



20 ES. 21 22

20	ES.	21	22
NÚMERO		FECHA DE PRESENTACION	
4040		26.3.76	

20 A1

PATENTE DE INVENCION

P.- 61.865  
VI-Pat.Abt  
FE-PAT/Dr. F/  
rei/4441(Wa7415)

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NÚMERO		
P 25 13 839.0	27.3.75	Rep.Fed.A1.

*F. 3-3-77*

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B29D	

64 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE LAMINAS A PARTIR DE COPOLIMÉROS DE CLORURO DE VINILO Y ACETATO DE VINILO"

71 SOLICITANTE (S)

WACKER-CHEMIE GMBH

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Prinzregentenstr. 22, 8 Munich 22, República Federal Alemana

72 INVENTOR (ES)

Dr. Friedrich Heichele, Siegfried Scherrer y Dr. Hartmut Stallmann

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ



El invento concierne a un procedimiento para la producción de láminas a partir de copolímeros de cloruro de vinilo y acetato de vinilo por transformación termoplástica.

5 Los copolímeros de cloruro de vinilo y acetato de vinilo con 5 a 15% de acetato de vinilo se diferencian de los homopolímeros de cloruro de vinilo por su más bajo margen de reblandecimiento y por la aptitud para una transformación generalmente más fácil debida a ello, especialmente en lo que se refiere a las  
10 capacidades para la embutición profunda y para la soldadura, claramente mejores. Por lo tanto, tales copolímeros encuentran utilización de modo preferente en la producción de placas y láminas susceptibles de embutición profunda.  
15

Los copolímeros de cloruro de vinilo y acetato de vinilo con una proporción de acetato de vinilo de 20% o superior, esencialmente mayor que la de aquel, tienen excelentes propiedades adhesivas, y por lo tanto son empleados principalmente en la industria de barnices y pegamentos así como en calidad de material de  
20 mezcla para la producción de placas y láminas calandreadas. Soluciones al 20 hasta 30% de tales copolímeros en ésteres o cetonas pegan, por ejemplo, poli(cloruro de vinilo) con madera, piedra, cartón, papel o materia-  
25



les similares, distinguiéndose la unión por encolado por elevada elasticidad y pequeña permeabilidad al vapor de agua, pudiendo ser mejorada la adherencia todavía claramente, en especial sobre superficies lisas, mediante un tratamiento en caliente apropiado.

5

Es objeto del invento un procedimiento para la producción de láminas a base de copolímeros de cloruro de vinilo y acetato de vinilo por transformación termoplástica, el cual está caracterizado porque se extruyen para formar láminas, en prensas de extrusión de tornillo sin fin, copolímeros de cloruro de vinilo y acetato de vinilo con 31 a 50% de proporción de acetato de vinilo y un índice K según Fikentscher de 40 a 70 con estabilizadores sólidos y eventualmente agentes lubricantes sólidos y/o materiales de carga sólidos a temperaturas entre 110 y 180°C.

10

15

Es sorprendente que copolímeros de cloruro de vinilo y acetato de vinilo con una proporción tan elevada de acetato de vinilo, y con una tendencia a la adherencia correspondientemente más intensa, puedan ser transformados termoplásticamente en láminas de acuerdo con el invento.

20

Los copolímeros de cloruro de vinilo y acetato de vinilo que pueden emplearse según el invento son preparados usualmente mediante polimerización en suspen-

25



si3n de los mon3meros en fase acuosa utilizando coloi-  
des protectores y catalizadores solubles en mon3mero,  
eventualmente en presencia de sustancias tamp3n, agen-  
tes humectantes u otros aditivos usuales.

5                   En este caso son especialmente apropiados  
copol3meros de cloruro de vinilo y acetato de vinilo  
que tienen un contenido de acetato de vinilo de 35 a  
45% y un 3ndice K seg3n Fikentscher de 50 a 55.

10                   Para la transformaci3n termopl3stica de es-  
tos copol3meros es oportuna una estructuraci3n de rece-  
ta evitando componentes l3quidos. Como estabilizadores  
s3lidos, usualmente en una cantidad de 0,5 a 5% en pe-  
so, son apropiados en este caso especialmente compues-  
tos de dialcohistai3o, compuestos de bario y cadmio,  
15                   estabilizadores de calcio y zinc, fenilindol, 3steres  
de 3cido aminocrot3nico, difeniltiourea, fosf3tos y  
estabilizadores de plomo.

