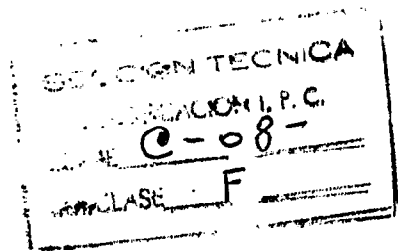


364194



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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT vormals Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt/Main (República Federal Alemana), por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MASAS TERMOPLASTICAS".

-----

Memoria descriptiva

El objeto del invento son masas termoplásticas por el procedimiento en sí conocido de la polimerización en emulsión de cloruro de vinilo, destinadas a la fabricación de cuerpos perfilados, sobre todo de hojas y placas, con superficie especialmente lisa y brillante.



10                   Cuerpos perfilados de polimerizados o copolimerizados de cloruro de vinilo, por ejemplo, hojas y placas, con superficie especialmente lisa y fuertemente brillante, son muy deseables para muchos campos de aplicación, por ejemplo, para envases, pero superficies brillantes de polimerizados de emulsión únicamente pueden ser obtenidas por los procedimientos usuales de fabricación de hojas y placas, por ejemplo, calandrado o extrusión, a costa de un gran lujo técnico y con dispositivos o aparatos adicionales, o bien haciendo funcionar las calandras con rendimientos bajos.

15                   Se ha conseguido ya elaborar hojas de una gama de gruesos comprendida entre 0,5 y 0,8 mm, con superficie lisa y brillante, a partir de polimerizados de emulsión, agregando el cloruro de polivinilo hasta 20 % de plastificantes. Las hojas obtenidas de este modo tienen, no obstante, una termoestabilidad dimensional reducida  
20                   en 10 - 20° y una fragilidad relativamente elevada, lo que limita fuertemente su aplicabilidad, sobre todo en calidad de material de embalaje.

25                   Ha sido propuesto ya asimismo el obtener hojas con superficie brillante a partir de cloruro de polivinilo en suspensión o en masa, pero las hojas obtenidas de este modo adolecen del inconveniente frente a las elaboradas con cloruro de polivinilo en emulsión, de que para la misma calidad requieren el empleo de estabilizadores y sustancias auxiliares costosos, que mejoran la resistencia contra los golpes de tales tipos de hojas.

30                   Se ha descubierto ahora que para la fabricación de cuerpos



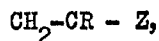
perfilados, en especial de hojas y placas, con superficie especial  
mente lisa o brillante, pueden ser obtenidas masas termoplásticas  
apropiadas por el procedimiento de polimerización en emulsión, si  
para ello se mezclan, o se polimerizan por injertos, en forma de sus  
lácticos de polimerizados

35

a) 60 - 98, preferentemente 80 - 95 % en peso de un homopolimerizado de cloruro de vinilo o de un copolimerizado de cloruro de vinilo, con a lo máximo 10 % en peso, respecto al copolimerizado de un compuesto no saturado etilénicamente, y

40

b) 2 - 40, preferentemente 5 - 20 % en peso de un plastómero a base de 25 - 75 % en peso de cloruro de vinilo y 25 - 75 % en peso de un monómero de la fórmula general



45

en la que R representa H o CH<sub>3</sub>, y Z los grupos -COOR' ó -OR'', significando R' ó R'' un radical alcohilo lineal o ramificado, con 1 - 20 átomos de carbono, y se seca seguidamente, por los procedimientos usuales para el cloruro de polivinilo en emulsión, el producto obtenido.

50

El plastómero b) se obtiene a partir de 25 - 75 % en peso de cloruro de vinilo y 25 - 75 % en peso de éster del ácido acrílico o de éster vinílico. Acrilatos de alcohilo típicos son el acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de dodecilo, acrilato de octadecilo y metacrilato de metilo. Como éteres vinílicos se emplean, por

55



ejemplo, isobutilviniléter, cetilviniléter, octadecilviniléter.

