



269062

269062

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormalis Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M) - Hoechst (República Federal Alemana), por: "PROCEDIMIENTO PARA LA ELASTIFICACION DE CLORURO DE POLIVINILO Y DE COPOLIMEROS DE CLORURO DE VINILO".

Memoria descriptiva

5 Se ha propuesto ya elastificar cloruro de polivinilo y co-
polímeros de cloruro de vinilo añadiéndoseles productos de clo-
ración de poliolefinas, obtenidos por cloración de poliolefinas
en suspensión acuosa a temperaturas superiores a 90° e inferiores
a 150° C y que poseen un contenido de cloro de aproximadamen-
te el 25 - 50% en peso. En contraposición a estos productos de
cloración de poliolefinas obtenidos en el mencionado campo de
temperatura, los productos de cloración de poliolefinas obteni-
dos a temperaturas más bajas que las mencionadas anteriormente
10 no actúan a modo de elastificantes. Contrariamente, la adición

26 9 0 6 2



15 de estos últimos productos mencionados a cloruro de polivinilo y respectivamente a copolímeros de cloruro de vinilo puede provocar una fragilidad que, a veces, llega hasta el punto de que piezas conformadas con tales mezclas se rompen ya al menor esfuerzo de flexión, es decir que son extremadamente frágiles.

Ahora bien, se ha comprobado que pueden elastificarse particularmente bien polímeros de cloruro de vinilo, por los cuales tienen que entenderse homopolímeros así como copolímeros de cloruro de vinilo, añadiendo productos de cloración de poliolefinas de elevado peso molecular, y especialmente polietileno de elevado peso molecular, obtenidos por cloración de las poliolefinas de elevado peso molecular en presencia de polímeros de cloruro de vinilo en suspensión acuosa hasta un contenido de cloro de aproximadamente el 20 - 50% en peso, introduciéndose cuando menos el 5% en peso del cloro a temperaturas comprendidas entre 90° y 150° C, y preferiblemente entre 100° y 150° C. Por la presencia de polímeros del cloruro de vinilo, se elimina la tendencia de las poliolefinas macromoleculares a formar grumos durante la cloración, de modo que se obtienen productos de poliolefina clorados en forma homogénea, entendiéndose como tales los productos que se encuentran libres dentro de amplios límites de partes de poliolefina cristalina sin clorar. Se ha comprobado que se verifica una cloración en suspensión acuosa tanto más homogénea cuanto más elevada es la temperatura de cloración. La homogeneidad de una cloración puede ser demostrada, por ejemplo, por los espectros a los rayos Röntgen o investigaciones de la solubilidad. En el espectro a los rayos Röntgen, los productos clorados de manera no homogénea revelan una parte cristalina constituida por cristalitas de poliolefina no clorada. Cuanto más homogénea es la cloración, tanto menor es esta parte cristalina. Los productos clorados de mane

20

25

30

35

40

26 9 06 2



ra no homogénea son además poco solubles en disolventes orgánicos. Como indicador de la homogeneidad del producto de cloración es particularmente adecuado el tetrahidrofurano. Cuanto más homogéneo es el producto tanto más soluble es en tetrahidrofurano. Los productos no homogéneos, solubles solo hasta el 50% en peso de tetrahidrofurano hirviendo, revelan un efecto elastificador muy moderado, o incluso nulo para el cloruro de polivinilo.

Se ha comprobado que una poliolefina suspendida en agua, por ejemplo polietileno, es clorada de manera tanto más homogénea cuanto más elevada es la temperatura de cloración y que el polímero del cloruro de vinilo empleado como adición no es clorado ulteriormente, o en todo caso lo es tan poco, que sus propiedades no cambian prácticamente. Si se somete a la cloración el polímero de cloruro de vinilo, especialmente cloruro de polivinilo, en ausencia de poliolefinas de elevado peso molecular y en igualdad de condiciones, se produce una cloración sólo después de una acción relativamente prolongada del cloro, obteniéndose un cloruro de polivinilo clorado ulteriormente de un contenido de cloro del 65% en peso aproximadamente.

La gran tendencia a incorporarse cloro de la poliolefina de elevado peso molecular refrena grandemente la cloración de polímeros del cloruro de vinilo, de modo que, contrariamente a lo que era de esperar, el polímero del cloruro de vinilo empleado como adición no es clorado ulteriormente, o lo que es solamente en grado mínimo. Una cloración ulterior más grande del polímero del cloruro de vinilo tendría como consecuencia el que el efecto elastificador de los productos de cloración para emplear según la invención resultaría reducido, como por otra parte resultaría también reducida la estabilidad térmica de las mezclas.

Por copolímeros del cloruro de vinilo que pueden ser elasti



269062

75 ficados según la invención deben entenderse los productos que es
tán constituidos prevalentemente, es decir en más del 50% en pe
so, por cloruro de vinilo. Como componentes de copolimerización
son de considerar, por ejemplo, los ésteres de vinilo, como el
acetato de vinilo, el propionato de vinilo, el butirato de vinilo,
o el estearato de vinilo. Como otros componentes de copolimeriza
ción menciónense por ejemplo: cloruro de vinilideno, y además és
80 teres de alcoholes alifáticos saturados con 1 a 10 átomos de car
bono con ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maléico o áci
do fumárico.

