



335419

No. 335.419

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

MONTECATINI EDISON S.p.A.

entidad italiana, con domicilio en Foro
Bonaparte 31, Milán, Italia, relativa a:

"METODO PARA FABRICAR MATERIALES POLIME-
RICOS APLICABLES AL DESARROLLO DE CULTIVOS"

=====

Inventores: Egidio Cerri, Flaviano Glatti
y Fausto Bargellini

Prioridad : Solicitud de patente en Italia
núm. Verb. 12529 de fecha 21
diciembre 1965.



335419

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a la fabricación de materiales termoplásticos transparentes e incoloros basados en polímeros de cloruro de vinilo. Más particularmente, esta invención se refiere a la fabricación de materiales termoplásticos transparentes e incoloros dotados de propiedades químicas y físicas particulares que hacen su uso particularmente ventajoso, en forma de películas, planchas y similares, en las instalaciones para forzar el crecimiento y para proteger, utilizados en horticultura, floricultura y producción de frutas. - - - - -

Así, el principal propósito de esta invención es el mejorar la técnica y las instalaciones para forzar el crecimiento y para proteger los cultivos de verduras, flores y frutas, utilizando materiales particularmente apropiados, no empleados anteriormente, económicos y de larga vida, mucho más duraderos que los materiales utilizados hasta ahora para fines similares en substitución del vidrio.

Otro propósito de esta invención es el proveer una mayor práctica y variedad de empleo junto con una gran facilidad de montaje. - - - - -

Estos y aún otros propósitos de esta invención se alcanzan por medio de materiales poliméricos termoplásticos transparentes e incoloros que, según esta invención, se fa



335419

21

- brican proveyendo material polimérico de cloruro de vinilo, mezclándolo bajo agitación con: agentes termoestabilizantes que se eligen del grupo compuesto por derivados orgánicos del bario, cadmio, plomo, zinc, estaño, magnesio; agentes termocoestabilizantes, basados en uno o más compuestos orgánicos que contienen por lo menos un grupo epoxi en la molécula; agentes absorbentes de rayos ultravioleta que se eligen del grupo compuesto por benzofenonas y triazoles simples o substituídos, y que comprenden eventualmente un agente de azuleo o un blanqueador óptico; agentes plastificantes basados en derivados de ácidos ftálico, adípico, azelaico, sebácico y/o de fosfatos o fosfitos alquilo, alquilarilo y arilo, de hidrocarburos alquilaromáticos y/o de parafinas cloradas; y agentes lubricantes, y laminando la masa compuesta por dicho material polimérico y dichos agentes,
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- confiriéndole una carga de ruptura superior a 0,7 Kg/mm², un alargamiento longitudinal porcentual superior al 100%, una estabilidad térmica estática inalterada después de 200 minutos a 170°C y una estabilidad a la luz inalterada después de 1000 horas. - - - - -

Los materiales obtenidos según la invención están constituídos, por lo menos, por :

- 1.) un material polimérico que contiene por lo menos 75% de cloruro de vinilo químicamente combinado, preparado polimerizando en un medio acuoso cloruro de vinilo solo o en mezcla con otros monómeros polimerizables con él. Este material polimérico se caracteriza además por un nú-
- 25.



335419

5. mero K de Fichentscher comprendido entre 60 y 90; o mezclas de cloruro de polivinilo, en una proporción preponderante, con otras resinas sintéticas, tales como por ejemplo ABS o materiales poliméricos basados en derivados acrílico,
- 2) una composición termoestabilizante constituida por un estabilizante de bario, cadmio, plomo, zinc, estaño o magnesio, solo o en combinaciones apropiadas,
- 3) una composición termocoestabilizante constituida por uno o más compuestos orgánicos que contienen en su molécula por lo menos un grupo epoxi, tales como por ejemplo ésteres epoxi superiores que contengan de 22 a 150 átomos de carbono,
10. 4) un compuesto capaz de absorber rayos ultravioleta, basado en benzofenonas o triazoles simples o sustituidos, eventualmente en combinación con un agente azulante o un blanqueador óptico del tipo conocido por los entendidos en la materia,
15. 5) una composición plastificante constituida por una mezcla de uno o más plastificantes de la serie ftálica que tenga un número de átomos de carbono, en la cadena alquilo, que varía de 4 a 13, al que se añaden eventualmente sustancias antioxidantes, tales como fenoles sustituidos, solos o en combinación con polialcoholes, también en mezcla con diferentes plastificantes, tales como por ejemplo :
- 20.
- 25.

