

ASOCIACION TECNICA  
CLASIFICACION I.P.C.  
CLASE C-08  
SUBCLASE F

372208

4 OCT. 1969

**Memoria descriptiva**



para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT

entidad / ~~de nacionalidad~~ alemana

con domicilio en Troisdorf/Bez. Köln, República Federal  
Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE LAMINAS O PLACAS  
A BASE DE MASAS DE MOLDEO DE POLIMEROS TACTICOS DE  
CLORURO DE VINILO"

29.8.69



Es conocido producir láminas o placas a partir de masas de moldeo a base de poli(cloruro de vinilo) atáctico exento de plastificante, en el procedimiento de calandra o de extrusión. Como poli(cloruro de vinilo) atáctico se designa en este caso un poli(cloruro de vinilo), que fué polimerizado preferiblemente a 50°C con peróxidos, y no muestra ninguna ordenación estérea de los átomos de cloro. A diferencia de éste, el poli(cloruro de vinilo) táctico, que se obtuvo según procedimientos de polimerización especiales, tal como se describen por ejemplo en la memoria de patente británica 855.213, la DAS 1.111.826 y las memorias de patente francesas 1.230.844, 1.259.267 y especialmente 1.438.017, está caracterizado porque muestra una cierta ordenación estérea (tacticidad) de los átomos de cloro. Las dificultades que se han de esperar en el tratamiento de un poli(cloruro de vinilo) táctico las describe O.C. Böckmann en British Plastics, Junio 1.965, página 364-365 en su publicación "Stereoregular Crystalline PVC". La causa de la más difícil aptitud para ser tratado en comparación con el poli(cloruro de vinilo) atáctico es la mayor temperatura de fusión de este producto termoplástico, la cual según el grado de ordenación de los átomos de cloro se encuentra 20 a 30°C por encima de la del poli(cloruro de vinilo) atáctico. Las temperaturas de tratamiento correlativamente superiores en el útil producen una descomposición relativamente prematura del poli(cloruro de vinilo) táctico, ya que las termoestabildades del poli(cloruro de vinilo) táctico y del atáctico no muestran ninguna diferencia esencial. Dado que hoy día se busca en grado creciente reducir las temperaturas de tratamiento necesarias para el poli(cloruro de vini



4 OCT 1969

lo) atáctico mediante la producción por ejemplo de copolí-  
meros apropiados, existe ahora más que nunca una demanda  
para el tratamiento del poli(cloruro de vinilo) táctico.  
Sin embargo, en la mayor parte de los casos, una mejor ap-  
5 titud para ser tratado se adquiere a costa de la pérdida de  
otras características cualitativas tales como por ejemplo  
la reducción de la temperatura de Vicat, que constituye  
una característica de la estabilidad de forma en caliente  
(H. Houwink "Chemie und Technologie der Kunststoffe", volu-  
10 men 1, tercera edición (1.954) página 652). El intento de  
emplear copolímeros de butadieno o polietilenos clorados  
en calidad de auxiliares de tratamiento y de agentes elas-  
tificadores no aportó ningún éxito, tal como se desprende  
de la DAS 1.208.882, ya que además de una fragilización  
15 adicional del poli(cloruro de vinilo) táctico se comprobó  
una indeseable disminución de la temperatura de Vicat. Pa-  
ra mantener la alta temperatura de Vicat del poli(cloruro  
de vinilo) táctico se describe en la DAS antes citada la  
mezcla de poli(cloruro de vinilo) posteriormente clorado  
20 con el poli(cloruro de vinilo) táctico. Sin embargo, las  
mezclas con poli(cloruro de vinilo) posteriormente clorado  
tienen con una estabilización irreprochable fisiológicamen-  
te, a su vez, la desventaja de una termoestabilidad menos  
satisfactoria. Dichas composiciones se descomponen por lo  
25 tanto con mucha frecuencia, por ejemplo en la laminación  
de las masas de moldeo en una calandra. Otra desventaja es  
la defectuosa aptitud para el moldeo en caliente en el pro-  
cedimiento de embutición profunda de láminas o placas, que  
se producen a base de poli(cloruro de vinilo) táctico se-  
30 gún los métodos hasta ahora conocidos.

