

372622



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
C-08
SUBCLASE F

PATENTE DE INVENCION

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 COMPUESTOS DE MOLDEO Y ARTICULOS MOLDEADOS TERMOPLASTICOS DE CLORURO DE POLIVINILO, QUE EXPERIMENTAN POR DEFORMACION UN CAMBIO PERMANENTE DE COLOR".

Memoria descriptiva

La presente invención concierne a la obtención de láminas de cloruro de polivinilo transparentes y exentas de plastificante, que experimentan por deformación, preferiblemente más allá del límite de estiramiento, por ejemplo por estampación, un cambio permanente de color, y preferiblemen



te una rotura blanca excelente para inscripciones claramente visibles u otra forma de estampación.

10 Por la Patente estadounidense nº 2.925.625, es sabido que, para la fabricación de etiquetas, rótulos y materiales de embalaje - campos de aplicación que son de considerar con preferencia también para la presente invención - son adecuadas determinadas láminas de cloruro de polivinilo o copolímeros de cloruro de vinilo y acetato de vinilo con adiciones de estabilizadores, lubricantes, pigmentos y materias de relleno. Por conformación en frío de dichas láminas de plástico, especialmente mediante conocidos dispositivos de estampación, se obtienen las inscripciones deseadas en un color blanco fuertemente contrastante.

15 El procedimiento descrito en la Patente estadounidense arriba citada y que se refiere a la obtención de letras en láminas de plástico requiere, sin embargo, un material rígido de un determinado espesor mínimo. En el caso de láminas más delgadas, la rigidez no es ya suficiente para hacer que una inscripción producida por deformación destaque con suficiente claridad.

20 Para el empleo de láminas estampadas como material de inscripción y de decoración, sin embargo, el material tiene que ser lo más flexible posible, para poderse adaptar mejor a su base, muchas veces desigual; además, las láminas flexibles pueden ser aplicadas no sólo a superfi-

25

30



cies planas, sino que permiten también revestir cuerpos angulosos sin que en los puntos de plegado o de flexión se manifieste un indeseable cambio de color (rotura blanca) a consecuencia de dichas deformaciones mecánicas.

35 En general, pueden producirse láminas flexibles de un amplio campo de elasticidad mezclando cloruro de polivinilo o copolímeros de cloruro de vinilo con los más distintos plastificantes.

40 Sin embargo, se obtiene una flexibilidad útil sólo lo cuando la proporción de plastificante de la mezcla total es superior al correspondiente límite de solvatación, es decir, en general, superior al 15 - 18 % aproximadamente. Sin embargo, las láminas de estas mezclas no poseen - o poseen sólo en grado mínimo - propiedades de rotura
45 blanca, de modo que, por ejemplo, son de excluir como materia prima para materiales destinados para la realización de inscripciones por estampación con cambios de color.

 En las láminas que contienen plastificante, además, la estabilidad térmica de la rotura blanca se encuentra a una temperatura tan baja (aprox. 40 ± 50° C.) que también por esta razón resultan inadecuadas para los campos de
50 aplicación que son aquí de considerar.

 Láminas flexibles de buenas propiedades de rotura blanca, es decir láminas que, al practicarse en ellas inscripciones y otras estampaciones, permiten una clara repro
55



ducción, pueden obtenerse partiendo de mezclas de cloruro de polivinilo con determinados polímeros de bajo módulo de elasticidad, por ejemplo polietileno clorado. Sin embargo, las láminas obtenidas con tales mezclas revelan turbiedades
60 des relativamente grandes, de modo que las letras marcadas en ellas por estampación no destacan sino insuficientemente del tono de color original de la lámina.

Un procedimiento que permite también el empleo de láminas delgadas, y por tanto relativamente flexibles, como material de etiquetas, está descrito en la Memoria alemana 1.263.554 accesible al público.
65

Según dicha invención, las láminas correspondientes que no poseen una rigidez y un espesor suficientes para la producción directa, por estampación, de cambios visibles de color, son aplicadas antes de la estampación sobre
70 láminas de soporte de correspondiente espesor y rigidez para que las láminas delgadas, unidas en capa, experimenten en los puntos de estampación una deformación superior al límite de estiramiento. Sin embargo, el empleo de la mencionada lámina auxiliar hace complicado y caro el procedimiento.
75 El límite de estiramiento mencionado anteriormente es una constante del material que se alcanza cuando es alcanzado el límite del campo elástico, definido por el módulo de elasticidad. Al superarse este límite, no son ya posibles
80 cambios elásticos reversibles de forma.