60 El peso molecular de los plastómeros puede variar fuerte  
mente, si bien se emplean preferentemente polimerizados que tengan  
un peso molecular que corresponda a un valor K (según Fikentscher)  
de 40 a 80. La temperatura de transición de segundo orden, determi  
nada a base del diagrama de vibración de torsión conforme a la norma  
DIN 53445, no debe ser superior a 20°C, siendo preferentemente de  
entre -30°C y 10°C.

65 La obtención de los plastómeros se lleva a cabo de la ma  
nera conocida, mediante polimerización de las mezclas de monómeros  
en emulsión acuosa, empleándose para ello los activadores y emul  
gentes usuales. El valor K se ajusta mediante la elección de la tem  
peratura de polimerización y por medio de la adición de un regulador.  
Reguladores apropiados son, por ejemplo, sustancias que contengan  
70 azufre, tales como ésteres de tioácidos, disulfuros xantogénicos,  
mercaptanos, compuestos con contenido de bromo y cloro, por ejemplo,  
1,2-dicloroetileno, bromoformo, triclorobromometano, diclorodibro  
moetano, y compuestos no saturados, tales como ciclohexeno, cicloog  
tadieno, dicitlopentadieno. Los reguladores se emplean en cantidades  
75 de 0,1 - 5, preferentemente de 0,5 - 3 % en peso. La cantidad nece  
saria depende del valor K deseado y de la temperatura de polimerización.

80 Los polimerizados de cloruro de vinilo (a) apropiados para  
el empleo en las masas moldeables, son homo - o copolimerizados del  
cloruro de vinilo; en la obtención del polimerizado de cloruro de  
vinilo se pueden agregar hasta 10 % en peso de otros compuestos no



saturados etilénicamente, siempre que sean polimerizables conjuntamente con el cloruro de vinilo, tales como halogenuros de vinilideno, hidrocarburos no saturados, ésteres vinílicos y éteres vinílicos.

85 El peso molecular de los polimerizados de cloruro de vinilo puede ser variado dentro de amplios límites; no obstante se emplean preferentemente polimerizados que posean un peso molecular correspondiente a un valor K de 50 a 80.

90 La obtención de los polimerizados de cloruro de vinilo se lleva a cabo en emulsión acuosa, de la manera en sí conocida, bien sea por un procedimiento continuo, o bien por cargas. El latex de polimerizado de cloruro de vinilo y el látex de plastómero pueden ser polimerizados por separado, hasta un grado de transformación de 85 - 95 %, mezclándose a continuación y secándose por los procedimientos usuales para los látices de cloruro de polivinilo.

95 Una forma ventajosa de realización, por la que se mejoran determinadas propiedades del producto, por ejemplo, los valores de extracción, consiste en que el látex determinado de plastómero se agrega a la preparación del polimerizado de cloruro de vinilo en un grado de transformación de al menos 60 %, preferentemente de 70 - 85 %  
100 %, siguiendo polimerizándose la mezcla total hasta una transformación de 90 a 95 %. En el procedimiento continuo se llevan a cabo estas dos etapas del procedimiento en dos recipientes separados. En el recipiente 1º se polimeriza el cloruro de vinilo, o una mezcla de monómeros con una proporción de cloruro de vinilo de por lo menos 90 %, hasta grados de transformación de al menos 60, con preferencia de 70  
105



110 a 85 %, se traslada a un segundo recipiente, al que se alimenta la cantidad necesaria del látex de plastómero, y después se sigue polimerizando la mezcla total hasta un grado de transformación de 90 - 95 %. En esta última técnica se pueden verter ulteriormente en el segundo recipiente todavía sustancias adicionales, tales como activadores, para desencadenar o acelerar reacciones de injerto.

115 Las masas termoplásticas así obtenidas, que pueden ser mezcladas con sustancias auxiliares de tratamiento en sí conocidas, tales como lubricantes externos e internos y estabilizadores, proporcionan en su tratamiento ulterior mediante calandrado o extrusión cuerpos perfilados de la deseada constitución lisa o brillante de la superficie, sin que sea necesario ningún tratamiento ulterior ni tengan que emplearse instalaciones de aparatos adicionales, así como sin que sea necesario reducir la velocidad del tratamiento. Las masas  
120 termoplásticas conforme al invento presentan la misma termoestabi-  
lidad dimensional, la misma moldeabilidad en caliente, e incluso una mejor tenacidad que los productos de cloruro de polivinilo de emulsi-  
sión normal.

