

16 SEP. 1963

P.- 24.822



288983

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 12 de junio de 1963, con el nº 288.983

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

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

por:

" MEJoras INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE
ARTICULOS CON FORMA HECHOS DE POLIMEROS NORMALMENTE
CRISTALINOS DE CLORURO DE VINILIDENO "

La presente invención, resultado de las investigaciones efectuadas por George J. Butzler, William D. Shelburg, George B. Sterling, Carl P. Zupic, Robert E. Lee, Arnold O. Mack, Carl B. Havens, Robert A. Yurcisin, George H. Lacy, Charles D. Batcke, y Fred Stevenson, se refiere a artículos conformados de polímeros normalmente cristalinos de cloruro de vinilideno, composiciones útiles para la producción de los artículos conformados, y a un procedimiento para producir los artículos conformados o composiciones.

10



Los artículos conformados de polímeros normalmente cristalinos de cloruro de vinilideno han encontrado amplio campo de aplicación, debido a las ventajas y beneficios proporcionados por las numerosas propiedades útiles de estos polímeros. Estas propiedades útiles incluyen inercia, baja velocidad de transmisión de vapor de agua u otros gases, y, al menos en forma de películas, soldadura por calor, encogimiento y, a menudo, transparencia. Así, las películas de estos polímeros, por ejemplo, se han empleado para embalaje de artículos alimenticios y otros artículos. En uno de tales usos, se envuelve con, o se sitúa en una bolsa de la película carne de ave u otra carne para almacenamiento en congelación, soldándose a continuación y encogiéndola para darle la forma del ave o de la carne por inmersión en agua caliente. También se han empleado hojas de polímero como cubrejuntas para impermeabilización en la construcción de edificios.

Sin embargo, los polímeros normalmente cristalinos de cloruro de vinilideno han sufrido la desventaja de hacerse frágiles y de perder resistencia a bajas temperaturas, particularmente por debajo de la temperatura ambiente, tal como a las temperaturas de congelación, o menores. La incorporación de plastificantes líquidos en tales copolímeros de cloruro de vinilideno ha proporcionado algunas mejoras en las propiedades a bajas temperaturas, pero tales plastificantes tienen tendencia a exudar, lo que no es conveniente, especialmente en las películas empleadas para embalaje de alimentos.

Se ha observado ahora que pueden mejorarse



mucho las propiedades y utilidad de los artículos conformados de polímeros normalmente cristalinos de cloruro de vinilideno si los artículos contienen una pequeña proporción de un material de tipo caucho, o elastomérico, que es compatible con dicho polímero cristalino de cloruro de vinilideno a, o por encima de, una temperatura que corresponde a la temperatura de fusión de los cristales del polímero.

10 La presente invención se refiere también a los preparados útiles para la producción de los anteriores artículos conformados, y además proporciona un procedimiento para producir los artículos conformados o composiciones de la presente invención.

15 Las propiedades a bajas temperaturas que más se mejoran según la presente invención incluyen la flexibilidad o resistencia a la rotura por flexión. Es significativo y sorprendente que los artículos de la presente invención pueden tener esta flexibilidad mejorada sin pérdida apreciable de otros atributos convenientes de los polímeros cristalinos de cloruro de vinilideno. Así, una forma preferida de realización de la presente invención se refiere a una película contráctil soldable por calor, que conserva claridad o transparencia apreciable a bajas temperaturas.

25 Los materiales elastoméricos que pueden emplearse con gran beneficio en la presente invención son normalmente miscibles de forma homogénea en todas proporciones, o al menos en proporción de 5-10 o hasta 20% en peso, con el polímero cristalino, a temperaturas iguales o mayores de la temperatura de fusión de los cristales del

30

288983



polímero. Aquellos que se reblandecen o funden a, o a menos de, la temperatura de fusión del polímero con el que se han de emplear, permiten con la máxima facilidad la fabricación de los artículos conformados de la presente invención a temperaturas moderadas, evitando así temperaturas excesivas que pudieran tener un efecto perjudicial sobre el polímero. Con objeto de obtener las mejores propiedades posibles, es conveniente que el elastómero se pueda mezclar de forma homogénea con el polímero a la temperatura de fabricación del polímero. Sin embargo, la mejora en la claridad o transparencia, y a veces también en la flexibilidad, depende, al menos en parte, de la miscibilidad de los componentes a la temperatura de empleo. Así, se ha observado que con objeto de asegurar claridad o transparencia apreciable, se prefiere que el material elastomérico sea tal que su mezcla con el polímero cristalino conserve homogeneidad a las temperaturas más bajas que probablemente se encontrarán, tal como en el almacenamiento de alimentos refrigerados o congelados. El hecho de que el producto puede perder su transparencia o claridad a bajas temperaturas no es inconveniente para aquellos usos en los que no se requiere transparencia, o cuando están presentes otros aditivos que hacen opaco al producto.

Respecto a la miscibilidad, la miscibilidad del elastómero con el polímero cristalino de cloruro de vinilideno está, naturalmente, afectada hasta cierto punto por la presencia o ausencia de otros ingredientes, tales como plastificantes, pigmentos, estabilizantes, u otros aditivos que pueden emplearse con estos polímeros.



Tales aditivos pueden tener también efecto sobre la temperatura requerida para obtener mezclas homogéneas o esencialmente homogéneas. Así, en efecto, uno o más de tales aditivos pueden hacer posible, según la presente invención, la elaboración de materiales elastoméricos que por sí mismos no funden o se reblandecen a una temperatura suficientemente baja para ser adecuada.

15
16

Los materiales elastoméricos que pueden emplearse ventajosamente en la presente invención son, generalmente, capaces de disolverse o hincharse en grado apreciable, esto es, especialmente aquellos que son esencialmente lineales, o solo ligeramente entrecruzados. Pueden obtenerse resultados particularmente buenos con materiales elastoméricos que se hinchan en disolventes orgánicos, tal como el monómero o mezclas de monómeros de los que se deriva el polímero cristalino, o un disolvente o mezcla de disolventes que tiene capacidad de hinchamiento o disolución del elastómero igual o parecida a la del monómero o mezcla de monómeros. En muchos casos puede evaluarse la conveniencia de un material elastomérico como aditivo, según la presente invención, determinando la acción de hinchamiento o disolución de cloruro de metileno sobre el material. Pueden obtenerse excelentes resultados, por ejemplo, con materiales elastoméricos que se hinchan hasta al menos 3 veces el volumen original cuando se sumergen en cloruro de metileno durante 48 horas, a temperatura ambiente, si bien la mayor mejora en flexibilidad a baja temperatura se obtiene, generalmente, con aquellos materiales elastoméricos que se hinchan hasta al menos 6 veces el volumen original, bajo estas condiciones.