Ahora bien, se ha comprobado que pueden evitarse los inconvenientes descritos empleando, para la obtención de las láminas y artículos moldeados de cloruro de polivinilo, copolímeros de injerto en emulsión, exentos de clasificantes, que contienen un 5 - 30 % en peso, y preferiblemente un 15 - 25 % en peso, referido al producto total, de un componente elastómero en sí conocido, a base de butadieno y/o de isopreno o de dienos sustituidos por halógeno o de dienos superiores conjugados, y compuestos vinílicos monómeros, preferiblemente estirolo, acrilonitrilo, ésteres de ácido maleico, ésteres de ácido acrílico y/o metacrílico.

Tales copolímeros de injerto, cuyos valores K son preferiblemente de 60 - 75, son obtenidos, por ejemplo según la Patente belga 720.291, por polimerización en emulsión de cloruro de vinilo o de mezclas de cloruro de vinilo con otros compuestos vinílicos monómeros adecuados para la copolimerización con cloruro de vinilo en dispersión acuosa y en presencia de un látex elastómero en sí conocido, que se describirá a continuación más detalladamente, polimerizando en primer lugar, de manera conocida, cloruro de vinilo o las mezclas de monómeros mencionadas, que contienen cloruro de vinilo en emulsión acuosa, hasta un grado de conversión de por lo menos el 60 %, y preferiblemente del 70 al 85%, mezclando, después de alcanzarse este grado de transformación, el látex elastómero en una cantidad tal que en el producto



110 final está contenido en más del 5 al 30 % en peso, y preferiblemente del 15 al 25 % en peso, referido al producto final, y de que la mezcla total es polimerizada ulteriormente hasta un grado de conversión superior, del 95 %, de los números de vinilo empleados.

115 Como compuestos vinílicos monómeros para la copolimerización con el cloruro de vinilo son adecuados, ante todo, el cloruro de vinilideno, éteres vinílicos, los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos, como el acetato o el propionato de vinilo, así como los ésteres de los ácidos acrílico, metacrílico, maleico, fumárico o itacónico, que contienen como componente alcohólico alcoholes ramificados o sin ramificar con 1 a 10 átomos de C.

120 Preferiblemente, el comonomero es empleado en cantidades tales que el copolímero de cloruro de vinilo obtenido contiene un 1 a 10 % en peso, y especialmente un 2 a 5% en peso.

125 Para los látices elastómeros empleados según la invención, son de considerar los copolímeros con una proporción de dieno de más del 45 %. especialmente los del butadieno y/o isopreno o del dimetilbutadieno o de dienos sustituidos por halógeno o de dienos superiores conjugados, con compuestos vinílicos monómeros, preferiblemente estirolo, acrilonitrilo, ésteres de ácido maleico, ésteres de ácido acrílico y/o metacrílico, especialmente metilmetacrilato o

130



butilacrilato.

Son particularmente adecuados los látices que con-
tienen copolímeros obtenidos por el procedimiento de emul-
sión y que no son solubles en hidrocarburos, hidrocarburos
135 clorados, compuestos aromáticos, ciclohexanos y dimetilfor-
mamida. Además, es ventajoso producir un copolímero de in-
jerto en emulsión de un valor K de 55 - 80 y preferiblemen-
te de 68 - 78. A los copolímeros de injerto exentos de plas-
tificante pueden añadirse, de manera en sí conocida, esta-
140 bilizadores, lubricantes, materias de relleno y pigmentos.