Como substancia adicional para la cloración de las poliole
finas de elevado peso molecular son adecuados los mismos políme
ros del cloruro de vinilo que son elastificados según la inven
ción, y especialmente el cloruro de polivinilo.

85 Los productos de cloración de poliolefinas que pueden em
plearse con particular ventaja según la invención son aquellos
para los cuales, durante la cloración, se elevó por grados la tem
peratura, por ejemplo los que fueron clorados primero a 0º - 90º
C o a 45º - 90º C, y ventajosamente a 60º - 90º C, y a continua
90 ción a temperaturas entre 90º y 150º C. Sin embargo, en el grado
de cloración que se desarrolla a temperaturas comprendidas entre
90º y 150º C, tiene que incorporarse cuando menos un 5, y prefe
riblemente un 10% en peso de cloro.

95 Es también de gran influencia sobre el grado de elastifica
ción de cloruro de polivinilo y respectivamente de copolímeros
de cloruro de vinilo por poliolefinas cloradas el peso molecular
de las poliolefinas iniciales. Cuanto más alto es el peso molecu
lar de las poliolefinas iniciales, tanto más viscosas y elásti
cas son las masas que pueden obtenerse según el procedimiento
100 de la invención. Se ha comprobado que como componentes de mezcla
son particularmente adecuados los productos de cloración de aque

26 9 0 6 2



llas poliolefinas, especialmente polietilenos, que tienen un va
lor η /red. de más de 0,5, y ventajosamente de mas de 0,8, determin
minándose la viscosidad reducida con una solución al 0,5% de la
105 poliolefina en tetrahidronaftalina a 120° C. La viscosidad redu
cida puede ser empleada como medida relativa del peso molecular.
Las poliolefinas de un valor η /red. de mas de 0,5, y especialmen
mente de mas de 0,8, pueden ser cloradas con particular ventaja
en suspensión acuosa debido a su limitada solubilidad en disolventes
110 orgánicos. Los productos de cloración de las poliolefinas
que tienen un valor η /red. inferior a 0,5 y un peso molecular
correspondientemente bajo producen un efecto elastificante infe
rior de polímeros que contienen cloruro de vinilo. En general,
no es recomendable emplear productos de cloración de las poliole
115 finas de pesos moleculares superiores a los que corresponde a
un valor η /red. de 20, porque la elaboración de mezclas obteni
das con tales productos de cloración trae ya consigo una serie
de dificultades en las condiciones próximas a las de la práctica.
Las poliolefinas con valores η /red. comprendidos entre 1 y 20,
120 y preferiblemente entre 1 y 10, han dado resultados particularmen
te buenos como material inicial para los productos de cloración
para emplear según la invención.

Por poliolefinas de elevado peso molecular cloradas para
emplear según la invención deben entenderse productos de clora
125 ción de polímeros y copolímeros de monoolefinas, por ejemplo eti
leno, propileno, butileno, isobutileno. Han dado resultados par
ticularmente buenos los productos de cloración de polietileno
y de copolímeros de etileno con propileno. No tienen una impor
tancia decisiva los procedimientos de obtención de las poliole
130 finas iniciales, que se emplean en la forma de sus productos de
cloración para la elastificación de polímeros que contienen clo



135 ruro de vinilo. Condición previa única es la de que sea suficiente
mente elevado el peso molecular de las poliolefinas iniciales. Así,
por ejemplo, han resultado adecuados para el procedimiento de la
invención también los productos de cloración de un polietileno obte
nido por un procedimiento de polimerización de alta presión, es de
140 cir a presiones de más de 1.000 atmósferas y a temperaturas de más
de 200° C. Sin embargo, se obtienen efectos particularmente favora
bles con productos de cloración de polietilenos obtenidos por pro
cedimientos de polimerización de baja presión, es decir a presiones
de hasta 100 atmósferas y a temperaturas de hasta 100° C. Mencionen
se aquí, ante todo, los polietilenos de Ziegler, tales como pueden
obtenerse por ejemplo por los procedimientos de las patentes ingle
sas 799 392, 799 823, 801 031, 810 023, 810 024, 819 867 y 826 639,
145 es decir los polietilenos lineales de una densidad de 0,93 a 0,96,
medida a 20° C, obtenidos mediante sistemas de catalizadores cons
tituidos por compuestos metalorgánicos y compuestos reductibles de
metales pesados. También pueden emplearse con excelentes resultados
productos de cloración de la parte de copolímeros de etileno/propi
150 leno que es insoluble en hidrocarburos de un campo de ebullición
comprendido entre 30 y 200° C.

Es recomendable añadirse a la poliolefina, antes de la clora
ción, de un 10 a un 67%, referido al peso de la mezcla, de políme
ros de cloruro de vinilo, de modo que en los productos de efecto
155 elastificador para añadir según la invención la relación entre la
poliolefina macromolecular clorada y el polímero del cloruro de vi
nilo presente durante la cloración de la poliolefina se encuentre
dentro de los límites de 9 : 1 y 1 : 1. Las mejoras de las mezclas
obtenibles con una adición de productos de cloración de poliolefi
160 na con más del 50% en peso de cloro a polímeros que contienen clo
ruro de vinilo son sólo insignificantes. Los productos con un con

26 9 0 6 2



tenido de cloro de un orden de magnitud del cloruro de polivinilo no revelan ya efectos especiales. Han dado resultados particularmente buenos los productos de cloración con un contenido de cloro del 30 al 50% en peso.

