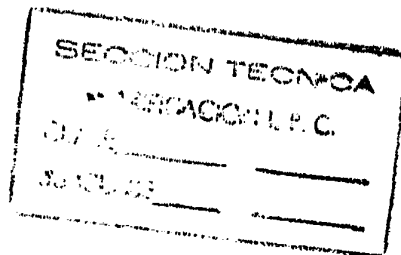


367260



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

a favor de:

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

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CUERPOS MOLDEADOS A BASE DE CLORURO DE POLIVINILO".

-----

Memoria descriptiva

En la elaboración, mediante calandrado o extrusión en sí conocida, de polímeros en emulsión, en suspensión, en masa y de copolímeros del cloruro de polivinilo, pueden obtenerse cuerpos moldeados provistos de buena translucidez hasta elevada transparencia cuya capacidad de embutición, estabilidad térmica y resistencia al choque



no son, sin embargo, suficientes para muchos campos de aplicación.

10 Para mejorar conjuntamente estas propiedades, se han da-  
do ya a conocer distintas proposiciones: así, para obtener productos  
semielaborados de cloruro de polivinilo más resistentes al calor, -  
se ha empleado cloruro de polivinilo en suspensión o en masa, clora  
do ulteriormente, o poliolefinas cloradas, o cloruro de polivinilo,  
obtenidos por el procedimiento de polimerización a baja temperatu-  
ra. Los productos fabricados con estos polímeros tienen, en compara  
15 ción con los de cloruro de polivinilo puro, una más elevada resis-  
tencia al calor, pero, en muchos casos, no poseen una suficiente ca  
pacidad de embutición y resistencia al choque. Además, su aspecto -  
(superficie y transparencia) no satisface los requisitos que se exi  
gen actualmente, por ejemplo, a los materiales de envase transparen  
tes.

20 Para acercarse al fin propuesto, se ha tratado además -  
- mediante copolimerización de cloruro de vinilo, por ejemplo con -  
acetato de vinilo, estirolo, etileno, propileno, metacrilato de meti  
lo y acrilonitrilo, recurriéndose, también, para conseguir propie-  
dades de resistencia al choque a la polimerización de injerto con -  
25 elastómeros que contienen butadieno - de llegar a la obtención de -  
productos provistos tanto de una más alta resistencia al calor como  
de unas mayores capacidad de embutición y resistencia al choque. Sin  
embargo, no pudieron obtenerse cuerpos moldeados de un cuadro de pro  
piedades triplemente mejorado.

30 Por fin, se ha tratado también de emplear mezclas de -



polímeros, las llamadas "Polyblends" (polimezclas) para la obtención de cuerpos moldeados de cloruro de polivinilo. Se emplearon -  
mezclas de cloruro de polivinilo en emulsión, en suspensión o en ma  
sa, y respectivamente copolímeros del cloruro de vinilo con acetato  
35 de vinilo, con simultáneo empleo de polietileno, polipropileno, po  
liestireol, poliolefinas cloradas, polimetilmetacrilato y copolíme  
ros, como por ejemplo productos del comercio a base de acrilonitri  
lo-butadieno-estireol (= ABS) o de metilmetacrilato-butadieno-esti  
40 rol (= MBS). Ninguna mezcla de estas numerosas Polyblends produce  
un semiproducto de cloruro de polivinilo que reúna en sí todas las  
propiedades físicas deseadas (claridad, elevada capacidad de embu  
tición, resistencia al calor y resistencia al choque).