29.8.69

372208



Sorprendentemente se ha encontrado ahora que se evitan todas las desventajas antes citadas tales como defectuosa aptitud para ser elastificado, mala aptitud para ser trabajado a causa de prematura descomposición, fragilización, disminución de la temperatura de Vicat así como una mala aptitud para embutición profunda de las láminas o placas, si en un procedimiento para su preparación a base de masas de moldeo a partir de polímeros tácticos de cloruro de vinilo, se trabaja incorporando en el polímero de cloruro de vinilo hasta 25% en peso de

a) un copolímero binario a base de 1) éster metílico del ácido metacrílico y 2) 1 a 20% en peso de otro éster de ácido metacrílico ó 1 a 10% en peso de ésteres del ácido acrílico, conteniendo los componentes alcohólicos 2 a 10 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 4 átomos de carbono y/o

b) un copolímero de injerto a base de éster metílico del ácido metacrílico/butadieno/estireno y/o

c) un copolímero de injerto a base de acrilonitrilo/butadieno/estireno

y transformando las masas de moldeo así obtenidas, de manera conocida, en láminas o placas.

Los aditivos citados en el apartado a) deben constituir en este caso en la mezcla global una proporción de 1 a 25% en peso, mientras que los compuestos citados en b) y c) deben estar presentes en la composición acabada en cada caso entre 5 y 25% en peso. En los márgenes porcentuales citados se pueden emplear eficazmente también mezclas de estos aditivos entre sí.

Convenientemente se utiliza un polímero o copolí-



mero de cloruro de vinilo táctico, que fué polimerizado o copolimerizado (vease memoria de patente francesa 1.438.017) en presencia de catalizadores de por sí conocidos a temperaturas entre 0°C y -60°C, preferiblemente entre -5°C y -20°C, en recipientes cilíndricos rotatorios que contienen cuerpos de molienda, o en recipientes con mecanismos agitadores cortantes, con grados de transformación superiores a 30%.

Entre los copolímeros tácticos del poli(cloruro de vinilo) se deben entender aquellos cuyos comonomeros son, por ejemplo: 1,2-trans-dicloroetileno, tricloroetileno, tetracloroetileno, acetato de vinilo, propionato de vinilo, éter vinílico, acrilonitrilo, ésteres de ácido acrílico ó ésteres de ácido metacrílico, etileno ó incluso propileno. El contenido en los comonomeros de los copolímeros incorporados por polimerización citados debe encontrarse en este caso entre 0,5 y 10% en peso.

En la preparación de las masas de moldeo se procede por ejemplo mezclando los componentes a 175-185°C en una instalación amasadora calentada, tal como por ejemplo una amasadora de dos rodillos o en un extrusor, y plastificándolas para formar las masas de moldeo, y laminando estas masas sobre una calandra para formar láminas, o extruyéndolas a partir de un útil de ranura ancha para formar láminas o placas, ascendiendo la temperatura mas alta de las masas de moldeo en el útil de moldeo de 195 a 205°C. Para el mezclado, con el fin de lograr las propiedades mejoradas, son especialmente apropiados:

1.- Polímeros que fueron preparados por copolimerización de éster metílico de ácido metacrílico con otros

**372208**

4 OCT.



ésteres de ácido metacrílico, cuyos componentes alcohólicos contienen 2 a 10, preferiblemente 2 a 4, átomos de carbono, estando presente en el producto final 99 a 80% en peso de éster metílico de ácido metacrílico y 1 a 20% en peso de ésteres C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, preferiblemente ésteres C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, del ácido metacrílico.

2.- Polímeros que fueron preparados por copolimerización de éster metílico de ácido metacrílico con ésteres de ácido acrílico, cuyos componentes alcohólicos contienen 2 a 10, preferiblemente 2 a 4, átomos de carbono, y que en el producto final muestran una proporción de 1 a 10% en peso. La preparación de los polímeros citados en 1) y 2) puede tener lugar de acuerdo con "Houben-Weyl Methoden der org. Chemie", volumen XIV/1, "Makromolekulare Stoffe", página 1.046.

3.- Copolímeros de injerto de acrilonitrilo y estireno sobre polímeros de butadieno, que contienen eventualmente además copolímeros de acrilonitrilo/estireno y de butadieno/acrilonitrilo, ascendiendo las proporciones de butadieno incorporadas por polimerización a 5-10% en peso, las de acrilonitrilo a 15-35% en peso y las de estireno a 45-80% en peso en la mezcla de materiales sintéticos. La preparación de estos polímeros puede tener lugar según las siguientes citas bibliográficas: Memorias de patente belgas 651.066, 665.901, 671.228 y 671.229; memoria de patente británica 1.001.437; memoria de patente francesa 1.430.214; y Houben-Weyl, "Methoden der org. Chemie", volumen XIV/1 "Makromolekulare Stoffe", páginas 396-400.