335419



5. a) adipatos alquilo con un número de átomos de carbono, en la cadena alquilo, que varía de 4 a 13,
b) sebacatos alquilo con un número de átomos de carbono, en la cadena alquilo, que varía de 4 a 13,
c) azelatos alquilo con un número de átomos de carbono, en la cadena alquilo, que varía de 4 a 13,
d) fosfatos y fosfitos alquilo, arilo o alquilarilo,
e) hidrocarburos alquilaromáticos, tales como dodecíl-bencenos y similares,
10. f) parafinas cloradas,
- 6) una composición lubricante compuesta por uno o más de los compuestos siguientes:
15. - ácidos alifáticos superiores (con desde 12 a 24 átomos de carbono), tales como por ejemplo ácido esteárico, láurico, palmítico, mirístico, o sus sales de bario, cadmio, zinc, calcio y plomo,
- ceras parafínicas,
- ceras poliamídicas,
- polietilenos de bajo peso molecular,
20. - aceites de sílicio,
- aceites minerales lubricantes,
- alcoholes alifáticos superiores que contengan de 12 a 24 átomos de carbono.

25. La composición cuantitativa del material polimérico transparente, según esta invención, varía según el tipo de aditivos utilizados según los puntos de 2 a 6. Se han obtenido resultados completamente satisfactorios con materiales



335419

poliméricos transparentes incoloros en forma de películas que contienen por cada 100 partes de polímero de cloruro de vinilo, respectivamente:

- 5. 0,5-10 partes de composición termoestabilizante
- 0,5-30 partes de composición termocoestabilizante
- 0,05-2 partes de absorbente de radiaciones ultravioleta
- 10-100 partes de composición plastificante
- 0,05-5 partes de composición lubricante.

10. Con fines puramente indicativos y no limitativos de esta invención, se dará a continuación un ejemplo de composición cualitativa-cuantitativa de un material polimérico transparente según esta invención: - - - - -

15.	- SIGRON 548 (homopolímero de cloruro de polivinilo suspendido)	100 partes en peso			
	- Estabilizante térmico de bario/cadmio (relación Ba/Cd = 1/2)	3	"	"	"
	- Aceite de soja epoxidizado	5	"	"	"
	- 2-hidroxi-4 metoxi-benzofenona	0,25	"	"	"
20.	- Ftalato de dioctilo (con 2% bisfenól A)	50	"	"	"
	- Fosfato de tricresilo	10	"	"	"
	- Acido esteárico	0,5	"	"	"

25. Los materiales poliméricos transparentes, en forma de películas, que contienen según esta invención el polímero de cloruro de vinilo en mezcla con los aditivos citados en los puntos anteriores de 2 a 6, pueden transformarse en películas y planchas. Así, por ejemplo, se preparan pelícu-

335419



21 21

las incoloras basadas en materiales poliméricos según esta invención por extrusión de materiales granulares o en polvo (mezclas secas), eventualmente gelificadas en parte, constituidos por cloruro de polivinilo en mezcla con los aditivos mencionados anteriormente. - - - - -

5.