165 La mezcla puede realizarse dentro de amplios límites. Pueden ya conseguirse mejoras cuando se les añaden a los polímeros del cloruro de vinilo productos de cloración de poliolefina a razón de un 5% en peso, referido a la mezcla total. Las mezclas constituidas en un 5 a 90% en peso por los productos de cloración de poliolefinas son perfectamente posibles, siendo con ello posible obtener grados cualesquiera de blandura y de elasticidad. Son particularmente adecuadas mezclas de un 5 a 50% en peso de productos de cloración con un 95 a 50% en peso de polímeros de cloruro de vinilo.

170 Se obtienen efectos particularmente elastificantes en los polímeros de cloruro de vinilo si se mezclan mezclas de productos de cloración según la invención de poliolefinas de elevado peso molecular, de distinto contenido de cloro, con polímeros de cloruro de vinilo.

175 En todos los ejemplos, las partes indicadas son partes en peso y los porcentajes son porcentajes en peso referidos a la mezcla.

Ejemplo 1

180 Se dispersaron en 1000 partes de agua, en un recipiente esmaltado de presión, 100 partes de polietileno de baja presión de una viscosidad reducida a 1,7 (medida en una solución al 0,5% en tetrahidronaftalina a 120º C) y de una densidad a 20º C de 0,95 y se cloraron con gas cloro a una presión de aproximadamente 5 atmósferas de sobrepresión y a una temperatura de 112º C. Al cabo de una hora, se había consumido 92 partes de cloro y pudieron obtenerse 145 partes de cloropolietileno de un contenido de cloro del 31% en peso. El producto de cloración fué lavado con agua, a la que se había añadido un 0,1% de sosa, y secado a continuación a 50º C.

269002



195 Se mezclaron en el rodillo a 175° C, durante 15 minutos, 20 partes de este producto de cloración con 80 partes de cloruro de polivinilo de un valor K = 70, con adición de 2 partes de éster di-octílico de ácido dibutil-estanno-bis-tioglicólico y a conti-
200 nuación se prensó a 175° C la mezcla en placas de 1 a 4 mm de es-
pesor, en las cuales se determinaron los valores mecánicos. Luego se determinó la estabilidad térmica en el rodillo a una temperatu-
205 ra de 175° C de una mezcla correspondiente que, en lugar de 2 par-
tes de éster dioctílico de ácido dibutil-estanno-bis-tioglicólico, contenía 1% de laurato de bario-cadmio como estabilizador. Por es-
tabilidad térmica en el rodillo hay que entender el tiempo después del cual la mezcla empieza a colorearse. En un primer tiempo se manifiesta una clara coloración amarilla que en el plazo de un minuto se transforma en un moreno oscuro, quedando pegada al ro-
dillo la mezcla.

Los valores medidos están indicados en la Tabla 1.

En todos los otros ejemplos, se emplearon los mismos estabi-
lizadores en las mismas cantidades.

210 Ejemplo 2

215 Se dispersaron en agua, de la manera descrita en el Ejemplo 1, 100 partes del mismo polietileno de baja presión y se cloraron a una temperatura de 112° C mediante introducción de 137 partes de cloro en 90 minutos, hasta un contenido de cloro del 40%. Des-
pués de lavar y secar el producto de cloración, se obtuvo de la manera descrita en el Ejemplo 1 una mezcla de 20 partes de cloro polietileno y 80 partes de cloruro de polivinilo, midiéndose en placas prensadas los valores mecánicos. Estos están reproducidos también en la Tabla 1.

220 Ejemplo 3

100 partes del mismo polietileno que en los Ejemplos anterio



26 9 06 2

res fueron mezcladas con 9 partes de cloruro de polivinilo de un valor $K = 70$, se dispersaron en agua y a continuación se cloraron a 114°C mediante introducción de 137 partes de cloro, durante 90 minutos. Se obtuvieron 177 partes de un producto de cloración de un contenido de cloro del 40,8% que contenía 168 partes de cloro polietileno de un contenido de cloro del 40% y 9 partes de cloruro de polivinilo de un contenido de cloro del 56%. Esta mezcla está constituida por tanto en un 5% de cloruro de polivinilo. Se elastificaron 79 partes de cloruro de polivinilo con 21 partes de esta mezcla, de modo que la mezcla final estaba constituida en un 80% de cloruro de polivinilo. Los valores mecánicos de las placas prensadas obtenidas con esta mezcla y la estabilidad térmica en el rodillo están indicadas en la Tabla 1.

235 Ejemplo 4

Se mezclaron 100 partes del mismo polietileno con 33 partes de cloruro de polivinilo de un valor $K = 70$ y se cloraron en dispersión acuosa a 118°C mediante la introducción de 68 partes de cloro. Se obtuvieron 166 partes de un producto de cloración constituido por 33 partes de cloruro de polivinilo y 133 partes de cloro polietileno de un contenido de cloro del 25%. Esta mezcla contenía por tanto, aproximadamente un 20% de cloruro de polivinilo.