4.- Copolímeros de injerto de éster metílico de ácido metacrílico y estireno sobre polímeros de butadieno,

4 OCT 19



que eventualmente contienen además copolímeros de ésteres de ácido metacrílico/estireno y de butadieno/ésteres de ácido metacrílico, ascendiendo las proporciones de butadieno incorporadas por polimerización a 5-30% en peso, las de éster metílico de ácido metacrílico a 35-60% en peso y las de estireno a 10-40% en peso en la mezcla de materiales sintéticos. La preparación de estos polímeros puede tener lugar por ejemplo de acuerdo con las siguientes memorias de patente: Memorias de patente belgas 671.228 y 671.229, memorias de patente británicas 963.372 y 1.001.437.

Los aditivos citados en los apartados 1 a 4, para la mejor aptitud para ser tratado del poli(cloruro de vinilo) táctico, son añadidos en el margen de concentración citado al poli(cloruro de vinilo) táctico, eventualmente después de añadir los estabilizadores, agentes lubricantes y materiales de carga conocidos en el caso de la producción de masa de moldeo de PCV, y son mezclados entre sí íntimamente en un mezclador.

La composición es plastificada previamente a continuación entre 175 y 185°C en una amasadora de dos rodillos o en un dispositivo amasador caldeado, tal como por ejemplo un extrusor, y, en forma de masa de moldeo caliente

a) es entregada a una calandra y es laminada a las temperaturas indicadas en la tabla I de los rodillos de calandra, para formar una lámina, o

b) después de la plastificación en un extrusor es extraída a partir de una tobera de ramura ancha situada a continuación del extrusor, dentro del margen de temperaturas entre 195 y 205°C, para formar una lámina o placa.

El tratamiento de las masas de moldeo según el

29.8.69

372208



invento se realiza por lo tanto dentro de un margen de tem-  
peraturas en el cual, tal como es conocido generalmente,  
tiene lugar el tratamiento de poli(cloruro de vinilo) atáctico. Por el contrario, si en este margen de temperaturas  
5 se trata una masa de moldeo a base de poli(cloruro de vinilo) táctico sin los aditivos de acuerdo con el invento, es  
ta lámina o placa a causa de la defectuosa plastificación  
del poli(cloruro de vinilo) táctico, muestra propiedades  
de resistencia mecánica reducida, lo cual, por ejemplo, al  
10 extraer las láminas desde la calandra bajo la tensión de  
tracción existente, se exterioriza en una frecuente rotura  
de estas láminas en los bordes laterales. Por otra parte,  
la misma masa de moldeo se descompone al emplear temperatu-  
ras de tratamiento elevadas, de modo que tampoco este cami-  
15 no conduce a ningún producto utilizable técnicamente. Las  
masas de moldeo de acuerdo con el invento a base de poli-  
(cloruro de vinilo) táctico pueden ser tratadas, por el  
contrario, igual que las masas de moldeo usuales a base de  
poli(cloruro de vinilo) atáctico. Las láminas o placas, pro-  
20 ducidas a base de las masas de moldeo según el invento  
muestran, además de las favorables propiedades generalmen-  
te conocidas de una lámina de poli(cloruro de vinilo), tam-  
bién una estabilidad dimensional en caliente aproximadamen-  
te 12 a 15°C superior. Las láminas o placas producidas a  
25 partir de la masa de moldeo de acuerdo con el invento pue-  
den ser moldeadas en caliente también de modo sobresaliente  
en el procedimiento de embutición profunda.

Las piezas moldeadas obtenidas pueden ser utili-  
zadas para el envasado de productos a envasar calientes  
30 hasta 35°C tal como resultan por ejemplo en procesos de



pasteurización en la industria alimenticia. Piezas moldeadas a base de poli(cloruro de vinilo) atáctico, tales como por ejemplo vasos producidos por embutición profunda, resisten sin deformación en las mismas condiciones, sólo hasta 70-72°C una sollicitación térmica por productos a envasar calientes.

Ejemplos.

Ejemplo 1: (Ejemplo comparativo).

10 10,0 kg. de poli(cloruro de vinilo) táctico con 68% de átomos de cloro dispuestos sindiotácticamente, que se emplea como

a) homopolímero, o como

b) copolímero con 5% en peso de 1,2-trans-dicloro-etileno, ascendiendo en cada caso el índice K a 62.