Esta mezcla, en la forma de polvo o de gránulos, se obtiene mezclando, primero en frío y luego a una temperatura de hasta 120°C, el polímero y los aditivos. La mezcla así obtenida (mezcla seca) puede refrigerarse y por tratamiento mecánico o térmico puede transformarse en una masa homogénea a temperatura que varíe de 120°C a 180°C (gelificación) y ser introducida luego en un granulador, por ejemplo una extrusora con cabezal de estirado provisto de una cuchilla giratoria, situada en el extremo del cabezal de extrusión. - - - - -

10.

15.

Los gránulos así obtenidos se transforman luego en películas y planchas en extrusoras con cabezales de extrusión convenientemente configurados para adaptarse a las necesidades de aplicación. - - - - -

20.

Los materiales poliméricos transparentes incoloros, objeto de esta invención, en forma de películas plastificadas o de planchas plastificadas o rígidas, presentan, en comparación con el vidrio, una resistencia al impacto mucho mayor, un peso específico reducido y menores costes de instalación debido al hecho de que en este caso se requieren estructuras de soporte más económicas. - - - - -

25.

Los materiales poliméricos transparentes incoloros, ob

335419



jeto de esta invención, resultan además caracterizarse, en forma de películas plastificadas, por las siguientes propiedades mecánicas :

- Módulo (ASTM D 882) mayor que 0,3 kg/mm²
- 5. - Carga de ruptura (ASTM D 882) mayor que 0,7 kg/mm²
- Porcentaje de alargamiento (ASTM D 882) mayor que 100% (longitudinalmente)
- Ensayo al desgarramiento según Elmendorf (ASTM D 689) mayor que 2000 g/mm
- 10. - Estabilidad térmica estática (ASTM D 784) inalterada después de 200 minutos a 170°C.
- Estabilidad a la luz medida en el "Weather-o-meter" (E 42) inalterada después de 1000 horas.
- Dureza Shore (ASTM 1706) mayor que 50.
- 15. Los mismos resultados obtenibles con los materiales poliméricos objeto de esta invención, en forma de películas plastificadas que tienen la composición cualitativa-cuantitativa mencionada anteriormente, pueden obtenerse reduciendo gradualmente a cero la cantidad de composición
- 20. plastificante. En tal caso las características mecánicas serán las siguientes: - - - - -
- Carga de ruptura (ASTM D 638) hasta 7 kg/mm²
- Porcentaje de alargamiento a la ruptura (ASTM D 638) hasta 140%, mientras la estabilidad al calor y a la
- 25. luz permanecen prácticamente inalteradas. - - - - -



335419

21

5. Los materiales termoplásticos transparentes incoloros, objeto de esta invención, están dotados de características ópticas que difieren básicamente de las de materiales transparentes incoloros de igual espesor utilizados en substitución del vidrio. - - - - -

10. Estas diferencias se refieren tanto al porcentaje de transmitancia de las radiaciones solares de varias longitudes de onda como al grado de reflexión y de difusión que las mismas radiaciones sufren cuando chocan con el material bajo ángulos de incidencia que difieren de cero, como puede verse claramente de las tablas I y II, que se dan posteriormente y en las cuales, con fines únicamente indicativos, se registran respectivamente los valores del porcentaje de transmitancia con la longitud de onda variable de la radiación solar, para el material polimérico transparente incoloro según esta invención y, por comparación, para material transparente fabricado de polímero de cloruro de vinilo y de polietileno comerciales de igual espesor,

15. y el valor del porcentaje de transmitancia con la variación de la longitud de onda de la radiación solar que choca con el material bajo diferentes ángulos de incidencia, siempre para los tres materiales mencionados anteriormente. - - - - -

20.