10
15
20
25
30

278983



Otra propiedad que puede emplearse para evaluar la conveniencia de materiales elastoméricos es la viscosidad Mooney, tal como se determina según el ensayo ASTM nº D 1646-59T. En general, se observó que los materiales elastoméricos que tenían una viscosidad Mooney comprendida entre 3 y 200, a 100°C, son bien adecuados como aditivo en las composiciones o artículos de la presente invención. Sin embargo, aquellos que tienen una viscosidad Mooney en la zona media, por ejemplo entre 10 y 150, y particularmente entre 30 y 70, proporcionan generalmente los resultados más satisfactorios. En muchos casos, sin embargo, la conveniencia de un material elastomérico determinado puede depender de la presencia o ausencia de otros aditivos, así como de la composición y naturaleza del polímero cristalino concreto.

Están incluidos entre los muchos materiales elastoméricos que pueden ser útiles en la presente invención los copolímeros de diolefinas, por ejemplo butadieno o isopreno, con alcohol alquénil cetonas, acrilatos de alcohol, alcacrilatos de alcohol, acrilonitrilo, hidrocarburos aromáticos vinílicos, o sus combinaciones; cauchos naturales y sintéticos; poliolefinas cloradas; y copolímeros de etileno con alcanosatos vinílicos o carboxilatos de alcohol α, β -insaturados.

Los beneficios de la presente invención pueden obtenerse con aquellos materiales poliméricos normalmente cristalinos que contienen al menos 70% en peso de cloruro de vinilideno polimerizado y, en correspondencia, no más de 30% en peso de uno o más monómeros monoetilénicamente no saturados polimerizados, que son copolimerizables con cloruro de vinilideno. Son ejemplos de tales

288083



monómeros el cloruro de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, acrilonitrilo, acrilatos alcohólicos y aralcohólicos que tienen grupos alcohol y aralcohol de hasta 8 átomos de carbono, ácido acrílico, acrilamida, vinil alcohol éteres, vinil alcohol cetonas, acroleína, ésteres y éteres alílicos, butadieno y cloropreno. Pueden emplearse también ventajosamente composiciones ternarias conocidas. Son representativos de tales polímeros aquellos compuestos por al menos 70% en peso de cloruro de vinilideno, estando constituido el resto por, por ejemplo, acroleína y cloruro de vinilo; ácido acrílico y acrilonitrilo; acrilatos de alcohol y metacrilatos de alcohol; acrilonitrilo y butadieno, acrilonitrilo y ácido itacónico; acrilonitrilo y acetato de vinilo, propionato de vinilo o cloruro de vinilo; ésteres o éteres alílicos y cloruro de vinilo; butadieno y acetato de vinilo, propionato de vinilo o cloruro de vinilo; o éteres vinílicos y cloruro de vinilo. También serán conocidos los polímeros cuaternarios de composición monomérica similar.

Como se ha mencionado anteriormente, la presente invención proporciona artículos de polímeros normalmente cristalinos de cloruro de vinilideno que tienen flexibilidad mejorada a bajas temperaturas. Además, los artículos de la presente invención conservan en alto grado, generalmente, aquellas propiedades por las que se han apreciado los polímeros cristalinos de cloruro de vinilideno. Así, los artículos de la presente invención son, normalmente, muy inertes frente al ataque por una amplia variedad de materiales, y tienen una velocidad baja de transmisión de vapor de agua u otros gases. En forma de

288983



películas útiles, por ejemplo, para embalajes, pueden ser soldados por el calor y encogibles. Los artículos preferidos de la presente invención son esencialmente claros o transparentes, lo que, como se ha mencionado anteriormente, puede conseguirse por elección adecuada de proporciones y clase de material elastomérico.

Las proporciones de polímero y material elastomérico que contienen preferiblemente los artículos de la presente invención dependen en parte del polímero y elastómero específicos empleados, así como de la clase y grado de mejora deseada. Los artículos útiles de la presente invención pueden contener, generalmente, de 50 a 98% en peso del polímero cristalino de cloruro de vinilideno, y de 2 a 50% en peso del material elastomérico, tomando como base el peso combinado del polímero y material elastomérico.

En algunos aspectos preferidos de la presente invención, los artículos o composiciones contienen de 70 a 95% en peso del polímero cristalino de cloruro de vinilideno y, como complemento, de 5 a 30% en peso de uno de los siguientes materiales elastoméricos, que se observó que proporcionaban las mejoras más atractivas de las propiedades:

A. Un copolímero de (1) 70 a 95% en peso de una diolefina conjugada alifática de cadena abierta que tiene de 4 a 9 átomos de carbono, tal como butadieno o isopreno, con (2) de 30 a 5% en peso de una cetona de alcohol inferior y alqueno inferior, tal como metil isopropenil cetona, etil vinil cetona, y metil vinil cetona. Los elastómeros de esta clase se prefieren a menu

288983



do cuando se desea claridad o transparencia a bajas temperaturas.

B.- Un copolímero de (1) 70 a 95% en peso de una diolefina conjugada alifática de cadena abierta que tiene de 4 a 9 átomos de carbono, tal como butadieno o isopreno, con (2) de 30 a 5% en peso de un alcacrilato de alcohol inferior que tiene de 1 a 4 átomos de carbono en el grupo éster alcohílico y 1 o 2 átomos de carbono en el grupo alcohol en alfa, incluyendo, por ejemplo, metacrilato de metilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de butilo, etacrilato de metilo, etacrilato de etilo, y etacrilato de propilo. El empleo de materiales que caen dentro de esta clase es ventajoso a menudo, debido a su fácil disponibilidad y su capacidad para proporcionar excelentes mejoras en flexibilidad y transparencia a bajas temperaturas.

C.- Un terpolímero de (1) 70 a 95% en peso de una diolefina conjugada alifática de cadena abierta que tiene de 4 a 9 átomos de carbono, tal como butadieno o isopreno, y (2) de 5 a 30% en peso combinado de una o más cetonas de alcohol inferior y alqueno inferior, tal como metil isopropenil cetona, etil vinil cetona, y metil vinil cetona, y uno o más alcacrilatos de alcohol inferior, tal como metacrilato de metilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de butilo, etacrilato de metilo, etacrilato de etilo, y etacrilato de propilo.