15 La tacticidad fué determinada de acuerdo con la siguiente cita bibliográfica: H. Germar, K.H. Hellwege, U. Johnsen, "Makromolekulare Chemie" volumen 60 (1.963) páginas 106-119.

20 0,2 kg de estabilizador a base de 75% en peso de un compuesto de azufre y di-n-octil estaño y 25% en peso de aceite de soja apoxidado, nombre comercial Advastab 17 MO de la firma Deutsche Advance GmbH, y

25 0,1 kg de un éster de ácido de cera Montana tal como OP-Wachs (nombre comercial de la firma Farbwerke Hoechst) en calidad de agente lubricante, son mezclados a 20°C durante 10 minutos en un mezclador de fluidos. La composición es plastificada a 212°C durante 6 minutos en una amasadora de dos rodillos, y a continuación la masa de moldeo caliente es laminada a las siguientes temperaturas sobre una calandra de 4 rodillos para formar una lámina; pri-

30

4 OCT. 1969



mer rodillo 212°C; segundo rodillo 215°C; tercer rodillo 218°C; cuarto rodillo 222°C, medidas en el sentido de movimiento de la lámina.

Ejemplo 2:

5 La carga indicada en el ejemplo 1 es mezclada con utilización de un copolímero de poli(cloruro de vinilo) táctico con 5% en peso de trans-dicloroetileno, con adición de 0,4 kg de un copolímero consistente en 85% en peso de éster metílico de ácido metacrílico y 15% en peso de éster  
10 butílico de ácido metacrílico tal como se especifica en el ejemplo 1, y es tratada para formar una lámina a las temperaturas indicadas en la tabla 1.

Ejemplo 3:

15 La carga indicada en el ejemplo 1 es tratada para formar una lámina a las temperaturas especificadas en la tabla 1 con utilización de un copolímero de poli(cloruro de vinilo) táctico con 5% en peso de trans-dicloroetileno, y con adición de 0,4 kg de un copolímero consistente en 95% en peso de éster metílico de ácido metacrílico y 5%  
20 en peso de éster etílico de ácido acrílico.

Ejemplo 4:

La carga indicada en el ejemplo 1 es mezclada utilizando un copolímero de poli(cloruro de vinilo) táctico con 5% en peso de trans-dicloroetileno, y con adición de  
25 0,8 kg de un copolímero de injerto a base de éster de ácido metacrílico/butadieno/estireno con una proporción de éster metílico de ácido metacrílico injertado de 49% en peso y una proporción de estireno de 22% en peso (también se puede utilizar el producto comercial "Paroloid KM 228" de la firma Rohm & Haas, Philadelphia USA) análogamente al ejemplo  
30

4 OCT 1969



1, y es tratada bajo las temperaturas indicadas en la tabla 1 para formar una lámina.

Ejemplo 5:

5 La carga indicada en el ejemplo 1 es plastificada con utilización de un copolímero de poli(cloruro de vinilo) táctico con 5% en peso de trans-dicloroetileno con adición de 0,8 kg de un copolímero de injerto a base de acrilonitrilo/butadieno/estireno con un contenido de 24% en peso de acrilonitrilo y un contenido de 61% en peso de  
10 estireno, en las condiciones especificadas en la tabla 1, y es laminada para formar una lámina.

Ejemplo 6:

15 La carga indicada en el ejemplo 1 es tratada para formar una lámina con utilización de un homopolímero de cloruro de vinilo táctico y con adición de 0,4 kg de un copolímero consistente en 95% en peso de éster metílico de ácido metacrílico y 5% en peso de éster etílico de ácido acrílico en las condiciones indicadas en la tabla 1.

Ejemplo 7:

20 La carga de ensayo indicada en el ejemplo 1 es tratada para formar láminas con utilización de un copolímero de poli(cloruro de vinilo) táctico con 5% en peso de trans-dicloroetileno, y con adición de 0,3 kg de un copolímero consistente en 95% en peso de éster metílico de ácido  
25 metacrílico y 5% en peso de éster etílico de ácido acrílico y 0,4 kg de un copolímero de injerto de acrilonitrilo/butadieno/estireno según el ejemplo 5 en las condiciones especificadas en la tabla 1.