245 Se mezclaron 25 partes de ésta mezcla con 75 partes de cloruro de polivinilo de un valor $K = 70$ sobre el rodillo, a 175°C , y se midieron los valores mecánicos de las placas prensadas obtenidas con ésta mezcla, constituida en un 80% de cloruro de polivinilo. Dichos valores mecánicos y la estabilidad térmica en el rodillo de la mezcla están indicados en la Tabla 1.

250 Ejemplo 5

100 partes del mismo polietileno de baja presión fueron dis

269062



persados en agua previa mezcla con 36 partes de cloruro de polivi
nilo de un valor $K = 70$ y cloradas a 118°C mediante introducción
de 88 partes de cloro. Se obtuvieron 179 partes de un producto de
255 cloración constituido por 36 partes de cloruro de polivinilo y
143 partes de cloro polietileno de un contenido de cloro del 30%.
La mezcla contenía, pues, un 20% de cloruro de polivinilo.

Se mezclaron sobre el rodillo a 175°C 25 partes de esta mez
cla con 75 partes de cloruro de polivinilo de un valor $K = 70$ y
260 con esta mezcla, constituida en un 80% por cloruro de polivinilo,
se hicieron placas prensadas cuyos valores mecánicos se midieron.
Estos valores mecánicos y la estabilidad térmica en el rodillo de
la mezcla están reproducidos en la Tabla 1.

Ejemplo 6

265 Previa mezcla con 39 partes de cloruro de polivinilo de un va
lor $K = 70$, se dispersaron en agua 100 partes del mismo polietile
no de baja presión y se cloraron a 118°C mediante introducción
de 111 partes de cloro. Se obtuvieron 193 partes de un producto
de cloración constituido por 39 partes de cloruro de polivinilo
270 y 154 partes del cloropolietileno de un contenido de cloro del 35%.
Esta mezcla contenía, pues, un 20% de cloruro de polivinilo.

25 partes de esta mezcla fueron mezcladas en el rodillo, a
 175°C ., con 75 partes de cloruro de polivinilo de un valor $K =$
70, y con esta mezcla, constituida en un 80% por cloruro de poli
275 vinilo, se hicieron placas prensadas cuyos valores mecánicos se
midieron. Dichos valores mecánicos y la estabilidad térmica en el
rodillo de la mezcla están indicados en la Tabla 1.

Ejemplo 7

280 Previa mezcla con 42 partes de cloruro de polivinilo de un va
lor $K = 70$, se dispersaron en agua 100 partes del mismo polietile
no y se cloraron a 118°C mediante incorporación de 137 partes de
cloro en 45 minutos. Se obtuvieron 210 partes de un producto de

269062



285 cloración de un contenido de cloro del 43,3%, constituido por 167 partes de cloro-polietileno de un contenido de cloro del 40% y 42 partes de cloruro de polivinilo de un contenido de cloro del 56%, es decir que contenía un porcentaje de cloruro de polivinilo del 20%. Si se clora el mismo cloruro de polivinilo sin presencia de polietileno en igualdad de condiciones, no se incorpora prácticamente cloro alguno, o a lo sumo muy poco cloro.

290 Se mezclaron en el rodillo, a 175° C., 25 partes de esta mezcla con 75 partes de cloruro de polivinilo de un valor $K = 70$, y con esta mezcla, constituida en un 80% de cloruro de polivinilo, se fabricaron placas prensaadas cuyos valores mecánicos se midieron. Dichos valores mecánicos y la estabilidad térmica en el rodillo de la mezcla están indicados en la Tabla 1.

Ejemplo 8

300 Se dispersaron en agua 100 partes del mismo polietileno, previa mezcla con 46 partes de cloruro de polivinilo de un valor $K = 70$ y se cloraron a 118° C mediante incorporación de 170 partes de cloro. Se obtuvieron 228 partes de un producto de cloración constituido por 46 partes de cloruro de polivinilo y 182 partes de cloropolietileno de un contenido de cloro del 45%. Esta mezcla contenía, pues, el 20% aproximadamente de cloruro de polivinilo.

305 Se mezclaron en el rodillo y a 175° C 25 partes de esta mezcla con 75 partes de cloruro de polivinilo de un valor $K = 70$ y con esta mezcla, constituida en un 80% por cloruro de polivinilo, se hicieron placas prensadas cuyos valores mecánicos se midieron. Dichos valores mecánicos y la estabilidad térmica de la mezcla en el rodillo están indicados en la Tabla 1.

310 Ejemplo 9

Previa mezcla con 50 partes de cloruro de polivinilo de un valor $K = 70$, se dispersaron en agua 100 partes del mismo polietileno y se cloraron a 118° C por incorporación de 204 partes de

26 9062



315 cloro. Se obtuvieron 250 partes de un producto de cloración consti-
tuido por 50 partes de cloruro de polivinilo y 200 partes de cloro
polietileno de un contenido de cloro del 50%. La mezcla contenía,
pues, un 20% de cloruro de polivinilo.

320 Se mezclaron en el rodillo y a 175° C, 25 partes de esta mez-
cla con 75 partes de cloruro de polivinilo de un valor K = 70 y
con esta mezcla, constituida en un 80% por cloruro de polivinilo,
se hicieron placas prensadas cuyos valores mecánicos se midieron.
Dichos valores mecánicos y la estabilidad térmica en el rodillo
de la mezcla están indicados en la Tabla 1.