Ahora bien, se ha comprobado que pueden obtenerse cuer  
pos moldeados a base de cloruro de polivinilo de elevada transparen  
45 cia y resistencia al calor, provistos de una excelente capacidad de  
embutición y buena resistencia al choque, caracterizados por

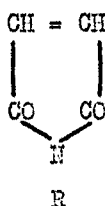
- (1) una transparencia del 8 - 10 o/oo (según DIN 53 490),
- (2) una resistencia al calor de cuando menos 90° C. (se  
gún DIN 53 445),
- 50 (3) una capacidad de embutición caracterizada por un cam  
po de elaboración de cuando menos 120° de diferencia  
de temperatura (con una relación de embutición de -  
H:D = 1:1,5),
- (4) una resistencia al choque de cuando menos 400 cmkp/  
55 cm<sup>2</sup> (según DIN 53 448),



mezclando masas de moldeo constituidas por

- (a) 75 - 98 partes en peso de un copolímero de un 85 - 99% en peso de cloruro de vinilo y 1 - 15% en peso de una maleinimida de la fórmula general

60



65

donde R representa un resto de hidrocarburo alifático o cicloalifático con 3 - 12 átomos de carbono, - uno de los cuales por lo menos es un átomo de carbono terciario o cuaternario,

70

- (b) 10 - 25 partes en peso de un copolímero de injerto - constituido por más del 50% en peso de cloruro de vinilo y menos del 50% en peso de elastómeros, en sí conocidos, de butadieno, metilmetacrilato y estireno, o de butadieno y acrilonitrilo, o de butadieno, acrilato de butilo y estireno, y

75

- (c) 2 - 15 partes en peso de un elastómero en sí conocido de butadieno, estireno y acrilonitrilo o metacrilato de metilo,

con conocidos estabilizadores y lubricantes, y sometiénolas a un procedimiento de calandrado o de extrusión en sí conocido.

80

Los cuerpos moldeados según la invención, sin embargo, - pueden contener también sólo los componentes (a) y (c).



La obtención del componente (a) se verifica de manera conocida por copolimerización en suspensión, emulsión o masa de cloruro de vinilo de 1 - 15% en peso, y preferiblemente de 4 - 9% en peso, referido al copolímero, de una maleinimida de la fórmula indicada. Los copolímeros tienen valores K comprendidos entre 55 y 70, y preferiblemente entre 58 y 60. Entre las maleinimidas empleadas, se prefieren la N-ciclohexil- y la N-terciobutil-maleinimida.

La obtención del componente de mezcla (b) se verifica - por injerto de partes preponderantes de cloruro de vinilo en un elastómero en sí conocido de butadieno, metilmetacrilato y estireno, o de butadieno y acrilonitrilo, o de butadieno, acrilato de butilo y estireno. Preferiblemente, se polimeriza cloruro de vinilo en emulsión acuosa hasta una transformación del 60, y preferiblemente del 70 - 85%, luego se mezcla el elastómero en forma de látex y, a continuación, se sigue polimerizando la mezcla. Como elastómero se emplea - por ejemplo un copolímero constituido por un 52% en peso de butadieno, 31% en peso de estireno y 17% en peso de metacrilato de metilo o acrilato de butilo.

Una especial ventaja de estas mezclas según la invención consiste en que, dentro de los límites de la mezcla, pueden variar-se ampliamente las proporciones, y por tanto puede también regular-se la capacidad de resistencia al choque sobre valores determinados, sin influir apreciablemente en la excelente capacidad de embutición, elevada resistencia al calor y transparencia.

Para estabilizar esta mezcla, son adecuados sistemas es-



110 tabilizadores en sí conocidos, como compuestos a base de compuestos  
organoestánnicos, como éster isooctílico de ácido di-n-octilestanno-  
bis-tioglicólico o ácido butiltioestannónico, eventualmente en com-  
binación con fenoles o con derivados de fenoles, sales de bario/cad-  
mio, sales de calcio/zinc de ácidos carboxílicos alifáticos satura-  
dos o sin saturar, por ejemplo estearato u oleato de calcio-zinc, y  
éster de ácido aminocrotónico, difeniltiourea, órganofosfita, deri-  
vados fenólicos solos o en combinaciones en sí conocidas.

115 Como auxiliares de elaboración, pueden emplearse de ma-  
nera conocida, adicionalmente, lubricantes, por ejemplo ceras monta-  
nas, ácidos grasos superiores y sus ésteres o ceras amídicas.