D.- Un copolímero de (1) 70 a 95% en peso de una diolefina conjugada alifática de cadena abierta que tiene de 4 a 9 átomos de carbono, tal como butadieno o isopreno, con (2) de 30 a 5% en peso de acrilonitrilo.



E.- Un interpolímero de (1) 70 a 95% en peso de uno o más ésteres alcohólicos del ácido acrílico que tienen de 4 a 8 átomos de carbono en el grupo éster alcohólico, tal como acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, y (2) de 5 a 30% en peso combinado de una o más cetonas de alcohol inferior y alqueno inferior, tal como metil isopropenil cetona, etil vinil cetona, y metil vinil cetona, y uno o más alcacrilatos de alcohol inferior, de los que son ejemplos el metacrilato de metilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de butilo, etacrilato de metilo, etacrilato de etilo, y etacrilato de propilo.

F.- Un interpolímero de (1) al menos 5% en peso de una diolefina conjugada alifática de cadena abierta que tiene de 4 a 9 átomos de carbono, tal como butadieno o isopreno, con (2) al menos 35% en peso de un éster alcohólico de ácido acrílico que contiene de 4 a 8 átomos de carbono en el grupo éster alcohólico, tal como acrilato de butilo, acrilato de hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, y similares, y (3) de 5 a 30% en peso de una o más cetonas de alcohol inferior y alqueno inferior, de las que son ejemplos la metil isopropenil cetona, etil vinil cetona, y metil vinil cetona; y alcacrilatos de alcohol inferior, tales como metacrilato de metilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de butilo, etacrilato de metilo, etacrilato de etilo, y etacrilato de propilo.

G.- Caucho natural o un material sintético similar al caucho, obtenido por polimerización de 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno, o isopreno.

H.- Un copolímero de (1) 15 a 95% en peso

288980



de butadieno-1,3 y (2) de 85 a 5% en peso de uno o más compuestos aromáticos monovinílicos copolimerizables, de la serie del benceno. Son ejemplos de compuestos aromáticos monovinílicos adecuados el estireno, viniltolueno, vinilxileno, etilvinilbenceno, isopropilestireno, ar-etilviniltolueno, cloroestireno, dicloroestireno, etilcloroestireno, ar-cloroviniltolueno, y dietilestireno, y mezclas adecuadas de los mismos,

5
10

I.- Un copolímero de (1) 95 a 50% en peso de cloropreno y (2) como complemento, de 5 a 50% en peso de acrilonitrilo.

15

J.- Un copolímero de (1) de 60 a 95% en peso de uno o más ésteres alcohólicos del ácido acrílico que tienen de 1 a 8 átomos de carbono en el grupo éster alcohólico, tal como acrilato de etilo, con (2) de 8 a 40% en peso de vinil pirrolidinona.

20

En otra forma de realización, los artículos o composiciones de la presente invención comprenden de 50 a 95% en peso del polímero normalmente cristalino de cloruro de vinilideno y, como complemento, de 5 a 50% en peso de una poliolefina clorada como material elastómero. De forma ventajosa, la poliolefina consiste en una o más monoolefinas hidrocarbonadas no aromáticas interpolimerizadas que tiene de 2 a 4 carbonos, tal como polietileno, polipropileno, polibutileno, o sus copolímeros, por ejemplo, etileno-buteno, la poliolefina es esencialmente lineal y tiene una densidad de al menos $0,93 \text{ g/cm}^3$, y la poliolefina clorada contiene de 25 a 50% de cloro combinado distribuido a lo largo de la cadena polimérica.

25

30

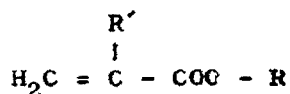
En otra forma más de realización, los artí

233083



culos o composiciones de la presente invención comprenden de 80 a 98% en peso del polímero normalmente cristalino de cloruro de vinilideno y, como complemento, de 2 a 20% en peso de un material elastomérico que es un copolímero de (1) de 25 a 80% en peso de etileno, con (2) de 20 a 75% en peso de un alcanato vinílico, cuya porción ácida contiene de 2 a 8 átomos de carbono. Un alcanato vinílico preferido es el acetato de vinilo; otros alcanatos vinílicos que caen dentro de la definición incluyen el propionato de vinilo, butirato de vinilo, 2-etilhexoato de vinilo, y sus mezclas.

En otra forma de realización todavía, los artículos o composiciones de la presente invención comprenden de 80 a 97% en peso de un polímero normalmente cristalino de cloruro de vinilideno y, como complemento, de 3 a 20% en peso de un material elastomérico que es un copolímero de (1) de 20 a 80% en peso de etileno con (2) de 20 a 80% en peso de un éster alcohólico copolimerizable de un ácido alfa, beta-etilénicamente no saturado, que tiene la fórmula



donde R es un alcohol que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, y R' es hidrógeno o un alcohol que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, por ejemplo, acrilato de etilo.

Las películas de polímeros cristalinos de cloruro de vinilideno de acuerdo con las dos últimas formas de realización han mejorado, a menudo, la aptitud para soldadura por el calor. Entre los materiales elástico-

233983



mericos de las dos últimas formas de realización, se prefieren generalmente aquellos que tienen un índice de fluidez comprendido entre 16 y 20 g/10 minutos, tal como se determina mediante el ensayo ASTM nº D 1238-57T.

Los artículos conformados de la presente invención pueden contener, si así se desea, además, un plastificante del polímero de cloruro de vinilideno, tal como ftalato de dioctilo o sebacato de dibutilo. El plastificante puede emplearse en cantidades usualmente empleadas para composiciones que se fabrican térmicamente, generalmente de 2 a 10% en peso. Los artículos de la presente invención pueden contener también un antioxidante, tal como 2,4-dimetil-6-(1-metilciclohexil)fenol, estabilizantes a la luz, y otros aditivos conocidos en el ramo que no afectan de forma inconveniente a las propiedades de los artículos.