20                   Para la utilizaci3n preferente de las l3mi-  
nas en el envasado de alimentos son apropiados esta-  
bilizadores fisiol3gicamente inocuos, tales como por  
ejemplo compuestos de di-n-octilestai3o del 3cido malei-  
co as3 como de 3steres de 3cido maleico (hasta 1,5% en  
peso), sales de calcio y magnesio de 3cidos carbox3li-  
cos monovalentes saturados, alif3ticos, de cadena rec-  
25                   ta, de 10 a 20 3tomos de carbono, por ejemplo esteara-



to de calcio, octoato de calcio (hasta 3% en peso),  
estearato de zinc, octoato de zinc (hasta 1% en peso),  
2-fenilindol (hasta 1% en peso), ésteres de ácido ami-  
nocrotónico, sorbita y pentaeritrita. También pueden  
5 añadirse antioxidantes, tales como, por ejemplo,  $\beta$ -(4-  
-hidroxi-3',5'-di-ter-butilfenil)-propionato de octade-  
cilo (hasta 0,25% en peso), 4,4'-tio-bis-(3-metil-6-ter-  
-butilfenol-1) (hasta 0,25% en peso), 2,6-di-ter-butil-  
-4-metilfenol, ter-butilhidroxianisol (hasta 0,5% en  
10 peso).

Eventualmente se añaden, en cantidades de  
0,1 a 3% en peso, agentes lubricantes sólidos, tales  
como por ejemplo ésteres de ácidos montánicos con eta-  
nodiol y/o 1,3-butanodiol, ácido esteárico, ácido  
15 12-hidroxiesteárico así como sus sales de calcio y  
magnesio, ésteres de glicerina sólidos, ceras duras  
de éster de cadena larga, ésteres de ácidos grasos po-  
lifuncionales, los denominados ésteres complejos, am-  
das de ácidos grasos, tales como por ejemplo etilen-  
20 -bis-estearamida, alcoholes grasos superiores o cera  
de parafina. Agentes lubricantes, tales como cera de  
polietileno, no pueden ser utilizados, a diferencia de  
homopolímeros y de copolímeros con pequeño contenido  
de grupos de acetato de vinilo, ya que aquellos a cau-  
25 sa de la incompatibilidad demasiada alta pueden condu-



cir a deposiciones en la prensa de extrusión de tornillo sin fin, por ejemplo junto a la punta del tornillo sin fin.

5 A los copolímeros empleados de acuerdo con el invento se pueden añadir adicionalmente materiales de carga, pero preferiblemente en cantidad menor de 10% en peso, ya que la transformación en láminas con mayores cantidades añadidas de material de carga se realiza de modo extraordinariamente difícil. Como materia-

10 les de carga son apropiados, por ejemplo, materiales de carga que contienen ácido silícico, especialmente con tamaños de partículas de 0,01 a 20  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 0,01 a 5  $\mu\text{m}$ , tales como ácido silícico altamente disperso, sílices, silicatos, gáes de sílice, alúmina,

15 talco, caolín, amianto de fibras cortas así como óxidos, carbonatos o sulfatos metálicos inertes, por ejemplo óxido de calcio, óxido de plomo, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, sulfato de calcio, sulfato de magnesio o sulfato de plomo.

20 A los copolímeros empleados de acuerdo con el invento pueden añadirse, además colorantes y/o pigmentos. Como pigmentos son apropiados, por ejemplo, óxido de zinc, dióxido de titanio, dióxido de magnesio o pigmentos orgánicos, tales como por ejemplo ftalocianinas.

25

26  
10  
1976  
BIA 212

Los copolímeros mezclados con los aditivos adecuados son transformados, por ejemplo mediante secado por atomización o en rodillos, o mediante coagulación con subsiguiente secado, en una sustancia sólida, que es transformada termoplásticamente en una prensa de extrusión de tornillo sin fin, mediante extrusión, por ejemplo a través de boquillas circulares o boquillas de rendija ancha, para formar láminas, En este caso se muestra que como consecuencia de la baja viscosidad en fusión de los copolímeros de cloruro de vinilo y acetato de vinilo transformados de acuerdo con el invento se pueden utilizar temperaturas de transformación más bajas que en el caso de homopolímeros de cloruro de vinilo o de copolímeros de cloruro de vinilo y acetato de vinilo con menor proporción de acetato de vinilo, por lo cual son necesarias también menores cantidades de estabilizador. Las temperaturas a utilizar según el invento en la extrusión dependen de las dimensiones, de la forma geométrica del tornillo sin fin, del número de vueltas, de la forma de las boquillas y de otras magnitudes mecánicas típicas y se encuentran entre 110 y 180°C, preferiblemente entre 140 y 160°C. Las temperaturas en la parte de introducción y cilíndrica de la prensa de extrusión de tornillo sin fin se encuentran la mayor parte de las veces en aproximadamente 100 has-



ta 130°C, mientras que por la salida del material se miden en general temperaturas de 120 a 160°C.