125 A voluntad pueden agregarse pigmentos, plastificantes u otros medios auxiliares de tratamiento en sí conocidos.

El tratamiento de las nuevas masas termoplásticas puede realizarse por las técnicas en sí conocidas del tratamiento del cloruro de polivinilo. Así, por ejemplo, pueden confeccionarse hojas y placas en una gama de grosores de 0,010 - 10 mm. preferentemente  
130 de 0,15 - 5 mm, que pueden ser apropiadas para medios de grabación



de sonido o discos de gramófono, pudiendo las masas conforme al in  
vento ser además apropiadas ventajosamente para otros cuerpos porfi  
lados cualesquiera, talos como perfiles de material sintético.

135

En la tabla siguiente pueden apreciarse algunas propiedades  
de las masas moldeables conforme al invento, en comparación con el  
cloruro de polivinilo de emulsión normal conocido. Los valores fueron  
medidos en una hoja obtenida a partir de un producto con 10 % en  
peso de partes de plastómeros.



12

- 8 -

Tabla 1

140	Grosor de hoja mm	Resistencia Kp/cm <sup>2</sup> (DIN 53 371)	Alargamiento de rotura % (DIN 53 371)	Resistencia al choque Kg cm/cm <sup>2</sup> (DIN 53 448)	Valor - Vicat 2C (ASTM D 1637/59P)	Brillo superficial %	*)
145	0,5	485/485	43/34	776/684	78	16	
gda ejemplos 3 y 6							
Cloruro de polivinilo 150 en emulsión normal	0,5	497/497	9/9	556/482	78	8	

\*) medido por el método Lange



155 Los ejemplos citados a continuación servirán para explicar la obtención de las masas moldeables conforme al invento, así como el cloruro de polivinilo de emulsión empleado para las mismas, sin por ello limitar la forma de obtención a estos ejemplos. Las partes mencionadas en los ejemplos siguientes, son partes en peso, siempre que no se indique lo contrario.

160 Los ejemplos 1 a 5 explican la obtención del componente plastómero, y los ejemplos 6 a 10, la obtención de las masas termoplásticas de acuerdo con el invento.

Ejemplo 1º:

165 2,5 partes de la sal sódica de ácidos parafinsulfónicos con 12 a 14 átomos de carbono, 0,05 partes de persulfato de potasio, 0,05 partes de fosfato de sodio, disueltas en 150 partes de agua desalinizada, se vierten en un autoclave agitador y, con ayuda de una solución de amoníaco, se ajustan a un valor pH de 10,0. Mediante evacuación y lavado con nitrógeno, se expulsa el aire. A continuación se emulsionan en la solución 50 partes de cloruro de vinilo, 50 partes de acrilato de butilo y 3 partes de bromoformo, y se aumenta la temperatura a 60°C. La polimerización, que se inicia pronto, ha alcanzado al cabo de aproximadamente 7 horas, un grado de transformación de 90 a 95 %, y se interrumpe. Se obtiene un látex de aproximadamente el 39 %, del que, mediante concentración por evaporación, se aísla un copolimerizado, a manera de caucho, con un valor k de 50 y cuya temperatura de transición de segundo orden es de 6º C.

170

175



Ejemplo 2º:

180 Se dispone la misma preparación que ha sido descrita en el ejemplo 1º, pero agregándose únicamente 1 parte de bromoformo, y se polimeriza a una temperatura de 80º C. Se obtiene un látex plastómero como en el ejemplo 1º, con las mismas propiedades y el mismo contenido en materia seca.

Ejemplo 3º:

185 De la manera descrita en el ejemplo 1º, se polimerizan a 60º C 50 partes de cloruro de vinilo, 50 partes de acrilato de 2-etilhexilo y 1 parte de ciclooctadieno. Al cabo de 14 horas se interrumpe la polimerización. Del látex procedente de la polimerización, con un contenido de materia seca de 38 - 39 %, se puede obtener un plastómero de un valor k de 49 y de una temperatura de transición de segundo orden de 8º C.