Tabla 1

325 Ejemplo	Contenido de cloro del cloropolietileno %	Tenacidad a la percusión de muestra según DIN 53 453 medida en la barra normal pequeña a 20° C	Tenacidad a la percusión (cmkg/cm2) según DIN 53 453, medida en barra normal pequeña -40° C	Resistencia a la rotura (Barra de muestra 50 x 10 x 1 mm avance: 100 mm/min.) kg/cm2	Alargamiento de rotura 50 x 10 x 1 mm	Estabilidad térmica en el rodillo a 175° C, en minutos
330						

Mezclas de CPV con polietileno clorado de baja presión, obtenido sin presencia de CPV en la cloración (temperatura de cloración 112° C):

1	31	17	80	350	45	30
2	40	40	100	405	60	31

Mezclas de CPV con polietileno clorado de baja presión en cuya cloración se empleó tanto CPV que, después de la cloración, había en el producto de cloración un 5% de CPV (temperatura de cloración 114° C)

3	40	45	más de 100	330	60	30
---	----	----	------------	-----	----	----

Mezclas de CPV con polietileno clorado de baja presión en cuya cloración se empleó tanto CPV que, después de la cloración, había en el producto de cloración un 20% de CPV, (temperatura de cloración 118° C)

4	25	28	90	280	20	35
5	30	46	sin rotura	330	45	32
6	35	50	sin rotura	310	50	35
7	40	47	sin rotura	320	45	34
8	45	35	sin rotura	350	80	33
9	50	5	50	550	40	32

269062

269062



Ejemplo 10

350 Previa mezcla con 70 partes de cloruro de polivinilo de un va
lor $K = 70$, se dispersaron en agua 100 partes del mismo polietileno
y se cloraron a 120°C mediante introducción de 131 partes de cloro.
Se obtuvieron 234 partes de un producto de cloración constituido
por 70 partes de cloruro de polivinilo y 164 partes de cloropolieti
leno de un contenido de cloro del 39%. La mezcla contenía, pues, un
30% de cloruro de polivinilo.

355 Se mezclaron en el rodillo, a 175°C , durante 15 minutos, 50
partes de esta mezcla con 50 partes de cloruro de polivinilo de un
valor $K = 70$. Con esta mezcla, constituida en un 65% por cloruro
de polivinilo, se hicieron placas prensadas cuyos valores mecánicos
se midieron. La Tabla 2 muestra estos valores y la estabilidad tér
mica en el rodillo de la mezcla.

360

Ejemplo 11

365 Previa mezcla con 78 partes de cloruro de polivinilo de un va
lor $K = 70$, se dispersaron en agua 100 partes del mismo polietile
no y se cloraron a 120°C por introducción de 167 partes de cloro.
Se obtuvieron 260 partes de un producto de cloración constituido
por un 78% de cloruro de polivinilo y 182 partes de cloropolietile
no de un contenido de cloro del 45%. Esta mezcla contenía un 30% de
cloruro de polivinilo.

365 Se mezclaron en el rodillo a 175°C , durante 15 minutos, 50 par
tes de esta mezcla con 50 partes de cloruro de polivinilo de un va
lor $K = 70$. Con esta mezcla, constituida en un 65% por cloruro de
polivinilo, se hicieron placas prensadas cuyos valores mecánicos se
midieron. La Tabla 2 muestra estos valores y la estabilidad térmica
en el rodillo de la mezcla.

370

Ejemplo 12

Previa mezcla con 86 partes de cloruro de polivinilo de un valor

26 906 2



K = 70, se dispersaron en agua 100 partes del mismo polietileno y se cloraron a 120° C mediante introducción de 204 partes de cloro.

375 Se obtuvieron 286 partes de un producto de cloración constituido por 86 partes de cloruro de polivinilo y 200 partes de cloro polietileno de un contenido de cloro del 50%. La mezcla contenía un 30% de cloruro de polivinilo.

380 Se mezclaron en el rodillo a 175° C, durante 15 minutos, 50 partes de esta mezcla con 50 partes de cloruro de polivinilo de valor K = 70. Con esta mezcla, constituida en un 65% por cloruro de polivinilo, se hicieron placas prensadas y se midieron los valores mecánicos. La Tabla 2 muestra estos valores y la estabilidad térmica en el rodillo de la mezcla.

Ejemplo 13

385 Previa mezcla con 182 partes de cloruro de polivinilo de un valor K = 70, se dispersaron en agua 100 partes del mismo polietileno y se cloraron a 120° C por introducción de 167 partes de cloro. Se obtuvieron 364 partes de un producto de cloración constituido por 182 partes de cloruro de polivinilo y 182 partes de cloro polietileno de un contenido de cloro del 45%, es decir que contenía un 50% de cloruro de polivinilo.

390 Se mezclaron en el rodillo a 175° C, durante 15 minutos, 70 partes de esta mezcla con 35 partes de cloruro de polivinilo de un valor K = 70. Con esta mezcla, constituida en un 65% por cloruro de polivinilo, se hicieron placas prensadas y se midieron los valores mecánicos. La Tabla 2 muestra estos valores y la estabilidad térmica en el rodillo de la mezcla.