De acuerdo con el invento se pueden producir láminas tanto transparentes como coloreadas de 10 a 500  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 10 a 100  $\mu\text{m}$  de espesor, que corresponden a las prescripciones de la Oficina de Sanidad Alemana Federal para Envasado de Alimentos. Las láminas poseen una resistencia al agua muy buena, una excelente estabilidad frente a aceites y grasas así como a ácidos diluïdos, soluciones de sales y álcalis. Pueden ser aplicadas con facilidad como revestimiento sobre otras láminas, placas u otros cuerpos configurados, y son bien apropiadas como recubrimientos protectores para metales, ya que sólo se adhieren moderadamente sobre éstos. Dado que son de olor y sabor neutros son apropiadas predominantemente para el envasado de alimentos. En el proceso normal de soplado de láminas de acuerdo con el invento se pueden producir mediante elección sencilla de las condiciones del soplado y de la velocidad de retirada, sin ninguna instalación adicional de estirado, láminas contraídas con una contracción de 20 a 40% en dirección longitudinal y transversal, de modo que con ellas se pueden revestir sin problemas piezas configuradas complicadas.

Mediante recubrimiento o revestimiento de cuer

pos configurados con las láminas producidas de acuerdo con el invento se excluye un peligro de explosión o de envenenamiento, tal como existe siempre en el caso de la impregnación o del barnizado con correspondientes copolímeros de cloruro de vinilo y acetato de vinilo disueltos que tienen elevada proporción de acetato de vinilo, a causa del disolvente.

Ejemplo

10

50 kg de copolímero de cloruro de vinilo y acetato de vinilo con una proporción de acetato de vinilo de 40% y un índice K según Fikentscher de 55 fueron mezclados con los aditivos indicados en un mezclador de flúidos de 200 litros hasta 80°C, y fueron enfriados en un mezclador de refrigeración.

15

Receta: 100 partes de copolímero (Wacker Vinnol H 40/55);

2 partes de éster de ácido aminocrotónico;

20

1 parte de complejo de calcio y zinc en forma de polvo;

0,5 partes de éster mixto de pentaeritrita y ácidos grasos, de alto peso molecular;

0,5 partes de ácido silícico altamente disperso.

25

La mezcla de polvos capaz de fluir, obtenida,



5 tenía una densidad aparente de  $0,80 \text{ g/cm}^3$ . La transformación para formar la lámina se efectuó en un extrusor con un diámetro de tornillo sin fin de 60 mm, una proporción de longitud a diámetro de 25, una relación de compresión de 1:2,2, una boquilla circular con 200 mm de diámetro y 0,7 mm de anchura de rendija a temperatura de 100 a  $150^\circ\text{C}$ , creciente desde el cilindro hasta el orificio de salida para material. La producción descargada fue de 30 kg/hora, midiéndose una temperatura en la masa de  $155^\circ\text{C}$  con un pirómetro de perforación. La lámina obtenida era de 60  $\mu\text{m}$  de espesor.

	<u>Propiedades de la lámina</u>	<u>longitudinal</u>	<u>transversal.</u>
15	Variación de dimensiones a $100^\circ\text{C}/15$ minutos (%)	- 31	- 21
	Resistencia a la rotura según DIN 53.455 ( $\text{kp/cm}^2$ )	445	551
	Alargamiento en la rotura según DIN 53.455 (%)	12	10
20	Resistencia a la tracción por impacto con entalladura según DIN 53.448 ( $\text{cm.kp/cm}^2$ )	154	172
	Resistencia a la continuación de la rotura según DIN 53.515 ( $\text{kp/cm}$ )	25	21
	Después de atemperamiento a $80^\circ\text{C}/1$ hora:		
	Resistencia a la rotura según DIN 53.455 ( $\text{kp/cm}^2$ )	549	527
25	Alargamiento en la rotura según DIN 53.455 (%)	~ 0	~ 0