En una forma de realización especial, los artículos de la presente invención contienen una mezcla de (1) de 50 a 90% en peso de una mezcla copolimérica homogénea de (1) de 70 a 85% en peso de un copolímero de 82 a 88% de cloruro de vinilideno y, como complemento, de 18 a 12% de acrilonitrilo; (2) de 15 a 30% en peso de un copolímero similar al caucho de 70 a 95% en peso de una o más diolefinas conjugadas alifáticas de cadena abierta que tienen de 4 a 9 átomos de carbono, tal como butadieno, y, como complemento, de 5 a 30% de acrilonitrilo; (3) de 20 a 80 partes en peso, por cada 100 partes en peso de dicha mezcla copolimérica, de un plastificante no volátil de dicha mezcla, por ejemplo, ftalato de dicarbitol; (4) de 30 a 100 partes en peso de un

288983



carbón reforzante blando, preferiblemente de un tamaño tal que todas las partículas pasan por un tamiz de malla 200 de la serie Normalizada de Tamices U.S. (no mayor de 0,074 mm), por 100 partes en peso de dicha mezcla; y

(II) como complemento, de 50 a 10% en peso de una poliolefina clorada consistente en una o más monocolefinas hidrocarbonadas no aromáticas polimerizadas de 2 a 4 átomos de carbono, teniendo dicha poliolefina una estructura molecular esencialmente lineal y no ramificada, una densidad de al menos $0,93 \text{ g/cm}^3$, y conteniendo de 25 a 50% de cloro combinado, distribuido de forma esencialmente uniforme a lo largo de la molécula polimérica.

Esta forma de realización, en forma de hojas termoplásticas, resilientes, no vulcanizables, se adapta especialmente al empleo como cubrejuntas para impermeabilización de edificios.

Ha resultado ser, además, muy ventajoso el que los artículos de la presente invención contengan, como estabilizante, un óxido de un metal del grupo II del Sistema Periódico, y un éster alcohólico, cicloalcohólico de un ácido graso, teniendo el grupo ácido graso de 8 a 22 átomos de carbono, y conteniendo de 2 a 10% de oxígeno epoxídico. Son ilustraciones de los materiales preferidos el óxido de magnesio y un aceite de soja epoxidado del que se dispone en el comercio con el nombre de Rapplex G-60 (marca registrada). Los artículos de la presente invención pueden contener, con resultados beneficiosos, al óxido de un metal y los ésteres de ácido graso, en el agregado, en una cantidad comprendida entre 0,5 y

233983



2,75% en peso, preferiblemente de 0,25 a 0,75% en peso del óxido de un metal, y de 0,25 a 2% en peso del éster de ácido graso.

10
15
20
25
30

El procedimiento de la presente invención comprende la operación de mezclar íntimamente el polímero normalmente cristalino de cloruro de vinilideno con el material similar al caucho, o elastomérico. En muchos casos, según el polímero y material elastomérico concretamente empleados, la mezcla de los componentes puede efectuarse de manera conveniente mezclando un látex del polímero y un látex del material elastomérico. La mezcla de látex puede coagularse a continuación, y el material seco puede recuperarse por los métodos conocidos.

El logro de una mezcla efectiva de los componentes por mezcla de látex está influido por varios factores. Los dos látex deben, desde luego, ser compatibles.

El mezclado satisfactorio de los dos látex es generalmente más difícil a medida que el carácter iónico de los dos látex es más distinto. Así, el mezclado de los látex se consigue de la manera más sencilla si ambos látex son o aniónicos o catiónicos. La misma situación se presenta respecto a la alcalinidad o acidez relativa de los dos látex, esto es, el mezclado adecuado de los dos látex se lleva a cabo de la manera más sencilla si ambos son o ácidos o alcalinos. Otros factores que pueden tener influencia sobre el mezclado efectivo de los dos látex incluyen la manera en que se ha estabilizado el látex. Si un látex que está estabilizado internamente, por ejemplo mediante sustituyentes en la molécula

288953



polimérica, se mezcla con un látex que está estabilizado mediante un emulsificante, puede tener lugar una precipitación, como resultado de la migración del emulsificante.

En algunos casos, el procedimiento de la presente invención puede llevarse a cabo empleando el polímero, o el material elastomérico, o ambos, en forma fundida o en forma sólida, de polvo fino, o pulverulenta.

Para la producción de películas, las mezclas de polímero cristalino y material elastomérico se extruyen térmicamente, de preferencia, en forma de tubo, se superenfrian, estiran y orientan por la técnica de soplado, y se cortan a lo largo de la forma conocida en el ramo. Las mezclas o composiciones de la presente invención pueden emplearse también en moldeo, extrusión por ranura, y otras técnicas térmicas de fabricación, formando películas, fibras, hojas, artículos moldeados, y otras formas que tienen propiedades excelentes.

En los siguientes ejemplos todos los tantos por ciento y partes son en peso.

EJEMPLO 1

Se preparó, por polimerización en emulsión, un látex que contiene 34% de sólidos de copolímero cristalino compuesto por 73% en peso de cloruro de vinilideno y 27% en peso de cloruro de vinilo, empleando persulfato potásico como catalizador y el éster dihexílico de la sal sódica del ácido sulfosuccínico como emulsificante, de la forma bien conocida en el ramo.

Se prepararon o consiguieron varios mate-



riales diferentes similares al caucho, o elásticos, y se mezclaron con el polímero de cloruro de vinilideno de la forma indicada.

5
10

Se prepararon varias tandas de látex elásticos con 70% de butadieno y 30% de metil isopropenil cetona, formando látex que tenían 46% de contenido en sólidos, empleando persulfato potásico como catalizador y el éster dihexílico de la sal sódica del ácido sulfosuccínico como emulsificante. A cada látex se añadió un 1% de 2,4-dimetil-6-(1-metilciclohexil)fenol, tomando como base los sólidos del látex, como antioxidante.

15

Se prepararon otros látex por el método anterior, con una mezcla monomérica compuesta por 70 a 95% en peso de butadieno y, de forma correspondiente, de 5 a 30% en peso de metacrilato de metilo, teniendo los látex un contenido en sólidos de aproximadamente 45%. A cada látex se añadió un 1%, tomando como base los sólidos del látex, del antioxidante anteriormente identificado.

20

Se prepararon aún otros látex mediante la técnica anterior, con una mezcla monomérica compuesta por 80% de butadieno, 10% de metacrilato de metilo, y 10% de metil isopropenil cetona, teniendo los látex aproximadamente un 45% de sólidos. A cada látex se añadió un 1%, tomando como base los sólidos del látex, del antioxidante anteriormente identificado.

25

30

Se prepararon otros látex tal como se ha descrito anteriormente, con una mezcla monomérica de cantidades variables de un acrilato de alcohol, concretamente acrilato de butilo, y metil isopropenil cetona, teniendo el látex un contenido en sólidos de aproximadamente

288983



te: 40%.

Se preparó otro grupo de polímero por el procedimiento anterior, con mezclas monoméricas compuestas por cantidades variables de butadieno y acrilato de alcohol, y o bien metil isopropenil cetona o bien metacrilato de metilo. Los látex se prepararon empleando 0,46% de 1,2-dibromo-1,1-dicloroetano, tomando como base el peso de los constituyentes monoméricos, como agente de transferencia de cadena. Los látex resultantes tenían de 25 a 40% de sólidos. Se añadió a los látex un 1% del antioxidante anteriormente mencionado.