Ejemplo 8:

30 La carga para láminas indicada en el ejemplo 2 es

29.8.69

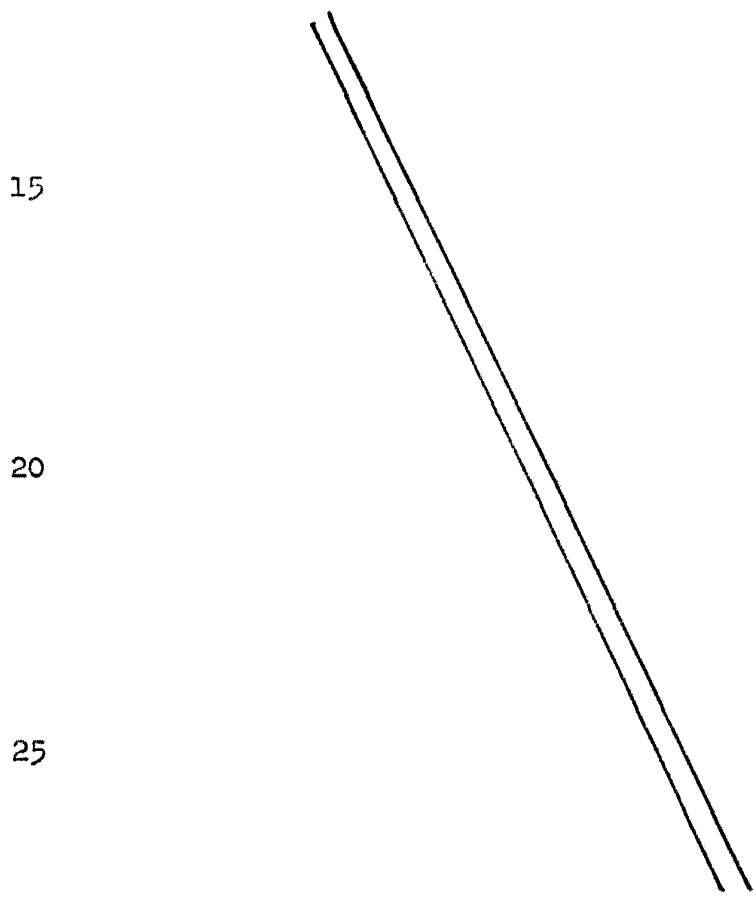
372208

: 4 OCT. 1969



plastificada previamente, en el margen de temperaturas entre 180-190°C, en un extrusor provisto con una tobera de ranura ancha, que está equipado con un tornillo sin fin de una única zona de núcleo progresivo (compresión 1:2) y la masa plástica es extraída a continuación a través del útil de ranura ancha calentado en el margen de temperaturas de 195 a 205°C, para formar la lámina o placa.

En la siguiente tabla se reproducen las condiciones de tratamiento de las masas de moldeo especificadas en los ejemplos, a base de poli(cloruro de vinilo) táctico; algunas propiedades de estas láminas son mostradas allí.



372208

T A B L A

Masa de molde según el ejemplo	Material táctico con 68% de sin-tioidad de los átomos de cloro	Aditivo por ción partes de material táctico	Plastificación a 90°C	Temperatura de los rodillos de calandra, rodillos 1 a 4, 90°C	Calificación de la aptitud para ser tratado	Temperatura de Vicat, 90 según DIN 53.450	Estabilidad dimensional de vasos embutidas fundamentalmente frente a agua caliente *) 90	Límite de extensión longitudinal, transversal, 2 kg-f/cm, DIN 53.455	Dilatación longitudinal, transversal % DIN 53.455
1	copolímero con 5% de trans-dicloroetileno in dice K 62	-	212	212 215 218 222	Mala, la masa de molde se descompone y se adhiere o pega	90	84	605 590	60 45
2	Como en el ejemplo 1	4 partes de copolímero a base de 85% de éster metílico de acrílico y 15% de éster de ácido metacrílico	183	185 190 195 200	Muy buena	90	84	600 580	55 40
3	Como en el ejemplo 1	4 partes de copolímero a base de 95% de éster metílico de ácido metacrílico y 5% de éster etílico de ácido acrílico	183	185 190 195 200	Muy buena	90	84	610 590	50 40