335419

210



T A B L A I

<u>Radiaciones</u>	Longitud onda en Å	<u>Transmitancia % (α)</u>		
		a (x)	b (xx)	c (xxx)
Ultravioleta media	3000	13	12,5	67,5
	3100	7,5	14	62
	3200	5	16,5	62
Ultravioleta larga	3400	6	19,5	64
	3500	14	22,5	65
	3600	32,5	29,5	66
	3700	56	36,5	67
	3800	72,5	39	68
	3900	80	44	69,5
	4100	84,5	47	70,5
	4300	87	49,5	72
	4500	87,5	52	73,5
4700	88	53	74,5	
Visible	4900	88,5	56	75,5
	5200	89	58,5	77
	5600	89,5	61	77,5
	6000	89,5	65	79,5
	6500	89,5	66,5	80
	7000	90,5	68	81
	7600	91	68	82
	7700	91	69	82
8500	91	69	83	
Infrarrojo corta	9500	91	69,5	84
	11000	91	69,5	85
	12000	90	70	84,5

- (α) - ángulo de incidencia = 0
- (x) - película transparente, espesor de 0,20 mm, preparada según la invención
- (xx) - película de PVC comercial conocida como Mipolan, espesor de 0,20 mm
- (xxx) - película de polietileno comercial, espesor de 0,20 mm

<u>Radiación</u>	<u>Transmitancia %</u>		
	ángulo de incidencia = 15°	ángulo de incidencia = 30°	ángulo de incidencia = 45°
Visible			
4900	88	87	80,5
5200	88	50	80
5600	89	52,5	40
6000	89	53	43
6500	90	56	46
7000	90	59	47
7600	90	60,5	48
7700	90	60,5	48
8500	90,5	61,5	48
Longitud onda en Å	a (x)	b (x)	a (x)
Infrarrojo corta 9500	91	62	83
11000	90,5	62	83
12000	89,5	62,5	85

a (x) = película transparente, espesor de 0,20 mm, preparada según la invención
b (x) = película transparente de PVC comercial conocida como Mipolan, espesor de 0,20 mm.

335419

21



335419

21



Al examinar la Tabla I aparecerá claramente el siguiente hecho :

a) De 3750 a 7000 Å (visible)

5. El material según la presente invención se caracteriza por una transparencia mucho más alta que la de un material polimérico análogo (PVC) de igual espesor (muestra de referencia b); con respecto a un material polimérico de una naturaleza diferente (polietileno) de igual espesor (muestra de referencia c) el material según esta invención muestra también una transparencia superior aunque sea del mismo orden de magnitud;

10.

b) Desde 7000 a 12.000 Å (infrarrojo corta)

15. El material según esta invención muestra una transparencia mucho mayor que el de un material polimérico similar de igual espesor (PVC) muestra de referencia b); por el contrario, con respecto a un material de una naturaleza diferente pero de igual espesor (polietileno, muestra de referencia c) el material polimérico según esta invención muestra una transparencia mayor, aunque sea del mismo orden de magnitud. - - - - -

20.

25. Dado que en el ultrainfrarrojo las dos muestras a y b (puesto que están basadas ambas en PVC) no tienen prácticamente transparencia, mientras que la muestra c (puesto que está basada en polietileno) tiene una alta transparencia, puede deducirse que el "efecto invernadero" relacionado con la utilización de materiales poliméricos según la invención es muy superior al obtenible con materiales similares de composición química análoga (muestra de referencia b) en tanto la mayor permeabilidad a las radiaciones solares en

30. la zona visible y particularmente del intervalo próximo al

335419 21



- infrarrojo permite acumular una mayor cantidad de luz que, una vez ha sido absorbida por el suelo, es irradiada de nuevo en forma de radiaciones de una longitud de onda diferente (mayor que 12.000 Å), de modo que es completamente retenida por el material polimérico transparente según la invención, dando así origen a un fuerte "efecto invernadero", que por el contrario no puede alcanzarse por medio de materiales basados en polietileno, que siendo transparentes a las radiaciones de longitud de onda elevada (12000 Å) no pueden retener tales radiaciones cuando son emitidas por el suelo.
- 5.
- 10.