Otros látex preparados por la técnica anterior estaban compuestos por 75% de butadieno y 25% de acrilonitrilo, teniendo los látex un 46% de sólidos. A cada látex se añadió un 1%, tomando como base los sólidos, del antioxidante anteriormente mencionado.

Otros materiales elastoméricos empleados en la presente invención se seleccionaron de entre látex disponibles en el comercio. Estos incluían látex compuestos por 15 a 95% de butadieno y 85 a 5% de estireno, látex de caucho natural de polibutadieno y poliisopreno, y látex de copolímeros de cloropreno-acrilonitrilo.

El látex de polímero de cloruro de vinilideno y el material elastomérico se mezclaron en las proporciones deseadas, se coagularon, secaron y se recuperó la mezcla. Se extruyeron térmicamente muestras de cada mezcla, empleando técnicas normales de soplado boteo, formando películas orientadas que tienen un espesor de aproximadamente 0,025 mm. La tabla siguiente ilustra y resume los resultados de los ensayos de flexibilidad a baja tem-



peratura, determinados en la película orientada.

T A B L A I

MATERIAL ELASTOMÉRICO

Mues tra Nº	Monó mero A	% A	Monó mero B	% B	Monó mero C	% C	Elas- tome- ro, %	Aditivos, %	Flexión en frío (1) -18°C
1	MIC	15	But	85	--	--	15	5 SDB	20+
2	"	20	"	80	--	--	15	"	20+
3	"	30	"	70	--	--	20	"	8
4	MAM	5	"	95	--	--	15	0,5 OMG 7 SDB	10+
5	"	20	"	80	--	--	15	"	10+
6	"	30	"	70	--	--	15	"	10+
7	"	20	"	80	--	--	5	"	10+
8	"	20	"	80	--	--	25	"	10+
9	"	10	"	80	MIC	10	15	"	10+
10	"	20	"	80	--	--	12	7 SDB 0,5 OMG 0,5 G-60	10+ (2)
11	AB	95	MIC	5	--	--	15	7 SDB 1 G-60	7
12	But	100	--	--	--	--	15	7 SDB 0,5 OMG	10+
13	Ca nat	100	--	--	--	--	15	"	10+
14	But	35	AB	35	MAM	30	15	7 SDB 1 G-60	10+
15	"	75	VCN	25	--	--	15	5 SDB 0,5 OMG	4
16	CP	81	"	19	--	--	15	7 SDB 0,5 OMG	10+
17	But	95	E	5	--	--	15	7 SDB 1 G-60	10+
18	"	15	E	85	--	--	15	"	10+
19	AE	65	VP	35	--	--	15	0,5 OMG	10+
20	CPO	100	--	--	--	--	10	9 SDB	10+
21	Et	67	AV	33	--	--	2	7,5 SDB	5+

288983



Abreviaturas

35

MIC = metil isopropenil cetona

SDB = sebacato de dibutilo

But = butadieno

MAM = metacrilato de metilo

OMG = óxido de magnesio

AB = acrilato de butilo

G-60 - Paraplex G-60 (marca registrada)

VCM = acrilonitrilo

10

CP = cloropreno

E = estireno

Cau Nat = caucho natural

AE = acrilato de etilo

VP = vinilpirrolidona

15

Et = etileno

AV = acetato de vinilo

CPO = copolímero clorado de aproximadamente 99,3% en peso de etileno con aproximadamente 0,7% en peso de buteno.

20

(1) Flexión en frío = número de flexiones manuales a -18°C necesarias para producir rotura.

(2) Requirió más de 120 horas de exposición a 80°C en una estufa de aire en circulación para desarrollar un olor inaceptable, lo que indica la estabilidad mejorada de esta muestra.

25

Otras propiedades físicas determinadas en las muestras fueron la viscosidad en fusión de la composición, módulo de flexión de la película, tanto por ciento de transmisión, transmisión de oxígeno, y transmisión de vapor de agua. En todos los casos, los resultados mostraron que las películas sobrepasan las especificaciones co-

30

288983



merciales para tales películas orientadas para embalajes.

EJEMPLO 2

Se prepararon como en el Ejemplo 1 látex
 compuestos por 85% de cloruro de vinilideno-15% de cloru
 ro de vinilo, 80% de cloruro de vinilideno-20% de cloruro
 de vinilo, y 73% de cloruro de vinilideno-27% de cloruro
 de vinilo. Se preparó como en el Ejemplo 1 un copolíme-
 ro elastómero de 70% de butadieno-30% de metil isopropo-
 nil cetona, y se formaron piezas moldeadas sin plastificar,
 como en el Ejemplo 1, que contenían 10% del copolímero elas-
 tómero. La siguiente tabla presenta los datos.

TABLA II

Composición de copolíme ro de cloru ro de vinili deno (% de cloruro de vinilideno)	% de comp. de caucho 70/30	Módulo de flexión kg/cm ² *	Punto frio **	Viscosidad en fusión, poise
85	10	12.000	19	135.000
80	10	11.300	15	85.000
73	10	9.900	12	115.000

* Módulo de flexión a 0°C.

** Punto frio es el primer cambio grande de la pen-
diente de la curva del módulo de flexión frente a
la temperatura, cuando la temperatura disminuye
desde + 50°C.

Por los datos presentados puede observarse
que la adición de las cantidades indicadas del copolímero
elastómero especificado a los polímeros de cloruro de vi-

288983



5
 nilideno normalmente cristalinos tiene como resultado la
 obtención de mezclas que tienen propiedades físicas apre-
 ciablemente mejoradas sobre los copolímeros de cloruro de
 vinilideno, ya estén plastificados o sin plastificar, y
 ya estén estabilizados o sin estabilizar. Respecto a lo
 último, se preparó una composición mezclando íntimamente
 10% en peso de un copolímero de 70% de butadieno y 30% de
 metil isopropenil cetona con 90% de un copolímero de 73%
 de cloruro de vinilideno y 27% de cloruro de vinilo. Esta
 10 mezcla se convirtió en una película orientada por extru-
 sión térmica, sin mas plastificación ni estabilización.
 Las propiedades de esta película mostraron aproximada-
 mente la misma magnitud de mejora sobre una película de
 copolímero de cloruro de vinilideno sin mezclar, como se
 15 pone en evidencia en los ejemplos anteriores.

