea-formaldehído y la melamina-formaldehído.

760

14ª.- Procedimiento para revestir el poliestireno, según la 13ª reivindicación, caracterizado porque la materia polimérica termoplástica contiene al menos el 85%, en peso con respecto a los monómeros polimerizados, de cloruro de vinilideno.

765

15ª.- Procedimiento para revestir el poliestireno, según la 13ª reivindicación, caracterizado porque, el constituyente carboxílico no saturado, de la materia termoplástica está elegida en el grupo formado por los ácidos acrílico, metacrílico e itacónico.

770

16ª.- Procedimiento para revestir el poliestireno, caracterizado por la obtención de una superficie de poliestireno que posee un revestimiento adherente cuyo constituyente formador de la película consiste en una materia polimérica termoplástica que contiene del 58 al 98%, en peso con respecto a los monómeros termoplásticos polimerizados, de una materia elegida en el grupo formado por el cloruro de vinilideno, el cloruro de vinilo y el acetato de vinilo y sus mezclas, y del 2 al 45%, en peso con respecto a los monómeros polimerizados, de una materia elegida en el grupo formado por el acrilonitrilo y los esteres alólicos de los ácidos acrílico, metacrílico y sus mezclas, y del 0'5 al 27%, en pesos calculados con respecto a la materia polimérica

775

254440



termoplástica, de una resina amino-aldehido.

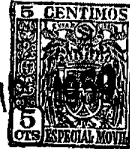
780 17ª.- Procedimiento para revestir el poliestireno, caracterizado por la obtención de una superficie de poliestireno que posee un revestimiento adherente cuyo constituyente formador de la película consiste en una materia polimérica termoplástica que contiene del 85 al 96%, en pesos calculados con respecto a los monómeros termoplásticos polimerizados, de cloruro de vinilideno, del 2 al 13 %, en pesos calculados con respecto a los monómeros termoplásticos polimerizados, de acrilonitrilo, 785 y del 2 al 4%, en pesos calculados con respecto a los monómeros termoplásticos polimerizados, de un ácido carboxílico no saturado elegido en el grupo formado por los ácidos acrílico, metacrílico e itacónico, y del 2'5 al 10%, en peso con respecto a la materia polimérica termoplástica, de una resina elegida en el grupo integrado por la urea-formaldehido y la melamina-formaldehido. 790

795 18ª.- Procedimiento para revestir el poliestireno, según la 17ª reivindicación, caracterizado porque, el constituyente ácido carboxílico no saturado de la materia termoplástica, es el ácido acrílico.

19ª.- Procedimiento para revestir el poliestireno, según la 18ª reivindicación, caracterizado porque el revestimiento contiene del 2'5 al 10%, en peso calculado con respecto a la materia termoplástica, de urea-formaldehido.

800 20ª.- Procedimiento para revestir el poliestireno, según el cual, se moja el poliestireno con una emulsión acuosa que contiene del 20 al 36%, en peso, de una materia termoplástica polimérica que contiene del 65 al 98%, en peso con respecto a los monómeros polimerizados, de cloruro de vinilideno, del

230



254440

805 2 al 12%, en peso con respecto a los monómeros polimerizados,  
de acrilonitrilo, del 2 al 4%, en peso de los monómeros poli-  
merizados de ácido acrílico y del 0'75 al 2%, en peso con res-  
pecto al peso total de la emulsión, de urea-formaldehído, cuya  
emulsión contiene, alrededor, del 0'007 al 0'08 equivalentes  
810 de grupos carboxilos por 100 partes en peso de la emulsión, y  
calefacción para secar la película de revestimiento.

21ª.- "PROCEDIMIENTO PARA REVESTIR EL POLIESTIRENO".

Según queda substancialmente descrito en la presente me-  
moria que consta de veintinueve hojas escritas a máquina por  
una sola cara.

Madrid, 23 de diciembre de 1.959.

FINAPLAX, S.A. HOLDIGN,

P.P.

FRANCISCO GARCIA CABRERO  
P. P.