Se obtiene de este modo un material que satisfi-
ce los requisitos impuestos por la práctica y que puede ser
empleado como una lámina clara incolora y como lámina cla-
ra pigmentada de un espesor cualquiera. La producción di-
145 recta de letras o dibujos visibles es posible incluso con
láminas de espesores muy pequeños, de modo que no es nece-
saria lámina alguna adicional de soporte gruesa y rígida,
según la Patente 1.263.554. La lámina según la invención es
flexible también en campos de espesor relativamente grande,
150 de modo que puede adaptarse perfectamente a todas las desi-
gualdades de la superficie sin cambio de color, y que con
ella puedan revestirse cuerpos angulosos. Una ventaja espe-
cial de la lámina según la invención está constituida tam-
bién por el hecho de que la lámina, doblada siguiendo una
155 esquina y pegada, provista de letras estampadas, queda adhe-



160 rida a su soporte aun después de mucho tiempo, debido a su
pequeño momento de resistencia. Por el contrario, las lá-
minas de mayor rigidez (véanse los ensayos comparativos 1,
3 y 5), se despegan con el transcurso del tiempo, debido a
su gran tensión de retorno.

165 Las láminas producidas con el material descrito
ofrecen las ventajas de una lámina flexible, con un módulo
de E preferiblemente inferior a 16 000 kp/cm² (DIN 53571),
son muy transparentes (coeficiente de turbiedad preferible
mente inferior a 28 o/oo (DIN 53490)) y estables, en caso
de deformación hasta más allá del límite de estiramiento,
en cuanto al cambio de color producido, hasta 84º C.; pre-
feriblemente, la estabilidad a la rotura blanca se encuen-
tra a una temperatura superior a 80º C., mientras que, co-
170 mo ya se ha dicho, la estabilidad térmica de la rotura blan-
ca desaparece ya a los 40 - 50º C. en el caso de las lámi-
nas que contienen plastificante.

175 Ha sido sorprendente la comprobación realizada de
que los copolímeros de injerto en emulsión con un conteni-
do de 0,5 a 5 % de componente elastómero no experimentan nin-
guna o sólo una rotura blanca insatisfactoria y no adecua-
da para muchas aplicaciones, y sólo producen láminas estruc-
turadas y de una turbiedad lechosa.

180 Si, por otra parte, se trata de mezclar mecánica-
mente los componentes del copolímero de injerto en emulsión,



185 por ejemplo, con un 21 % del elastómero descrito en el Ejemplo 1, constituido por un 17. % de metacrilato de metilo, - 52 % de butadieno y 31 % de estirolo, se obtiene una lámina poco flexible y de menor rotura blanca, que no puede ser comparada con el producto de la invención.

Por consiguiente no era de esperar que se manifestasen las excelentes propiedades descritas anteriormente cuando se unieran por polimerización de injerto cloruro de vinilo y componente elastómero.

190 No menos sorprendente fué también el que sólo un campo muy determinado de concentración de elastómero diera el efecto según la invención, mientras que otros campos contiguos hacen resaltar mayormente otras propiedades, como la resistencia al choque y a la tracción o la resistencia al choque de probeta con entalladura (resiliencia), pero no producen una satisfactoria rotura blanca.

195 Para la estabilización del copolímero de injerto, pueden emplearse sistemas estabilizadores en sí conocidos, como compuestos orgánicos de estaño, sales de bario/cadmio/calcio/cinc en sí conocidas, especialmente de 200 ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos, ésteres de ácido aminocrotónico, alfa-fenilindol, difeniltiourea, y otros más.

205 Como medios auxiliares de elaboración son adecuados unos lubricantes en sí conocidos, como la cera montana,



los ácidos grasos superiores y sus ésteres, las ceras de amida y las ceras duras de parafina o ceras de polietileno.

210 La conformación de las mezclas de polímero, esta-
bilizadores, lubricante, eventualmente pigmentos y mate-
rias de relleno, en láminas se verifica por los procedi-
mientos de calandrado y extrusión, a una temperatura de tra-
bajo de 120 a 200° C., y preferiblemente de 150 a 180° C.,
con amasado vertical.