EJEMPLO 3

Se mezclaron en un mezclador de cintas pro-
 por ciones aproximadamente equivalentes de los ingredien-
 20 tes especificados a continuación, y a continuación se trans-
 firieron a un molino de elaboración de dos rodillos, que
 trabajaba a 100°C.

	<u>Partes</u>
25	Copolímero de 82% de cloruro de vinili- deno/18% de acrilonitrilo 100
	"Thermax" (carbono reforzante que tiene un tamaño medio de partícula de aproxima- damente 450 milimicras, del que al menos un 99,9% pasaba a través de un tamiz de malla 200 (Serie Normalizada de Tamices U.S.) (0,074 mm) 55
30	Ftalato de dicarbitol (plastificante) 30

288983



Partes

Pirofosfato tetrasódico (estabilizante al calor)	1
Acido esteárico (lubrificante)	2
Copolímero de 80% de butadieno-1,3/20% de acrilonitrilo	16

3
5
10
15
A continuación se añadió a tal mezcla un 34% en peso tomando como base el peso total de la mezcla, de un copolímero olefínico clorado que tiene una densidad de aproximadamente 1,2 y que está compuesto por aproximadamente 99,3% en peso de etileno y aproximadamente 0,7% en peso de buteno; teniendo dicho copolímero una estructura molecular esencialmente lineal y sin ramificar que contiene menos de aproximadamente 3 grupos metilo por cada 100 unidades de metileno en su molécula, y teniendo cloro unido a él de forma esencialmente uniforme, en cantidad comprendida entre aproximadamente 35 y 40%. La mezcla se conformó a continuación en forma de una hoja continua que tiene un espesor de aproximadamente 2,1 mm.

Lo que sigue resume los resultados de las propiedades físicas determinadas en el material en forma de hoja anteriormente descrito.

20	Resistencia al impacto	- 4,1 m.kg a -18°C para producir fractura dejando caer una esfera metálica de 22,2 mm de diámetro sobre la superficie del artículo.
25	Dureza (durómetro Shore) (Ensayo ASTM nº D-676-55T)	- 66
	Resistencia a la tracción (Ensayo ASTM nº D-412-51T)	- 84,5 kg/cm ²
	Alargamiento, % (Ensayo ASTM nº D-412-51T)	- 500

30 Por los datos anteriores puede observarse que la incorporación de las cantidades designadas de los

288983



5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

copolímeros elastómeros de butadieno-1,3/acrilonitrilo
anteriormente descritos, y del copolímero olefínico clora
do, a la composición de copolímero de cloruro de vinili-
deno/acrilonitrilo produce artículos que tienen flexibi-
lidad muy mejorada a bajas temperaturas, a la vez que con-
servan las características físicas deseables del polímero
de cloruro de vinilideno. Aún más, las composiciones de
la presente invención conservan esencialmente todas sus
muy convenientes propiedades cuando se someten a exten-
sos periodos de exposición a la intemperie, tal como, por
ejemplo, durante el envejecimiento acelerado en una estu-
fa calentada a aproximadamente 150°C, y durante la exposi-
ción directa a la intemperie en Arizona. Además, las com-
posiciones de la presente invención tienen poca o ninguna
tendencia a atacar a los materiales soporte usualmente em-
pleados, tal como madera.

Esta solicitud, que corresponde a la presen-
tada en E.U.A. el 13 de Junio de 1962, bajo el nº 202.062,
13 de Junio 1962 nº 202.063, 13 de Junio 1962 nº 202.064,
22 Agosto 1962 nº 218.534 y 2 de Noviembre 1962 nº 235.110,
se acoge a los beneficios del art. 51 del vigente Estatuto
sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que
se presentan para que sean objeto de ésta Patente de In-

288983



vención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma hechos de polímeros normalmente cristalinos de cloruro de vinilideno caracterizadas por que los mismos contienen una pequeña proporción de un material elastomero o análogo al caucho que es compatible con dicho polímero cristalino de vinilideno a una temperatura igual o superior a la temperatura que corresponda a la de fusión de los cristales de dicho polímero de cloruro de vinilideno.

10

2.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con el punto 1, caracterizadas por que el material elastómero se hincha sustancialmente en 48 horas a la temperatura ambiente en cloruro de metileno.

15

3.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con los puntos 1 ó 2, caracterizados por que el material elastómero se hincha en 48 horas a la temperatura ambiente en cloruro de metileno hasta tres veces por lo menos su volúmen primitivo.

20

4.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con los puntos 1 ó 2 caracterizadas por que el material elastómero se hincha en 48 horas a la temperatura ambiente en cloruro de metileno hasta 6 veces por lo menos su volúmen primitivo.

25

5.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 4 caracterizadas por que el material elastómero tiene una viscosidad Mooney de 3 a 200, a 100°C.

30

6.- Mejoras introducidas en la fabricación

288983



de artículos con forma de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 5 caracterizadas por que el material elastómero tiene una viscosidad Mooney de 10 a 150, a 100°C.

7.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 6 caracterizadas por que el material elastómero tiene una viscosidad Mooney de 30 a 70, a 100°C.

8.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 7 caracterizadas por que el polímero de cloruro de vinilideno contiene por lo menos 70% en peso de cloruro de vinilideno polimerizado y, consiguientemente, no más de 30% en peso de uno o más monómeros polimerizados monoetilenicamente no saturados que son copolimerizables con cloruro de vinilideno.

9.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con el punto 8 caracterizadas porque el monómero monoetilenicamente no saturado es cloruro de vinilo.

10.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 9 caracterizadas por que los mismos constan de o contienen desde el 50 al 98% en peso del polímero de cloruro de vinilideno y del 2 al 50% en peso del material elastómero, basados en el peso combinado del polímero y el material elastómero.

11.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 10 caracterizadas por que el material elastómero es un copolímero de (1) del 70 al 95% en peso de una

288983



dioléfina alifática conjugada de cadena abierta que tiene de 4 a 9 átomos de carbono, y de (2) del 5 al 30% en peso de un alcohol inferior - alqueno inferior - cetona.

5
12.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con una cualquiera de los puntos 1 a 10 caracterizadas por que el material elastómero es un copolímero de (1) del 70 al 95% en peso de una dioléfina alifática conjugada de cadena abierta que tiene de 4 a 9 átomos de carbono, y de (2) del 5 al 30% en peso de un alcohol - acrilato de alcohol inferior que tiene de 1 a 4 átomos de carbono en el grupo alcohol del éster y 1 ó 2 átomos de carbono en el grupo alcohol alfa.