395

T A B L A 2

Ejemplo	Contenido de cloro del cloro polietileno %	Tenacidad a la percusión de mues tra entallada (cmkg/cm2) según DIN 53 453, medida en la barra normal pequeña a 20g C	-40g C	Tenacidad a la percusión (cmkg/cm2) a	Resistencia a la rotura	Alargamiento de rotura	Estabilidad térmica en el rodillo a 175g C, en minutos
					kg/cm2	%	

Mezclas de CPV con polietileno clorado de baja presión, en cuya cloración se empleó tanto CPV que, después de la cloración, había en el producto de cloración un 30% de CPV

10	39	sin rotura	50	sin rotura	205	90	30
11	45	50	40	sin rotura	250	130	29
12	50	35	17	50	320	140	31

Mezclas de CPV con polietileno clorado de baja presión, en cuya cloración se empleó tanto CPV que, después de la cloración, había en el producto de cloración un 50% de CPV.

13	45	53	44	sin rotura	340	70	29
----	----	----	----	------------	-----	----	----





2690

415 Ejemplo 14

Se dispersaron en agua 100 partes de un polietileno de baja presión de una viscosidad reducida de 4,4 (medida en una solución al 0,5% en tetrahidronaftalina a 120º C) y de una densidad a 20º C de 0,95 y se cloraron a 118º C, de la manera descrita en el Ejemplo 1, con 111 partes de cloro. Después de lavar y secar, se obtuvieron 154 partes de cloropolietileno de un contenido de cloro del 35%.

Se mezclaron durante 15 minutos en el rodillo, a 175º C, 10 partes de este cloropolietileno con 90 partes de cloruro de polivinilo de un valor K = 70.

La Tabla 3 muestra los valores medidos en esta mezcla.

Ejemplo 15

Previa mezcla con 41 partes de cloruro de polivinilo de valor K = 70, se dispersaron en agua 100 partes del mismo polietileno de baja presión del Ejemplo 14 y se cloraron a 117º C mediante introducción de 131 partes de cloro. Se obtuvieron 205 partes de un producto de cloración constituido por 41 partes de cloruro de polivinilo y 164 partes de cloropolietileno de un contenido de cloro del 39%. Esta mezcla contenía, pues, un 20% de cloruro de polivinilo.

Se mezclaron en el rodillo a 175º C, durante 15 minutos, 12,5 partes de esta mezcla con 87,5 partes de cloruro de polivinilo de un valor K = 70. Con esta mezcla, constituida en un 90% por cloruro de polivinilo, se hicieron placas prensadas cuyos valores mecánicos se midieron. La Tabla 3 muestra estos valores y la estabilidad térmica en el rodillo de la mezcla.

Ejemplo 16

Previa mezcla con 40 partes de cloruro de polivinilo de un valor K = 70, se dispersaron en agua 100 partes del mismo polietileno de baja presión del Ejemplo 14 y se cloraron primero a 75º C

269062



445 por introducción de 68 partes de cloro hasta un contenido de cloro del 25%, y a continuación, previo calentamiento de la mezcla a 126° C, mediante ulterior introducción de 52 partes de cloro, hasta un contenido de cloro del cloropolietileno del 37%. Se obtuvieron 199 partes de un producto de cloración constituido por
450 40 partes de cloruro de polivinilo y 159 partes de cloropolietileno de un contenido de cloro del 37%. Esta mezcla contenía, pues, un 20% de cloruro de polivinilo.

455 Se mezclaron en el rodillo a 175° C, durante 15 minutos, 12,5 partes de esta mezcla con 87,5 partes de cloruro de polivinilo de un valor $K = 70$. Con esta mezcla, constituida en un 90% por cloruro de polivinilo, se fabricaron placas prensadas cuyos valores mecánicos se midieron. La Tabla 3 muestra estos valores y la estabilidad térmica en el rodillo de la mezcla.

T A B L A 3

460 Ejemplo	Temperatura de la 1ª fase	Contenido de cloro de la 1ª fase %	Temperatura de la última fase	Contenido de cloro del cloropoliuretano %	Tenacidad a la percusión de muestra entallada en cmkg/cm ²	Tenacidad a la rotura de la per-cusión de cmkg/cm ²	Resistencia a la rotura kg/cm ²	Alargamiento de rotura %	Estabilidad térmica en el rodillo a 175° C, en minutos
					20°C 0°C - 40°C				

465

Mezclas de CPV con polietileno de baja presión clorado en ausencia de CPV

14	118°C	-	118°C	35	20	5	50	350	50	32
----	-------	---	-------	----	----	---	----	-----	----	----

470 Mezclas de CPV con polietileno clorado de baja presión, en cuya cloración se empleó tanto CPV que, después de la cloración, había en el producto de cloración un 20% de CPV:

15	117°C	-	117°C	39	15	4	40	480	30	31
16	75°C	25	126°C	37	45	12	sin rotura	420	40	33

269062





Ejemplo 17

269002

475 Se dispersaron en agua 100 partes de un copolímero de etileno-
propileno, obtenido por un procedimiento de baja presión partiendo
de una mezcla de un 90% de etileno y un 10% de propileno, insoluble
en hidrocarburo de un p.e. de 120º a 220º C y que tenía una visco-
sidad reducida de 2,4 (medida en una solución al 0,5% en tetrahidro-
480 naftalina a 120º C) y se cloraron a 110º C, de la manera descrita
en el Ejemplo 1, con 68 partes de cloro. Previo lavado y secado, se
obtuvieron 133 partes del copolímero clorado de un contenido de clo-
ro del 25%.