215 Las diferencias de propiedades de las láminas se-
gún la invención, comparadas con las correspondientes lá-
minas conocidas, tienen que ser demostradas a continuación
con 6 ensayos de comparación y 2 ejemplos de ejecución, sin
que las posibilidades de ejecución de la invención estén
220 limitadas a dichos ejemplos. La fabricación de las láminas
según los ejemplos se verifica mezclando en frío, por pro-
cedimiento conocido, los elementos de receta indicados, ge-
lificándolos y homogeneizándolos también de manera conoci-
da en grupos plastificantes, como mezcladores calentados,
225 amasadores y/o rodillos de mezcla, y elaborándolos en ca-
landras corrientes del comercio. El espesor de las láminas
es, en todos los ejemplos, de 0,15 mm. Las propiedades de
las láminas obtenidas en los ejemplos están indicadas al
final de la presente Memoria en una Tabla. Dicha Tabla con-
230 tiene también los métodos de medición de los resultados in-



dicados en los distintos ejemplos.

Ejemplo 1 (ejecución según la invención)

235 100,00 partes de un copolímero de injerto en emulsión de
cloruro de polivinilo, de un valor K de 70,
con un 21 % en peso de un elastómero de la
composición siguiente: 52 partes de butadie-
no, 31 partes de estirolo y 17 partes de metacrilato de metilo, que se añadió a una conversión del 80 % del cloruro de vinilo monómero.
240

0,50 partes de difeniltiourea.

2,00 partes de cera montana.

Esta mezcla produce una lámina de

- a) rotura blanca muy buena,
- 245 b) muy grande flexibilidad (13 700 kp/cm²),
- c) buena transparencia (28 o/oo),
- d) buena estabilidad térmica de la rotura blanca (84°C.).

Ejemplo 2 (ejecución según la invención)

250 100,00 partes de un copolímero de injerto en emulsión de
cloruro de polivinilo de un valor K de 70,
con 15 % en peso de un elastómero de la composición siguiente: 48 partes de butadieno, 32 partes de estirolo y 20 partes de acrilato de butilo, obtenido como se ha descrito en
255 el Ejemplo 1.



1,50 partes de éster de ácido aminocrotónico,
1,50 partes de cera montana.

Esta mezcla produce una lámina de

- 260
- a) rotura blanca muy buena,
 - b) gran flexibilidad (14 800 kp/cm²),
 - c) buena transparencia (24 o/oo),
 - d) buena estabilidad térmica de la rotura blanca (84°C.).

265

Las láminas de cloruro de polivinilo exentas de plastificante, obtenidas por el procedimiento descrito mediante calandrado o extrusión, se distinguen por una elevada flexibilidad, una buena transparencia y una elevada estabilidad térmica de la rotura blanca, y son adecuadas para la estampación de inscripciones, marcas o similares.

Ensayo comparativo 1

270

100,00 partes de cloruro de polivinilo en suspensión de un valor K de 60.

1,50 partes de éster isooctílico de ácido di-n-octilestano-bis-tioglicólico.

1,50 partes de cera montana.

275

Esta mezcla produce láminas de

- a) pequeña rotura blanca,
- b) muy pequeña flexibilidad (elevada rigidez y respectivamente elevado módulo de elasticidad) (32 000 kp/cm²),
- c) buena transparencia (12 o/oo),
- 280 d) elevada estabilidad térmica de la rotura blanca (84°C.).



27

Ensayo comparativo 2

78,00 partes de cloruro de polivinilo en suspensión de un
valor K de 60.

22,00 partes de ftalato de dioctilo.

285 1,00 partes de éster isooctílico de ácido di-n-octilestan
no-bis-tioglicólico.

1,00 partes de cera montana.

Las hojas de esta mezcla de carga producen

- a) muy pequeña rotura blanca,
- 290 b) muy elevada flexibilidad (5300 kp/cm²),
- c) buena transparencia (14 o/oo),
- d) mínima estabilidad térmica de la rotura blanca (50º C.).

Ejemplo comparativo 3

295 79,00 partes de cloruro de polivinilo en suspensión de un
valor K de 60.

21,00 partes de copolímero de metilmetacrilato-butadieno-
estirolo.

1,50 partes de éster isooctílico de ácido di-n-octilestan
no-bis-tioglicólico.

300 1,00 partes de cera montana.

Esta mezcla produce láminas de

- a) buena rotura blanca,
- b) flexibilidad mínima (25 000 kp/cm²),
- c) transparencia moderada (42 o/oo),
- 305 d) buena estabilidad térmica de la rotura blanca (84º C.).