	<u>Propiedades de la lámina</u>	<u>longitudinal</u>	<u>transversal.</u>
	Resistencia a la tracción por impacto con entalladura según DIN 53.448 (cm.kp/cm <sup>2</sup> )	111	111
5	Resistencia a la continuación de la rotura según DIN 53.515 (kp/cm)	114	79

Propiedades del material en placas moldeadas por compresión

10 La mezcla indicada en el Ejemplo 1 y, a título comparativo, un copolímero de cloruro de vinilo y acetato de vinilo con 10% de acetato de vinilo y un índice K de 60, con las adiciones indicadas en el Ejemplo 1, fueron laminados durante 5 minutos a 160°C en un mezclador de rodillos. El mezclador de rodillos utilizado tenía un diámetro de rodillos de 150 mm, una longitud de rodillos 15 de 370 mm y fue hecho funcionar con rodillos que giraban a igual velocidad, a 24 revoluciones por minuto.

20 Las películas de laminación fueron comprimidas a 160°C durante 10 minutos a 250 atmósferas manométricas y en las placas moldeadas por compresión se determinaron los valores mecánicos:

Ensayo de tracción según DIN 53.455 (cuerpo moldeado por compresión de 4mm)

25

26  


Copolímero	40/55	10/60
Resistencia a la tracción (kp/cm <sup>2</sup> )	711	660
Alargamiento a la tracción (%)	8	8
5 Resistencia a la rotura (kp/cm <sup>2</sup> )	258	297
Alargamiento en la rotura (%)	10	13
Resistencia al impacto con en talladura según DIN 53.448 (cm. kp/cm <sup>2</sup> ) (cuerpo moldeado por compresión de 1 mm)	27	48
10 Módulo de elasticidad por tracción según DIN 53.457 (kp/cm <sup>2</sup> ) (cuerpo moldeado por compresión de 4 mm)	35.500	30.500
Dureza Shore D según DIN 53.505 (cuerpo moldeado por compresión de 6 mm)	83	80
15 Punto de reblandecimiento de Vicat según DIN 53.460 (°C) (cuerpo moldeado por compresión de 4 mm)	55	65,5

Ensayos de tracción en caliente

20 En estos ensayos, las placas moldeadas por compresión fueron sujetadas en una máquina usual para ensayos de tracción (Instron) y con una velocidad de avance de 50 cm/minuto fueron alargadas a diferentes temperaturas y se determinó su elasticidad. Los resultados están registrados en la figura 1 y en la figura 2.

25



Los ensayos muestran que la susceptibilidad al alargamiento en caliente en el caso de los copolímeros con 40% de proporción de acetato es esencialmente mayor que en el caso de copolímeros con baja proporción de acetato, por ejemplo de 13%. También el índice K desempeña un importante papel. Los productos con índice K de 50 son mejor susceptibles de ser embutidos que los productos con índice 55 y esencialmente mejor que los de índice 60. La mínima deformabilidad se logra con homopolímeros no especificados en los diagramas.

La figura 1 muestra la dependencia del alargamiento con respecto al índice K.

La figura 2 muestra la dependencia del alargamiento con respecto al contenido de acetato de vinilo.

Copolímeros utilizados:

Vinnol H 40/50 es un copolímero de poli(cloruro de vinilo)-poli(acetato de vinilo) con 40% de proporción de acetato de vinilo e índice K 50.

Vinnol H 40/55 es un copolímero de poli(cloruro de vinilo)-poli(acetato de vinilo) con 40% de proporción de acetato de vinilo e índice K 55.

Vinnol H 40/60 es un copolímero de poli(cloruro de vinilo)-poli(acetato de vinilo) con 40% de proporción de acetato de vinilo e índice K 60.

Vinnol H 13/55 es un copolímero de poli(cloruro de vini-



lo)-poli(acetato de vinilo) con 13% de proporción de acetato de vinilo e índice K 55.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 27 de Marzo de 1975, bajo el N<sup>o</sup> P 25 13 839.0, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

- 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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1<sup>a</sup>.- Procedimiento para la producción de láminas a partir de copolímeros de cloruro de vinilo y acetato de vinilo mediante transformación termoplástica, caracterizado porque se extruyen para formar láminas en prensas de extrusión de tornillo sin fin copolímeros de cloruro de vinilo y acetato de vinilo con 31 a 50% de proporción de acetato de vinilo y un índice K según Fikentscher de 40 a 70, con estabilizadores sólidos y eventualmente agentes lubricantes sólidos y/o

3.12.75.

materiales de carga sólidos a temperaturas entre 110 y 180°C.