- Estas valiosas características ópticas junto con las altas propiedades mecánicas (estabilidad a la luz y al calor, y resistencia al desgarramiento) hacen posible utilizar ventajosamente el material polimérico transparente incoloro según la invención en vez de otros materiales convencionales utilizados en substitución del vidrio en las instalaciones para forzar el crecimiento y para protección en horticultura, floricultura y producción de frutas, tales como por ejemplo recubrimientos en general, tanto para las plantas como para el suelo, cajas o semilleros y principalmente para invernaderos fijos y móviles. - - - - -
- 15.
- 20.

- Los materiales poliméricos incoloros transparentes según la invención destinados a los usos citados anteriormente presentan considerables ventajas tanto en comparación con las planchas de vidrio como con las películas basadas en polietileno de igual espesor. - - - - -
- 25.

De hecho, en comparación con el vidrio los materiales según esta invención ofrecen una resistencia al choque mucho mejor, un peso específico inferior, menores costes de



335419

21 D

instalación y una vida más larga. En comparación con el polietileno, a igual espesor, el material según esta invención, sobre la base de los hechos mencionados anteriormente, ofrecen un mayor "efecto invernadero", tienen también una mayor resistencia al desgarramiento y una estabilidad a la luz y al calor mucho más altas y además tienen una vida definitivamente más larga. - - - - -

5.

Del examen de la tabla II puede verse como la variación del porcentaje de transmitancia del material polimérico transparente según la invención, para diferentes valores del ángulo de incidencia de la radiación solar, es substancialmente menor que el que, por el contrario, tiene lugar con películas transparentes de PVC comercial de igual espesor.-

10.

Por ejemplo, en el caso de radiaciones de una longitud de onda de 4900 que chocan con una película transparente con ángulos de incidencia de 0° a 45°, para las películas según esta invención tendrá lugar una variación del porcentaje de transmitancia del 9% ($\frac{88,5 - 80,5}{88,5} \times 100 = 9$), en el caso de películas de PVC comerciales de espesor similar habrá una variación de 36% ($\frac{56 - 36}{56} \times 100 = 36$) y, por lo tanto, será prácticamente cuatro más alto. - - - - -

15.

20.

Estas características, típicas de las películas transparentes según esta invención, resultan ser particularmente importantes en el caso de que dichos materiales deban emplearse en el campo de la agricultura, tal como por ejemplo en el recubrimiento de invernaderos, en tanto que, en comparación con otros materiales poliméricos similares, podría obtenerse una mayor cantidad de energía a disposición de los cultivos hortícolas y floricultólicas y en los cultivos de crecimiento de frutas para sus procesos vitales. - - - - -

25.

30.

335419

N O T A



Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - -

REIVINDICACIONES

5. 1.- Método para fabricar materiales poliméricos aplicables al desarrollo de cultivos, caracterizado por proveer material polimérico de cloruro de vinilo, mezclarlo bajo agitación con: agentes termoestabilizantes que se eligen del grupo compuesto por derivados orgánicos del bario, cadmio, plomo, zinc, estaño, magnesio; agentes termocoestabilizantes, basados en uno o más compuestos orgánicos que contienen por lo menos un grupo epoxi en la molécula; agentes absorbentes de rayos ultravioleta que se eligen del grupo compuesto por benzofenonas y triazoles simples o substituídos, y que comprenden eventualmente un agente de azuleo o un blanqueador óptico; agentes plastificantes basados en derivados de ácidos ftálico, adípico, azelaico, sebáico y/o de fosfatos o fosfitos alquilo, alquilarilo y arilo, de hidrocarburos alquilaromáticos y/o de parafinas cloradas; y agentes lubricantes, y laminar la masa compuesta por dicho material polimérico y dichos agentes, confiriéndole una carga de ruptura superior a $0,7 \text{ Kg/mm}^2$, un alargamiento longitudinal porcentual superior al 100%, una estabilidad térmica estática inalterada después de 200 minutos a 170°C y una estabilidad a la luz inalterada después de 1000 horas. - -
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho material polimérico comprende un polímero y/o