4 OCT 1963



372208

T A B L A

Casa de molde según el ejemplo	Material táctico con 68% de sintacticidad de los átomos de cloro	Aditivo por partes de material táctico	Plastificación a 90°C	Temperatura de los rodillos de cámbra, rodillos 1 a 4, 90°C	Calificación de la aptitud para ser tratado	Temperatura de Vicat, 90 según DIN 53.460	Estabilidad dimensional de vasos embutidas profundamente a frente a agua caliente *) 90	Límite de extensión longitudinal, transversal, 2 kg-f/cm, DIN 53.455	Dilatación longitudinal, transversal % DIN 53.455
4	como en el ejemplo 1	8 partes de copolímero de injerto de ésteres de ácido metacrílico/ butadieno/ estireno	184	186 192 198 203	Buena	90	84	590 570	70 55
5	como en el ejemplo 1	8 partes de copolímero de injerto de acrilonitrilo/butadieno/estireno	184	186 192 198 203	Buena	90	84	590 580	65 55
6	Homopolímero, índice K 62	4 partes de copolímero como en el ejemplo 3	182	185 190 195 200	Muy buena	91	84	605 585	60 50
7	Como en el ejemplo 1	3 partes de copolímero como en el ejemplo 3, 4 partes de copolímero como en el ejemplo 5	182	185 190 195 200	Muy buena	90	84	595 575	75 60



372208

4 OCT.



\*) Aclaraciones a la tabla.

A partir de láminas (de 0,4 mm de grueso), producidas a base de poli(cloruro de vinilo) táctico se moldearon por embutición profunda vasos con las siguientes dimensiones: diámetro de boca 7 cm, diámetro del fondo 5 cm; altura 7 cm. Estos vasos fueron sujetos con una mordaza anular en el borde superior y fueron llenados de esta manera, con la superficie del fondo colgando libremente, con agua caliente a diferentes temperaturas. Fué anotado el límite de temperatura superior, hasta el cual dicho vaso no mostró ningún abombamiento de la superficie del fondo.

En el procedimiento de calandra se pueden producir láminas con gruesos de 0,08 a 0,6 mm, y en el procedimiento de extrusión se pueden producir a través de un útil de ranura ancha gruesos de lámina de 0,6 a 1 mm y además de ésto placas por ejemplo con hasta 10 mm de grueso.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 5 de Octubre de 1.968, bajo el Nº P 18 01 400.1, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1. Procedimiento para la producción de láminas o placas a base de masas de moldeo de polímeros tácticos del cloruro de vinilo, caracterizado porque en el polímero de cloruro de vinilo se incorpora hasta 25% en peso de a) un copolímero binario a base de 1) éster metílico de ácido me-

29.8.69

372208



tacrílico y 2) 1 a 20% en peso de otros ésteres del ácido metacrílico o 1 a 10,5 en peso de ésteres del ácido acrílico, conteniendo los correspondientes componentes alcohólicos 2 a 10 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 4 átomos de carbono; y/o de un copolímero de injerto a base de éster metílico de ácido metacrílico/butadieno/estireno, cuya composición abarca el siguiente margen: 35 a 60% en peso de éster metílico de ácido metacrílico; 5 a 30% en peso de butadieno y 10 a 40% en peso de estireno; y/o c) de un copolímero de injerto a base de acrilonitrilo/butadieno/estireno; y se transforman las masas de moldeo así obtenidas, de manera conocida, en láminas o placas.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se incorpora en el polímero de cloruro de vinilo táctico 1 a 25% en peso del copolímero citado en a).

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se incorpora en el polímero de cloruro de vinilo táctico 5 a 25% en peso del copolímero de injerto citado en b) y/o c).

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se utiliza un polímero táctico del cloruro de vinilo o un copolímero táctico del cloruro de vinilo que fué polimerizado o copolimerizado en presencia de catalizadores de por sí conocidos a temperaturas entre 0°C y -60°C, preferiblemente entre -5°C y -20°C, en recipientes cilíndricos rotatorios que contienen cuerpos de molienda, o en recipientes con mecanismos de agitación constantes o de cizallamiento con grados de transformación por encima de 30% en peso del producto de partida.



5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque las masas de moldeo se producen a partir de los componentes a 175-185°C en una instalación amasadora caldeada, tal como por ejemplo una amasadora de dos rodillos o un extrusor, y se laminan estas masas sobre una calandra para formar láminas o se extruyen a partir de un útil de ranura ancha para formar láminas o placas, ascendiendo la temperatura mas alta de la masa de moldeo en la herramienta de moldeo a 195-205°C.

6. Procedimiento para la producción de láminas o placas a base de masas de moldeo de polímeros tácticos de cloruro de vinilo (Clase Internacional C08f).

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

Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 4 OCT 1969

P. A.

Alberto de Elizaguru  
Por Poder.  
*Arta*

372208

JQ.  
29.8.69