5 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se emplean copolímeros de cloruro de vinilo y acetato de vinilo con una proporción de acetato de vinilo de 35 a 45%,

10 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque se emplean copolímeros de cloruro de vinilo y acetato de vinilo con un índice K según Fikentscher de 50 a 55.

4ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque a los copolímeros de cloruro de vinilo y acetato de vinilo se añaden pigmentos y/o colorantes.

15 5ª.- Procedimiento para la producción de láminas a partir de copolímeros de cloruro de vinilo y acetato de vinilo.

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

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

Madrid.

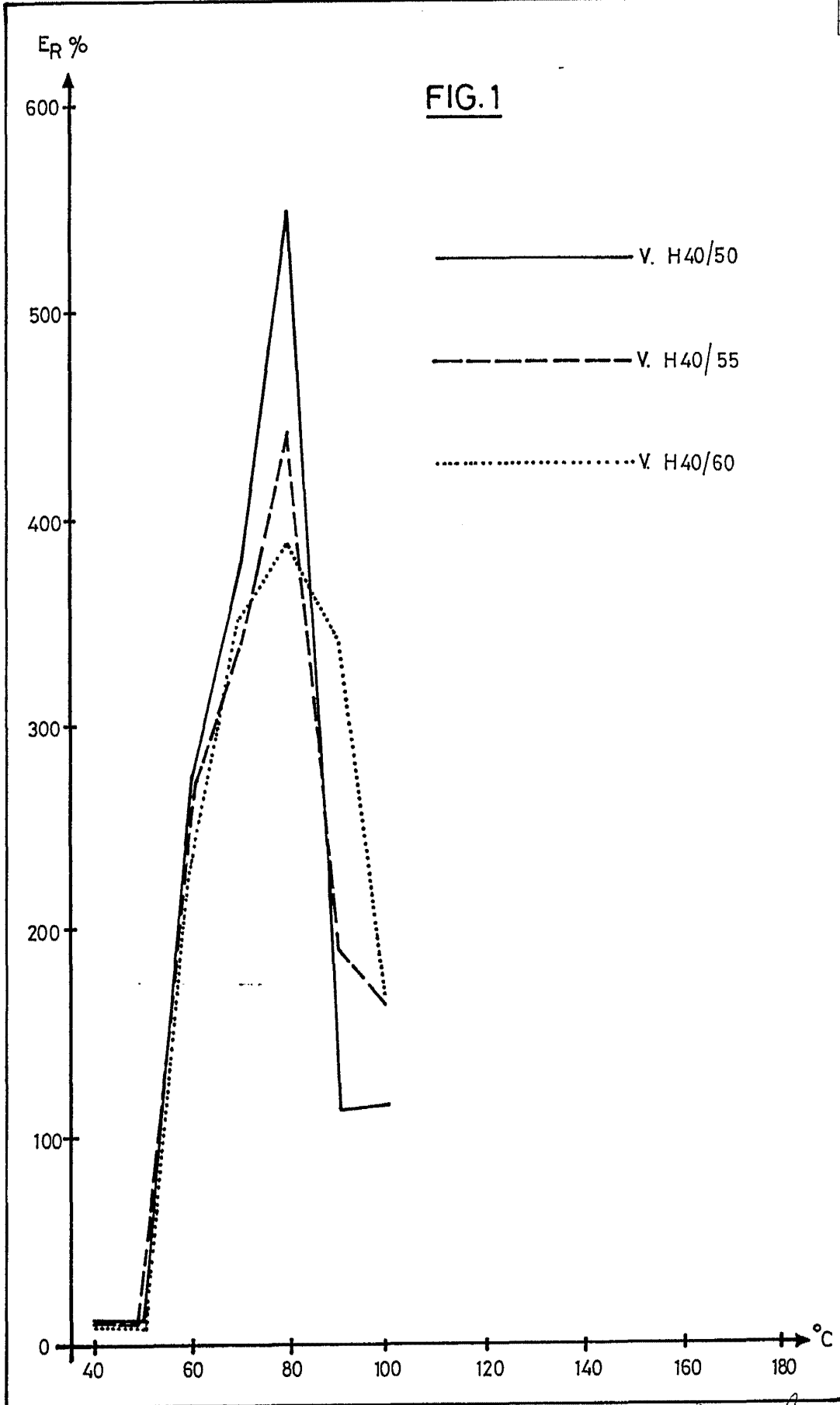
26 MAR. 1976

P.A.