485 Se mezclaron durante 15 minutos en el rodillo, a 175º C, 10
partes de esta poliolefina clorada con 90 partes de cloruro de poli-
vinilo de un valor K = 70. La Tabla 4 indica los valores medidos en
esta mezcla.

Ejemplo 18

490 Se dispersaron en agua 100 partes del mismo copolímero del
Ejemplo 17 y se cloraron a 110º C con 88 partes de cloro. Previo
lavado y secado, se obtuvieron 143 partes del copolímero clorado de
un contenido de cloro del 30%.

495 Se mezclaron durante 15 minutos en el rodillo, a 175º C, 10
partes de esta poliolefina clorada con 90 partes de cloruro de po-
livinilo de un valor K = 70. La Tabla 4 indica los valores medidos
en esta mezcla.

Ejemplo 19

500 Previa mezcla con 57 partes de cloruro de polivinilo de un
valor K = 70, se dispersaron en agua 100 partes del mismo copolíme-
ro del Ejemplo 17 y se cloraron a 120º C mediante introducción de
68 partes de cloro. Se obtuvieron 190 partes de un producto de
cloración constituido por 57 partes de cloruro de polivinilo y
133 partes de poliolefina clorada de un contenido de cloro del 25%.



269062

La mezcla contenía, pues, un 30% de cloruro de polivinilo.

505 Se mezclaron en el rodillo a 175° C, durante 15 minutos, 14,5 partes de esta mezcla con 85,5 partes de cloruro de polivinilo de un valor $K = 70$. Con esta mezcla, constituida en un 90% por cloruro de polivinilo, se hicieron placas prensadas, cuyos valores mecánicos se midieron. La Tabla 4 muestra estos valores y la estabilidad térmica en el rodillo de la mezcla.

510

Ejemplo 20

Previa mezcla con 61 partes de cloruro de polivinilo de un valor $K = 70$, se dispersaron en agua 100 partes del mismo copolímero del Ejemplo 17 y se cloraron a 120° C mediante introducción de 88 partes de cloro. Se obtuvieron 204 partes de un producto de cloración constituido por 61 partes de cloruro de polivinilo y 143 partes de poliolefina clorada de un contenido de cloro del 30%. La mezcla contenía, pues, un 30% de cloruro de polivinilo.

515

Se mezclaron en el rodillo a 175° C, durante 15 minutos, 14,5 partes de esta mezcla con 85,5 partes de cloruro de polivinilo de un valor $K = 70$. Con esta mezcla, constituida en un 90% por cloruro de polivinilo, se hicieron placas prensadas y se midieron los valores mecánicos. La Tabla 4 indica estos valores y la estabilidad térmica en el rodillo de la mezcla.

520

525 Ejemplo 21

Previa mezcla con 66 partes de cloruro de polivinilo de un valor $K = 70$, se dispersaron en agua 100 partes del mismo copolímero del Ejemplo 17 y se cloraron a 120° por introducción de 111 partes de cloro. Se obtuvieron 220 partes de un producto de cloración constituido por 66 partes de cloruro de polivinilo y 154 partes de poliolefina clorada de un contenido de cloro del 35%. La mezcla contenía un 30% de cloruro de polivinilo.

530

Se mezclaron sobre el rodillo a 175° C, durante 15 minutos,

26 9 0 6 2



535

14,5 partes de esta mezcla con 85,5 partes de cloruro de polivi
nilo de un valor $K = 70$. Con esta mezcla, constituida en un 90%
por cloruro de polivinilo, se hicieron placas prensadas cuyos va
lores mecánicos se midieron. La Tabla 4 indica estos valores y
la estabilidad térmica en el rodillo de la mezcla.

T A B L A 4

540 Ejemplo	Contenido de cloro de la poliolefin clorada	Resistencia a la percusión de mues tra entallada cmkg/cm2 a	20° C	0° C	-40° C	Resistencia a la percusión cmkg/cm2	Resistencia a la rotura a la rotura kg/cm2	Alargamiento de rotura %	Estabilidad térmica en el rodillo a 175° C. en minutos
-------------	---	---	-------	------	--------	-------------------------------------	--	--------------------------	--

545 Mezclas de CPV con copolímero clorado de etileno-propileno, cuya cloración tuvo lugar en ausencia de

CPV (temperatura de cloración 110° C.):

17	25	25	5	60	420	30	28
18	30	30	6	70	430	35	23

Mezclas de CPV con copolímero clorado de etileno-propileno, en cuya cloración se empleó tanto CPV que,

550 después de la cloración, habfa en el producto de cloración un 30% de CPV (temperatura de cloración 120° C):

19	25	40	8	90	430	45	26
20	30	45	10	100	420	45	25
21	35	35	7	80	400	50	26





26 9 06 2

Ejemplo 22

555 Se dispersaron en agua 100 partes de un polietileno de alta presión de una viscosidad reducida de 1,0 (medida en una solución al 0,5% en tetrahidronaftalina a 120º) y se cloraron a 90º C, de la manera descrita en el Ejemplo 1, con 137 partes de cloro hasta un contenido de cloro del 40%.