Ejemplo 4º:

195 Por el procedimiento del ejemplo 1º, se polimerizan a 60º C 50 partes de cetilviniléter y 50 partes de cloruro de vinilo. Al cabo de 8 horas se ha alcanzado un grado de transformación de 90 - 95 %, y se obtiene un látex al 38 - 39 %, del que se puede aislar un polimerizado a manera de caucho, de un valor k de 40 y cuya temperatura de transición de segundo orden es de -5º C.

Ejemplo 5º:

200 Conforme al ejemplo 1º, se polimerizan a 60º C 75 partes de acrilato de butilo, 25 partes de cloruro de vinilo y 3 partes de triclorobromometano, empleándose 7 horas para alcanzar una transfor



205 mación de 90 %. Del látex de la polimerización, cuyo contenido en materia seca asciende a 38 - 39 %, no puede obtener un plastómero de un valor k de 53 y de una temperatura de transición de segundo orden de -15° C.

Ejemplo 6°:

210 En un recipiente agitador se polimerizan continuamente 90 partes de cloruro de vinilo a la hora, a una temperatura de 58° C y por el procedimiento de emulsión, hasta alcanzar una transformación de aproximadamente 85 %, todo ello de la manera conocida. Bajo su propia presión, el látex de la polimerización es trasladado a un se-  
gundo recipiente agitador, que se mantiene a una temperatura de 5-15° C más baja. En el segundo recipiente agitador se agregan conti-  
215 nuamente 24,5 partes por hora de un látex plastómero obtenido con-  
forme a los ejemplos 1 a 4, o bien 15,7 partes del obtenido según el ejemplo 5° al 39 %, siguiendo polimerizándose hasta un grado de trans-  
formación de aproximadamente 95 %. En el producto total, la proporción de acrilato o de viniléter asciende, por consiguiente a aproximada-  
mente 5% en peso.

220 El látex del polimerizado así obtenido puede ser secado por los procedimientos conocidos para el cloruro de polivinilo de emul-  
sión, y proporciona un producto de un valor K de 58-59.

225 97,3 partes del producto se mezclan con 2 partes de cera de montana, 0,7 partes de difeniltiourea y 3 partes de dióxido de titanio, y después una plastificación previa en una amasadora y con ayuda de



un rodillo mezclador, se tratan en una calandra L de 5 rodillos, para obtener hojas duras de cloruro de polivinilo de 0,5 mm de grueso, de pigmentación blanca, destinadas al sector del embalaje, con las propiedades indicadas en la tabla.

230

Ejemplo 7º:

235

En un recipiente de presión, dotado de agitador, se vierten 120 partes de un baño que contiene 1,5 partes de la sal sódica de un ácido parafinsulfónico con 12 - 14 átomos de carbono, 0,07 partes de fosfato de sodio secundario y 0,1 partes de persulfato de potasio, y que con amoniaco ha sido ajustado a un valor pH de 9,5. Después de expulsado el aire con ayuda de nitrógeno, se emulsionan en el baño 100 partes de cloruro de vinilo, y se polimeriza a una temperatura de 60º C. En un grado de transformación de aproximadamente 80 %, se agregan mediante bombeado, 58 partes de un látex plastómero conforme a los ejemplos 1 a 4, ó bien 35,5 partes de uno según el ejemplo 5º, de modo que la proporción de acrilato o de viniléter en el producto final asciende a aproximadamente 10 % en peso. El polvo seco del polimerizado puede ser tratado de manera especialmente fácil, y los objetos moldeados a partir de él, de una superficie brillante, tienen una resistencia mayor que los obtenidos conforme al ejemplo 6º.

240

245

Ejemplo 8º:

250

En un recipiente agitador se vierten 120 partes de un baño que contiene 2 partes de la sal sódica del ácido alcohol-benzolsulfónico, el grupo alcohol conteniendo 12 átomos de carbono, y 0,1 partes de persulfato de potasio, correspondientemente tamponado y



ajustado a un valor pH de 3,0. En este baño, y después de lavado con nitrógeno, se emulsionan 5 partes de acetato de vinilo y 95 partes de cloruro de vinilo, y se polimeriza a 56° C hasta un grado de transformación de aproximadamente 30 %, se agregan entonces 14,5 partes del látex plastómero obtenido conforme a los ejemplos 1 a 4, terminándose de polimerizar hasta un grado de transformación de 90 %, de modo que en el producto final está contenido aproximadamente 92 % en peso de cloruro de polivinilo.