Los componentes de mezcla según la invención son elabora-  
dos, en una mezcladora de flúido o amasadora en sí conocida, en una  
masa moldeada homogénea de cloruro de polivinilo.

120 La conformación de estas mezclas en productos semielabo-  
rados, láminas, etc. de cloruro de polivinilo se verifica, de manera  
en sí conocida, por procedimientos de calandrado o de extrusión.

125 Las diferencias de propiedades de los cuerpos moldeados  
de las mezclas según la invención, en comparación con mezclas cono-  
cidas, serán indicadas a continuación con referencia a siete láminas  
calandradas, sin limitar a estos ejemplos las posibilidades de eje-  
cución de la invención. Dichas siete láminas de la composición indi-  
cada en los Ejemplos siguientes son obtenidas mezclando en frío, de  
manera conocida, los elementos de receta indicados, gelificadas y -  
130 homogeneizadas de manera también conocida en grupos plastificantes -





Ensayo comparativo II

160 80 partes en peso de un copolímero en suspensión constituido por 90% en peso de cloruro de polivinilo y 10% en peso de acetato de vinilo de valor K 60,

20 partes en peso de un copolímero por injerto en emulsión constituido por un 75% en peso de cloruro de vinilo y un 25% en peso de un elastómero constituido por 52% en peso de butadieno, 31% en peso de estirolo y 17% en peso de metacrilato de metilo, obtenidas de la manera descrita en la página 4.

Esta mezcla produce hojas de

- a) buena capacidad de embutición,
- b) moderada resistencia al calor,
- c) buena transparencia,
- 170 d) buena resistencia al choque.

Ensayo comparativo III

92 partes en peso de un copolímero en suspensión como en el Ensayo II; 8 partes en peso de un modificador del comercio ABS (de acrilonitrilo, butadieno, estirolo);

175 Las láminas de esta mezcla poseían prácticamente las mismas propiedades que las del ensayo II.

Ejemplo 1

80 partes en peso de un copolímero de cloruro de polivinilo en suspensión con 7% de N-ciclohexil-maleinimida de valor K 60,  
180 20 partes en peso de un agente favorecedor de la resistencia al choque en forma de un copolímero por injerto en emulsión de la com-



posición del ensayo II.

La mezcla produce una lámina de

- 185
- a) excelente capacidad de embutición,
  - b) muy alta resistencia al calor,
  - c) gran transparencia,
  - d) buena resistencia al choque.

190 La resistencia al choque puede ser todavía mejorada mediante el empleo de un agente que aumenta la resistencia al choque con una más alta proporción de elastómeros, sin que las restantes - propiedades resulten modificadas.

Ejemplo 2

195 92% en peso de copolímero de cloruro de polivinilo en suspensión con 7% de N-terciobutil-maleinimida de valor K 60, 8 partes en peso de un agente que aumenta la resistencia al choque como en el Ensayo III.

Esta mezcla produce prácticamente la misma lámina que el Ejemplo 1.

Ejemplo 3

200 83 partes en peso de un copolímero de cloruro de polivinilo en - suspensión con 5% en peso de N-ciclohexil-maleinimida (valor K 62), 15 partes en peso de un copolímero por injerto constituido por 80% en peso de cloruro de vinilo y 20% en peso del elastómero emplea  
205 do en el Ensayo II,



2 partes en peso de un agente favorecedor de la resistencia al choque corriente del comercio, como en el Ensayo III.

Esta mezcla produce una lámina de

- a) excelente capacidad de embutición
- 210 b) elevada resistencia al calor,
- c) muy grande transparencia,
- d) buena resistencia al choque.

Ejemplo 4

90 partes en peso de un copolímero de cloruro de polivinilo en -  
215 masa con 9% en peso de N-ciclohexilmaleinimida de valor K 60, -  
obtenido a una temperatura de polimerización de  $\pm 10^{\circ}$  C.,  
10 partes en peso de un copolímero por injerto según el Ejemplo 3.