Ejemplo comparativo 4

60,00 partes de cloruro de polivinilo en suspensión de un valor K de 60.

40,00 partes de polietileno clorado.

310 1,50 partes de éster isooctílico de ácido di-n-octilestano-bis-tioglicólico.

1,00 partes de cera montana.

Esta mezcla produce hojas de

- a) buena rotura blanca,
- 315 b) muy elevada flexibilidad (7100 kp/cm²),
- c) muy mala transparencia (gran turbiedad = 124 o/oo),
- d) buena estabilidad térmica de la rotura blanca (80° C.).

Ensayo comparativo 5

320 100,00 partes de cloruro de polivinilo en emulsión de valor K 70,

0,50 partes de difeniltiourea

4,00 partes de cera montana.

Láminas de esta mezcla de carga poseen

- a) buena rotura blanca,
- 325 b) muy pequeña flexibilidad (27 500 kp/cm²),
- c) mala transparencia (83 o/oo),
- d) buena estabilidad térmica de la rotura blanca (84° C.).



Ensayo comparativo 6

330 80,00 partes de cloruro de polivinilo en suspensión de un valor K de 60.

20,00 partes de un copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo con un 10 % de acetato de vinilo.

2,00 partes de caolín.

335 1,50 partes de estabilizador de bario-cadmio

0,30 partes de cera montana.

Esta mezcla produce una lámina de

- 340 a) buena rotura blanca,
b) muy pequeña flexibilidad (29 800 kp/cm²),
c) transparencia moderada 36 o/oo),
d) buena estabilidad térmica de la rotura blanca (84°C.).



Resumen de los resultados

Ensayos comparativos	Rotura blanca	Flexibilidad Módulo de elasticidad según DIN 53 371... kp/cm ²	Transparencia Coeficiente de turbieza según DIN 53 490 en o/oo	Estabilidad térmica de la rotura blanca en 2 C.	
345					
	1	pequeña	32 000	12	84
350					
	2	muy pequeña	5 300	14	50
	3	buena	25 000	42	84
	4	buena	7 100	124	80
	5	buena	27 500	83	84
355					
	6	buena	29 800	36	84
Ejemplos					
	1	muy buena	13 700	28	84
360					
	2	muy buena	14 800	24	84

Esta solicitud que corresponde a la depositada en Alemania el día 19 de octubre de 1968 con el número P 18 04 049.8, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 49 del Convenio de la Unión.

365



1259

REIVINDICACIONES

- 370 1). Procedimiento para la obtención de compuestos de moldeo y artículos moldeados termoplásticos de cloruro de polivinilo, que experimentan un cambio permanente de color por deformación hasta el límite de estiramiento, y preferiblemente más allá de dicho límite de estiramiento, caracterizado por el empleo de copolímeros de injerto en emulsión que contienen de 5 a 30 % en peso, referido al producto total, de un componente elastómero en sí conocido a base de butadieno
- 375 y/o isopreno, dienos superiores, dienos sustituidos por halógeno y compuestos vinílicos monómeros, preferiblemente es tirol, acrilonitrilo, ésteres de ácido maleico, ésteres de ácido acrílico y/o metacrílico.
- 380 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que las láminas o artículos moldeados poseen un módulo de elasticidad (según DIN 53 371) inferior a 16 000 kp/cm², un coeficiente de turbiedad de menos del 28 o/oo, referidos a un espesor de lámina de 0,15 mm (según DIN 53 490) y una estabilidad de la rotura blanca a temperaturas superiores a 80^a C.
- 385 3). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que los copolímeros de injerto en emulsión tienen un valor K de 55 - 80.
- 390 4). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que los copolímeros de injerto en emulsión



contienen colorantes y/o materias de relleno en sí conocidas, adecuadas para polímeros de cloruro de vinilo, y además estabilizadores y lubricantes.

395

5). "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS DE MOLDEO Y ARTICULOS MOLDEADOS TERMOPLASTICOS DE CLORURO DE POLIVINILO, QUE EXPERIMENTAN POR DEFORMACION UN CAMBIO PERMANENTE DE COLOR".

Esta memoria consta de dieciocho hojas foliadas y mecanografiadas por un sólo lado de sus caras.

Madrid, 17 de octubre de 1969,