560 Se mezclaron en el rodillo a 175º C, durante 15 minutos, 20 partes de este cloropolietileno con 80 partes de cloruro de polivinilo de un valor K = 70. La Tabla 5 muestra los valores medidos en esta mezcla.

Ejemplo 23

565 Se dispersaron en agua, previa mezcla con 43 partes de cloruro de polivinilo de un valor K = 70, 100 partes en peso del mismo polietileno de alta presión del Ejemplo 22 y se cloraron a 105º C. mediante introducción de 137 partes de cloro. Se obtuvieron 210 partes de un producto de cloración constituido por 43 partes de cloruro de polivinilo y 167 partes de cloropolietileno de un contenido de cloro del 40%. La mezcla contenía un 20% de cloruro de polivinilo.

570 Se mezclaron en el rodillo a 175º C., durante 15 minutos, 25 partes de esta mezcla con 75 partes de cloruro de polivinilo de un valor K = 70. Con esta mezcla, constituida en un 80% por cloruro de polivinilo, se hicieron placas prensadas cuyos valores mecánicos se midieron. La Tabla 5 muestra estos valores y la estabilidad térmica en el rodillo de la mezcla.

T A B L A 5

580	Ejemplo	Contenido de cloro del cloropolietileno	Resistencia a la percusión de muestra entallada cmkg/cm ² a	20± C	0± C	-40± C	Resistencia a la percusión cmkg/cm ² a	Resistencia a la rotura kg/cm ²	Alargamiento de rotura %	Estabilidad térmica en el rodillo a 175± C. en minutos
-----	---------	---	--	-------	------	--------	---	--	--------------------------	--

585

Mezclas de CPV con polietileno de alta presión clorado en ausencia de CPV (temperatura de cloración 90± C.):

22	40	6	3	20	270	45	15
----	----	---	---	----	-----	----	----

Mezclas de CPV con polietileno de alta presión clorado, en cuya cloración se empleó tanto CPV que, después de la cloración, había en el producto de cloración un 20% de CPV (temperatura de cloración 105± C):

23	40	12	5	50	300	40	13
----	----	----	---	----	-----	----	----



3002



595 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Alemania el 16 de Julio de 1960, bajo el número F 31 677 IVb/39b, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES
=====

- 600 1). Procedimiento para la elastificación de cloruro de polivinilo y de copolímeros de cloruro de vinilo, caracterizado por añadirse a la resina artificial productos de cloración de poliolefinas de elevado peso molecular obtenidos por cloración de las poliolefinas de elevado peso molecular en presencia de polímeros del cloruro de vinilo en suspensión acuosa hasta un contenido de cloro de aproximadamente el 20 - 50% en peso, introduciéndose cuando menos el 5% en peso del cloro a temperaturas comprendidas entre 90 y 150º C.
- 605 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por emplearse productos de cloración obtenidos a temperaturas entre 90º y 150º C.
- 610 3). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por emplearse un producto de cloración de un contenido de cloro del 30 a 50%.
- 615 4). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 3), caracterizado por emplearse poliolefinas de elevado peso molecular cloradas en presencia de un 10 a 67% de cloruro de polivinilo.
- 620 5). Procedimiento según las reivindicaciones 1), 3) y 4), caracterizado por emplearse productos de cloración en los cuales, durante la cloración, se aumentó por grados la temperatura, encontrándose el primer grado de temperatura en el campo de 0º a 90º C. y el último grado por encima de los 90º C.
- 620 6). Procedimiento según la reivindicación 5), caracterizado por encontrarse el primer grado de temperatura en el campo comprendido entre 45º y 90º C.

26 9 0 6 2



- 625 7). Procedimiento según la reivindicación 5), caracterizado por encontrarse el primer grado de temperatura en el campo comprendido entre 60^o y 90^o C.
- 8). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 7), caracterizado por añadirse productos de cloración de polietileno.
- 9). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 8), caracterizado por añadirse productos de cloración de polietileno lineal de una densidad a 20^o C. comprendida entre 0,93 y 0,96.
- 630 10). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 7), caracterizado por añadirse productos de cloración de copolímeros de etileno-propileno obtenidos por un procedimiento de polimerización de Ziegler.
- 635 11). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 10), caracterizado por añadirse productos de cloración de poliolefinas que poseen un valor η /red. comprendido entre 1 y 20.
- 12). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 10), caracterizado por añadirse productos de cloración de poliolefinas que poseen un valor η /red. comprendido entre 1 y 10.
- 640 13). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 12), caracterizado por añadirse mezclas de productos de cloración.
- 14). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 13), caracterizado por añadirse un 5 a 90%, referido a la mezcla total, de productos de cloración de poliolefinas.
- 645 15). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 14), caracterizado por añadirse un 5 a 50%, referido a la mezcla total, de productos de cloración de poliolefinas.
- 16). PROCEDIMIENTO PARA LA ELASTIFICACION DE CLORURO DE POLIVINILO Y DE COPOLIMEROS DE CLORURO DE VINILO.
- 650

Esta Memoria consta de veintisiete hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 12 de Julio de 1961

Baeza