Esta mezcla produce una hoja de

- a) excelente capacidad de embutición,
- 220 b) muy grande resistencia al calor,
- c) gran transparencia,
- d) buena resistencia al choque.



1969

T A B L A 1

		Capacidad de embutición(*) campo de elaboración en °C.	Resistencia al calor (según DIN 53 445) en °C.	Transparencia (cifra de turbieza según DIN 53 490) en o/oo	Resistencia al choque (según DIN 53 448) en cal/cm <sup>2</sup>
225	Ensayo I	100 - 125	80	8 - 10	350
230	II	100 - 140	75	10 - 13	450
	III	100 - 140	75	8 - 10	450
235	Ejemplo 1	95 - 230	90	8 - 10	450
	2	95 - 230	90	8 - 10	450
	3	100 - 220	88	8 - 10	430
	4	90 - 230	93	8 - 10	400

\*) Comportamiento de embutición II : D = 1 : 1,5

Esta solicitud que corresponde a la depositada en Alemania el día 17 de mayo de 1968 con el número P 17 69 390.2, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.



1969

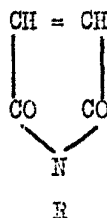
REIVINDICACIONES

=====

1).- Procedimiento de fabricación de cuerpos moldeados a base de cloruro de polivinilo, caracterizado por mezclarse con - conocidos estabilizadores y lubricantes

245

(a) 75 - 98 partes en peso de un copolímero de 85 - 99% en peso de cloruro de vinilo y 1 - 15% en peso de una maleinimida de la fórmula general



250

donde R representa un resto de hidrocarburo alifático o cicloalifático con 3 - 12 átomos de carbono, - uno de los cuales cuando menos es un átomo de carbono terciario o cuaternario.

255

(b) 10 - 25 partes en peso de un copolímero por injerto con más del 50% en peso de cloruro de vinilo y menos del 50% en peso de elastómeros, en sí conocidos, de butadieno, metacrilato de metilo y estirolo, o de butadieno y acrilonitrilo, o de butadieno, acrilato de butilo y estirolo,

260

(c) 2 - 15 partes en peso de un elastómero en sí conocido de butadieno, estirolo y acrilonitrilo o metacrilato



to de metilo,

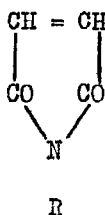
y someterse a un procedimiento de calandrado o de extrusión en sí -  
conocido.

265

2).- Procedimiento para la fabricación de cuerpos mol-  
deados a base de cloruro de polivinilo, caracterizado por mezclarse  
con conocidos estabilizadores y lubricantes,

(a) 75 - 98 partes en peso de un copolímero constituido  
por un 85 - 99% en peso de cloruro de vinilo y 1 - 15%  
en peso de una maleinimida de la fórmula general

270



275

donde R representa un resto de hidrocarburo alifático  
o cicloalifático con 3 - 12 átomos de carbono, de  
los cuales uno cuando menos es un átomo de carbono -  
terciario o cuaternario,

280

(b) 2 - 15 partes en peso de un elastómero en sí conocido  
de butadieno, estireol y acrilonitrilo o metacrilato -  
de metilo,

y someterse a un procedimiento de calandrado o de extrusión en sí -  
conocido.

285

3).- Procedimiento según las reivindicaciones 1) y 2), -  
caracterizado por emplearse como componente de mezcla (a) un copolí-  
mero con 4 - 9% en peso, referido al copolímero, de maleinimida.



290 4).- Procedimiento según las reivindicaciones 1) y 2),  
caracterizado por emplearse como componente de mezcla (a) un copo-  
límico de N-ciclohexil- o N-terciobutil-maleinimida.

5).- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CUERPOS MOLDEA  
DOS A BASE DE CLORURO DE POLIVINILO".

Esta memoria consta de catorce hojas foliadas y mecano-  
grafiadas por un sólo lado de sus caras.

Madrid, 4 de mayo de 1969

*bas*