15
13.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con una cualquiera de los puntos 1 a 10 caracterizadas por que el material elastómero es un terpolimero de (1) del 70 al 95% en peso de una dioléfina alifática conjugada de cadena abierta que tiene de 4 a 90 átomos de carbono, y de (2) del 5 al 30% de peso combinado de una o más alcohol inferior - alqueno inferior cetonas y uno o más alcohol - acrilatos de alcohol inferior.

25
14.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con una cualquiera de los puntos 1 a 10 caracterizadas por que el material elastómero es un copolímero de (1) del 70 al 95% en peso de una dioléfina alifática conjugada de cadena abierta que tiene de 4 a 9 átomos de carbono, y de (2) del 5 al 30% en peso de acrilonitrilo.

288983



15.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 10 caracterizadas por que el material elástico es un interpolimero de (1) del 70 al 95% en peso de uno o mas esteres alcohilicos de ácido acrílico que tienen de 4 a 8 átomos de carbono en el grupo alcohilo del ester, y de (2) del 5 al 30% en peso combinado de una o más alcohilo inferior alqueno inferior cetonas y uno o más alcohil - acrilatos de alcohilo inferior.

10

16.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 10 caracterizadas por que el material elástico es un interpolimero de (1) por lo menos 5% en peso de una diolefina alifática conjugada de cadena abierta que tiene de 4 a 9 átomos de carbono, y de (2) por lo menos 35% en peso de un ester alcohilico de ácido acrílico que tiene de 4 a 8 átomos de carbono en el grupo alcohilo del ester, y de (3) del 5 al 30% en peso de una o más alcohilo inferior - alqueno inferior - cetonas o alcohil-acrilatos de alcohilo inferior.

15

20

17.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 10 caracterizadas por que el material elástico es caucho natural o un caucho sintético obtenido por polimerización de 1,3 - butadieno, 2- metil -1,3-butadieno, o isopreno.

25

30

18.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 10 caracterizadas por que el material elástico es un copolímero de (1) del 15 al 95% en peso de

288983



1,3 - butadieno, y de (2) del 5 al 85% en peso de 1 ó más compuestos monovinilaromáticos copolimerizables de la serie bencénica.

19.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con el punto 18 caracterizadas por que el hidrocarburo monovinilaromático es estireno.

20.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 10 caracterizadas por que el material elastómero es un copolímero de (1) del 50 al 95% en peso de cloropreno, y de (2) del 5 al 50% en peso de acrilo nitrilo.

21.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 10 caracterizadas por que el material elastómero es un copolímero de (1) del 60 al 95% en peso de 1 ó más esteres alcohólicos de ácido acrílico que tienen de 1 a 8 átomos de carbono en el grupo alcohol del ester, y de (2) del 5 al 40% en peso de vinilpirrolidinona.

22.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con el punto 21 caracterizadas por que el ester alcohólico de ácido acrílico es acrilato de etilo.

23.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 11 a 22 caracterizadas por que contienen del 70 al 95% en peso del polímero de cloruro de vinilideno y, complementariamente, del 5 al 30% en peso del material elastómero, basados en el peso combinado del polímero y

288983



del material elastómero.

5 24.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con uno de los puntos 1 a 10 caracterizadas por que el material elastómero es una poliolefina clorada.

10 25.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con el punto 24, caracterizadas por que la poliolefina consta de una o mas monoolefinas de hidrocarburos no - aromáticos - interpolimerizadas que tienen de 2 a 4 átomos de carbono, es sustancialmente lineal y tienen una densidad mínima de $0,93 \text{ g/cm}^3$, y la poliolefina clorada contiene de 25 a 70% de cloro combinado distribuido a lo largo de la cadena polímera.

15 26.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con los puntos 23 ó 24 caracterizadas por que los mismos contienen del 50 al 95% en peso del polímero de cloruro de vinilideno cristalino y, complementariamente, del 5 al 50% en peso del material elastómero.

20 27.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 10 caracterizadas por que el material elastómero es un copolímero de (1) del 25 al 80% en peso de etileno, y de (2) del 20 al 75% en peso de un alcanato de vinilo, cuya porción ácida contiene de 2 a 8 átomos de carbono.

25 28.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con el punto 27 caracterizadas por que el alcanato de vinilo es acetato de vinilo.

30 29.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con los puntos 27 ó 28

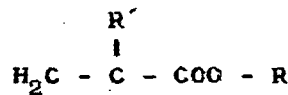


caracterizadas por que los mismos contienen del 80 al 98% en peso del polímero de cloruro de vinilideno y, complementariamente, del 2 al 20% en peso del material elastómero, basados en el peso combinado del polímero y el material elastómero.

5

30.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 10 caracterizadas por que el material elastómero es un copolímero de (1) del 20 al 80% en peso de etileno, y de (2) del 20 al 80% en peso de un ester alcohólico copolimerizable de un ácido alfa, beta, - etilénicamente no saturado que tiene la fórmula

10



15

en donde R es un alcoholilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono y R' es hidrógeno o un alcoholilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono.

20

31.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con el punto 30, caracterizadas por que el ester alcohólico de un ácido alfa, beta-etilénicamente no saturado es acrilato de etilo.

25

32.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con los puntos 30 ó 31 caracterizadas por que consisten de o contienen del 80 al 97% en peso del polímero de cloruro de vinilideno y del 3 al 20% en peso del material elastómero, basados en el peso combinado del polímero y el material elastómero.

30

33.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con uno cualquiera de los

288983



puntos 27 a 32 caracterizadas por que el material elástico mero tiene un índice de fusión de 16 a 20g/10 minutos.

34.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 33 caracterizadas por que contienen, además, un plastificante para el polímero de cloruro de vinilideno.

35.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 34 caracterizadas porque contienen, además, un plastificante para el polímero de cloruro de vinilideno en una cantidad del 2 al 10% en peso.

36.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con los puntos 34 ó 35 caracterizadas por que el plastificante es sebacato de dibutilo.

37.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 36 caracterizadas por que contiene, además, un antioxidante.

38.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con el punto 37 caracterizadas por que el antioxidante es 2,4-dimetil-6-(1-metilciclohexil)fenol.

39.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 38 caracterizadas por que tienen forma de una película orientada.

40.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 39 caracterizadas por que tienen forma de una película que se contrae con el calor.