El producto, tratado hasta obtenerse un polvo de grano basto, es apropiado especialmente para su tratamiento en un extrusor, proporcionando cuerpos perfilados con superficie muy brillante.

Ejemplo 9º:

En 120 partes de un baño conforme al ejemplo 7, se emulsionan 93 partes de cloruro de vinilo y 2 partes de propileno, y se polimerizan a 58°C. En un grado de transformación de aproximadamente 30 %, se agregan 20 partes de un látex plastómero conforme a los ejemplos 1 - 4. La polimerización se prosigue hasta un grado de transformación de 90 %, interrumpiéndose entonces, con lo que la proporción de acrilato o de viniléter en el producto final asciende a aproximadamente 4 % en peso.

El producto puede ser tratado de manera especialmente fácil y puede transformarse en hojas calandradas y perfiles de extrusión, con superficie especialmente lisa y brillante.

Ejemplo 10º:

A 105 partes de un látex de cloruro de polivinilo al 42 %



se les agregan y se mezclan con ellas 6 partes de un látex plastó  
mero conforme a los ejemplos 1 a 4, y se seca, de modo que se obtiene  
un polimerizado con una proporción de plastómero de aproximadamente  
5 % en peso.

280

97,3 partes del producto se mezclan con 2 partes de cera de  
montana, 0,7 partes de difeniltiourea y 1 parte de negro de humo, y  
después de plastificar previamente en una amasadora y con ayuda de  
un rodillo mezclador, se tratan en una calandra L de 4 rodillos para  
obtener hojas de 0,4 mm de grueso, de pigmentación negra, para placas  
de gramófono.

285

Esta solicitud que corresponde a la depositada en Alemania  
el día 2 de Marzo de 1.968 con el número P 17 20 795.3, se acoge a  
los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad  
Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

290

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

1.) Un procedimiento para la obtención de masas termoplásticas a  
base de cloruro de polivinilo por el procedimiento de polimerización  
en emulsión, caracterizado porque se mezclan o se polimerizan por  
injertos, en forma de sus látices de polimerizados.

295

- a) 60 - 98 % en peso de un homopolimerizado de cloruro de  
vinilo o de un copolimerizado de cloruro de vinilo o de un  
copolimerizado de cloruro de vinilo con a lo máximo 10 %  
en peso, respecto al copolimerizado de un compuesto no  
saturado etilénicamente, y

300



- 305 b) 2 - 40 % en peso de un plastómero a base de 25 - 75 % en peso de cloruro de vinilo y 75 - 25 % de un monómero de la fórmula general  $CH_2-CR-Z$ , en la que R es igual a H ó  $CH_3$ , y Z representa los grupos  $-COOR'$  ó  $-OR''$ , siendo R' y R'', un radical alcohilo lineal o ramificado con 1 a 20 átomos de carbono,
- y se seca el producto obtenido.
- 310 2.) Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por agregarse mediante mezcla 80 - 95 % en peso del componente a), o polimerizarse por injertos.
- 3.) Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por agregarse mediante mezcla 5 - 20 % en peso del componente b), o polimerizarse por injertos.
- 315 4.) Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el látex terminado de la polimerización del componente b) se agrega mediante mezcla a una preparación de polimerización para la obtención del componente a) en un grado de transformación de al menos 60 %, polimerizándose la mezcla por injertos hasta una transformación de 90 a 95 %.
- 320 5.) Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque el látex del componente b) se agrega mediante mezcla a una preparación de polimerización para la obtención del componente a) en un grado de transformación de 70 - 85 %.
- 6.) "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MASAS TERMOPLASTICAS".



325

Esta Memoria consta de 16 hojas foliadas y mecanografiadas por un sólo lado de sus caras.

Madrid, 27 de Febrero de 1.969