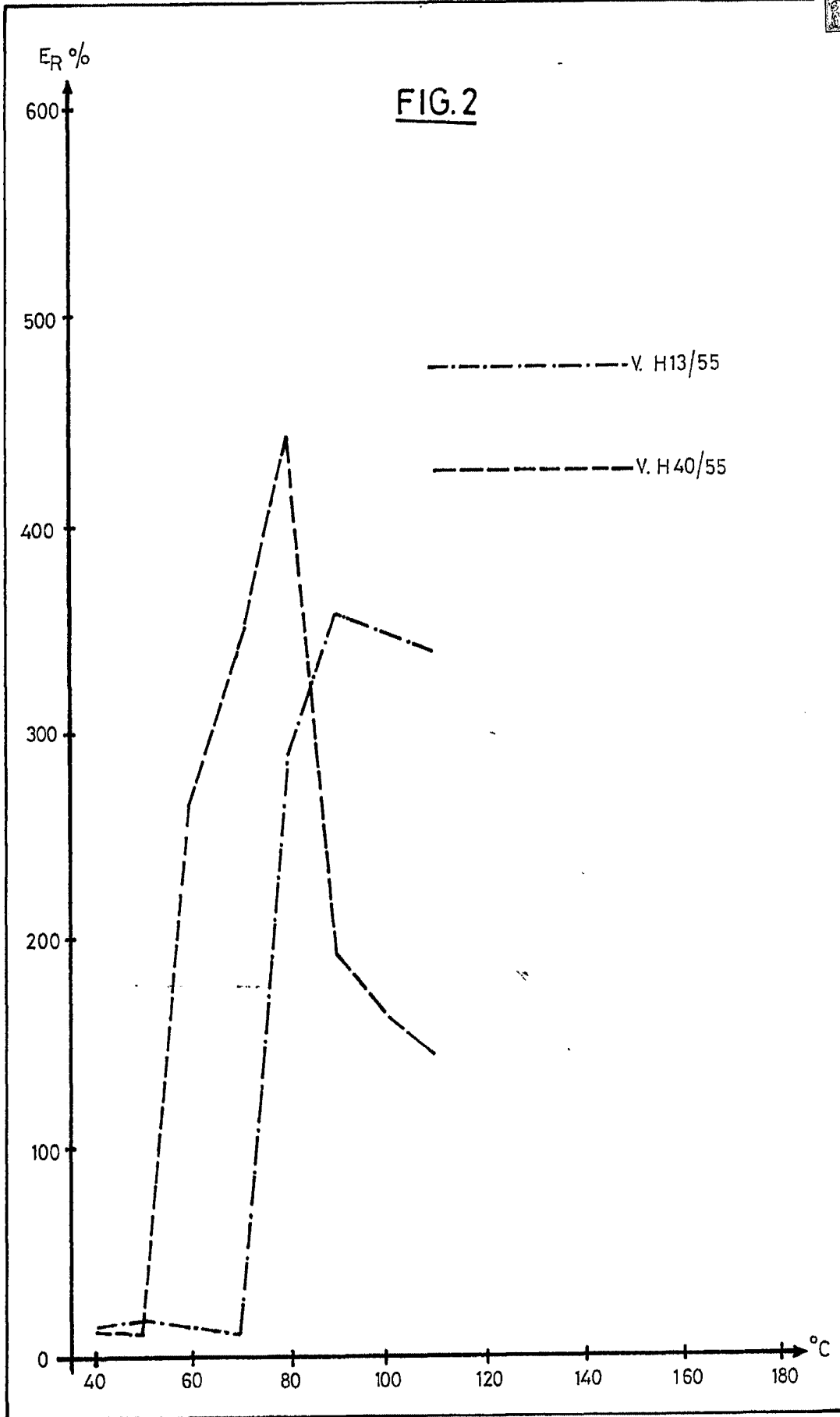
Alberto de ...

Por/En ...

25



Alberte  
Kocher



Alberto de ...  
Per ...