288983



41.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 8 caracterizadas por que constan de o contienen una mezcla de (I) del 50 al 90% en peso de una mezcla copolimera homogénea de (1) del 70 al 85% en peso de un copolímero que contiene del 82 al 88% de cloruro de vinilideno y, complementariamente alrededor del 18 al 12% de acrilonitrilo; (2) del 15 al 30% en peso de un copolímero análogo al caucho con 70 a 95% en peso de una o más diolefinas alifáticas conjugadas de cadena abierta que tienen de 4 a 9 átomos de carbono, y, complementariamente, del 5 al 30% en peso de acrilonitrilo; (3) de 20 a 80 partes en peso por cada 100 partes en peso de dicha mezcla copolimera de un plastificante no volátil para dicha mezcla; (4) de 30 a 100 partes en peso de un negro de humo blanco reforzante por cada 100 partes en peso de dicha mezcla; y de (II) complementariamente, del 50 al 10% en peso de una poliolefina clorada, consistiendo dicha poliolefina en una o más monoolefinas de hidrocarburos no aromáticos polimerizadas con 2 a 4 átomos de carbono, teniendo dicha poliolefina una estructura molecular sustancialmente lineal y no ramificada, una densidad mínima de 0,93 gramos por centímetro cúbico y conteniendo dicha poliolefina clorada del 25 al 50% de cloro combinado distribuido en forma sustancialmente uniforme a lo largo de la molécula de polímero.

42.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con el punto 41 caracterizadas por que el plastificante es ftalato de dicarbitol.

43.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con los puntos 41 o 42



caracterizadas por que las partículas del negro de humo blando reforzante son de un tamaño tal que todas ellas pasan por un tamiz de malla 200 de la serie normal de tamices de Estados Unidos (No mayor de 0,074 mm.)

44.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 41 a 43 caracterizadas por que están en forma de láminas termoplásticas elásticas no vulcanizables.

10 45.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 11 a 14, 16 ó 41 caracterizadas por que la diolefina es 1,3-butadieno o isopreno.

15 46.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 11, 13, 15 ó 16 caracterizadas por que la alcohol inferior - alqueno inferior - cetona es metil, isopropenil cetona, etil vinil cetona o metil vinil cetona.

20 47.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 12, 13, 15 ó 16 caracterizadas por que el alcohol-acrilato de alcohol inferior es metacrilato de metilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de butilo, etacrilato de metilo, etacrilato de etilo o etacrilato de propilo.

25 48.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con los puntos 15 ó 16 caracterizadas por que el ester alcohílico de ácido acrílico es acrilato de butilo, acrilato de hexilo, o acrilato de 2-etilhexilo.

30 49.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos con forma de acuerdo con uno cualquiera de

288983



los puntos 24, 25 ó 41 caracterizadas por que la poliole-
fina clorada es un copolímero clorado de etileno y buteno.

5
10
50.- Mejoras introducidas en la fabricación
de artículos con forma de acuerdo con uno cualquiera de
los puntos 1 a 49 caracterizadas por que contienen, además,
como estabilizador, un óxido de un metal del Grupo II de
la Tabla Periódica y un ester alcohilico, cicloalcohilico,
arilico o aralcohilico de un ácido graso, cuyo grupo de
ácido graso tiene de 8 a 22 átomos de carbono y que contiene
de 2 a 10% de oxígeno epoxi,

51.- Mejoras introducidas en la fabricación
de artículos con forma de acuerdo con el punto 50 caracte-
rizadas porque el óxido de un metal es óxido de magnesio.

15
52.- Mejoras introducidas en la fabricación
de artículos con forma de acuerdo con los puntos 50 ó 51
caracterizadas por que el ester de un ácido graso es un
aceite de soja epoxidado.

20
53.- Mejoras introducidas en la fabricación
de artículos con forma de acuerdo con uno cualquiera de los
puntos 50 a 52 caracterizadas por que contienen el óxido de
un metal y el ester de ácido graso, conjuntamente, en una
cantidad de 0,5 al 2,75% en peso.

25
54.- Mejoras introducidas en la fabricación
de artículos con forma de acuerdo con uno cualquiera de los
puntos 50 a 53 caracterizadas por que contiene de 0,25 a
0,75% en peso del óxido de un metal y de 0,25 a 2% en pe-
so del ester de ácido graso.

30
55.- Mejoras introducidas en la preparación
de composiciones para la producción de los artículos con
forma de los puntos 1 a 54 que consisten en o contienen
una mezcla intima de un polímero normalmente cristalino de



cloruro de vinilideno y una pequeña proporción de un material elastómero o análogo al caucho que es compatible con dicho polímero de cloruro de vinilideno cristalino a una temperatura que corresponde a la temperatura de fusión de los cristales del polímero.

56.- Mejoras introducidas en el procedimiento de producción de los artículos con forma de los puntos 1 a 54 o en las composiciones del punto 55 que comprenden el mezclar intimamente un polímero normalmente cristalino de cloruro de vinilideno con una pequeña proporción de un material elastómero o análogo al caucho que es compatible con el polímero cristalino a una temperatura igual o superior a la temperatura que corresponde a la temperatura de fusión de los cristales del polímero.

57.- Mejoras introducidas en el procedimiento de acuerdo con el punto 56 caracterizadas por que el polímero de cloruro de vinilideno cristalino se emplea en forma de un latex.

58.- Mejoras introducidas en el procedimiento de acuerdo con los puntos 56 ó 57 caracterizadas por que el material elastómero se emplea en forma de un latex.

59.- Mejoras introducidas en el procedimiento de acuerdo con los puntos 56 ó 58 caracterizadas por que el polímero de cloruro de vinilideno cristalino se emplea en forma sólida, de polvo fino ó pulverulenta.

60.- Mejoras introducidas en el procedimiento de acuerdo con uno de los puntos 56, 57 ó 59 caracterizadas por que el material elastómero se emplea en forma sólida, de polvo fino o pulverulenta.

61.- Mejoras introducidas en el procedimiento

288983



to de acuerdo con los puntos 56 ó 60 caracterizadas por que el polímero de cloruro de vinilideno cristalino se emplea en forma fundida.

5

62.- Mejoras introducidas en el procedimiento de acuerdo con uno de los puntos 56, 59 ó 61 caracterizadas por que el material elastómero se emplea en forma fundida.

10

63.- MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE ARTICULOS CON FORMA HECHOS DE POLIMEROS NORMALMENTE CRISTALINOS DE CLORURO DE VINILIDENO.

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

Esta Memoria consta de treinta y siete hojas escritas por una sola de sus caras.

Madrid, 16 SEP. 1963

P. A.

Albino de Elizaburg
(Por Poderes)

28.8983