335419



un copolímero de cloruro de vinilo, solo o en mezcla con cantidades menores de otras resinas sintéticas u otros materiales poliméricos basados en derivados acrílicos. - - -

5. 3.- Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho lubricante comprende por lo menos un compuesto del grupo que comprende ácidos alifáticos superiores, sus sales de bario, cadmio, zinc, calcio o plomo, ceras parafínicas, ceras poliamídicas, polietileno de bajo peso molecular, aceites de silicio, aceites minerales lubricantes y alcoholes alifáticos superiores con de 12 a 24 átomos de carbono. - - - - -

15. 4.- Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho polímero o copolímero de cloruro de vinilo está constituido por un producto de polimerización que contiene por lo menos 75% de cloruro de vinilo químicamente combinado que se prepara polimerizando, en una solución acuosa, cloruro de vinilo solo o en mezcla con otros monómeros polimerizables con él, de modo que el número K de Fichentscher del polímero esté comprendido entre 60 y 90. - - - - -

20. 5.- Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dichos compuestos orgánicos son ésteres epoxi superiores que contienen de 22 a 150 átomos de carbono. - - - - -

25. 6.- Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho plastificante contiene uno o más plastificantes de la serie ftálica con un

335419



número de átomos de carbono en la cadena alquilo que varía de 4 a 13, a los que se añaden eventualmente sustancias antioxidantes, tales como fenoles sustituidos, solos o en combinación con polialcoholes, utilizándose también dichos compuestos ftálicos en mezcla con otros plastificantes tales como adipatos, sebacatos y azelatos alquilo con un número de átomos de carbono en la cadena alquilo desde 4 a 13, y/o con fosfatos y/o fosfitos alquilo, arilo o alquilarilo, y/o con hidrocarburos alquilaromáticos tales como dodecilbenceno y similares, y/o parafinas cloradas. - - - - -

5.

10.

7.- Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque por cada 100 partes en peso de dicho polímero y/o copolímero de cloruro de vinilo se emplean de 0,5 a 10 partes de dicho termoestabilizante, de 0,5 a 30 partes de dicho termocoestabilizante, de 0,05 a 2 partes de dicho absorbente de rayos ultravioleta, de 10 a 100 partes de dicho plastificante y de 0,05 a 5 partes de dicho lubricante. - - - - -

15.

8.- Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por proveer material polimérico de cloruro de vinilo, mezclarlo bajo agitación con agentes termoestabilizantes, termocoestabilizantes, absorbentes de rayos ultravioleta, plastificantes y lubricantes, y laminar la masa compuesta por dicho material polimérico y dichos agentes, pasándola al estado pelicular y confiriéndole un porcentaje de transmitancia superior al 80% y preferente mente entre 85 y 95%, para radiaciones con una longitud de

20.

25.

335419



onda que varíe de 4900 a 12000 Å, un módulo superior a 0,3 Kg/mm², una resistencia al desgarramiento superior a 2000 g/mm², una dureza Shore superior a 50 y una variación porcentual del porcentaje de transmitancia al variar el ángulo de incidencia de la radiación luminosa de 0° a 45° menor que el 15% y preferentemente menor que el 10%. - - - - -

9.- Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por proveer material polimérico de cloruro de vinilo, mezclarlo bajo agitación con agentes termoeestabilizantes, termocoestabilizantes, absorbentes de rayos ultravioleta, plastificantes, lubricantes y colorantes, y laminar la masa compuesta por dicho material polimérico y dichos agentes, pasándola al estado hojiforme y confiriéndole una carga de ruptura de hasta 7 Kg/mm² y un alargamiento porcentual a la ruptura de hasta 140%. - - - - -

10.- "METODO PARA FABRICAR MATERIALES POLIMERICOS APLICABLES AL DESARROLLO DE CULTIVOS". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de diecinueve hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 21 DIC. 1966

P.A. M. CURELL SUÑOL,